30.11.2022.

ERAF projekts Nr.1.1.1.1/19/A/089
"Bērza miza kā vērtīga, atjaunojama izejviela bez-formaldehīda skaidu plātņu un suberīnskābju poliolu iegūšanai poliuretānu izstrādei"

Projektā laika posmā **no 01.09.2022. līdz 30.11.2022.** partneri (LVKĶI un SIA Polylabs) strādāja pie 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 3.1., 3.2., 3.3., 3.4, 4.1., 4.2., 5.1., 5.2., 6.1. un 7. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

2.1. Depolimerizācijas un izdalīšanas parametru optimizācija

Tika pabeigta suberīnskābju optimizācija, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi. Priekšmēģinājumos izvēlēts etanols kā depolimerizācijas šķīdinātājs. Tika veiktas 16 depolimerizācijas pie dažādiem parametriem (NaOH un KOH, sārma koncentrācija, depolimerizācijas temperatūra, paskābināšanas pH un ilgums). Veikta liela daļa raksturojošās analīzes (epoksi un skābes grupas, hidroksilskaitlis, pārziepošanas skaitlis, kopējo fenolu saturs, molekulmasa, GC/MS). Rezultātā atrasti apstākļi, lai iegūtu divu veidu suberīnskābes: 1) ar visaugstāko skābes skaitli, ko tālāk pētīt 3.1. DP; 2) ar visaugstāko epoksi grupu saturu, ko tālāk pētīt 3.2. DP. Iegūtie dati tika izmantoti tehnoloģijas prototipa aprakstam, ar ko tika pabeigta šī aktivitāte. Rezultātā tika izstrādāts tehnoloģijas prototips angļu valodā "Depolymerization of suberinic acids from extracted birch outer bark", kas iesniegts vidusposma atskaites izvērtēšanā. Līdz ar to 2.1. DP ir noslēgusies.

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliolu sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Turpinās aktivitāte, kur rezultāti 2.1. un 2.3. DP parāda, ka, mainot depolimerizācijas un žāvēšanas apstākļus, ir iespējams frakcionēt suberīnskābes. GC/MS un GPC parādīja, ka šīs izmaiņas saistāmas ar brīviem monomēriem un hidroksiskābju īpatsvaru. Rezultātus salīdzina ar iegūtajiem datiem no 3.1. un 3.2. DP, lai izprastu frakcionēto suberīnskābju īpašību ietekmi uz poliolu īpašībām. Pēc rezultātiem 2.1. DP tika veikta atsevišķu frakciju iegūšana 30 L reaktorā, mainot depolimerizācijas apstākļus: 1) ar paaugstinātu skābes skaitli; 2) ar paaugstinātu epoksi grupu saturu. Tāpat turpinās suberīnskābju modificēšana ar talleļļu. Ja rezultāti būs pozitīvi, tad varēs pievērsties pilotlīmeņa suberīnskābju iegūšanai un modificēšanai 100 L reaktorā 2.4. DP.

2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana

Turpinās aktivitāte, lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas suberīnskābēm, kas iegūtas 2.2. un 2.1. DP. Iegūto suberīnskābju identifikācijai un raksturošanai tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes. Suberīnskābēm tika noteikts skābes un hidroksilskaitlis, pārziepošanas vērtība, epoksi grupu saturs, TPC saturs un šķīdība DMSO, kā arī veiktas suberīnskābju identifikācijas un sastāva analīzes, izmantojot 2 metodes uz GC/MS, kā arī SEC-RID analīzes, lai pārbaudītu mazmolekulārās frakcijas saturu paraugos.

Suberīnskābju paraugiem veica arī FTIR, TGA un DSC analīzes, lai pārbaudītu to termiskās īpašības un funkcionālo grupu izmaiņas pēc žāvēšanas.

2.4. Pilotlīmeņa depolimerizācija un suberīnskābju frakcionēšana

Notiek aktivitātes plānošana un materiālu sagāde aktivitātes veikšanai, kā arī literatūras izpēte. Šobrīd notiek mēroga palielināšana – pēc eksperimentiem kolbas līmenī, esam izmēģinājuši suberīnskābju depolimerizāciju 4 L stikla reaktorā un pēc tam arī 30 L reaktorā, lai salāgotu produktu un starpproduktu sagatavošanu, apstrādi un analīžu rezultātus. Ir zināmi optimālie apstākļi pēc 2.1. DP un sagatavotas ķimikālijas lielākam mērogam. Tādēļ nākamajā etapā tiks veikta pilotlīmeņa deolimerizācija 100 L reaktorā, lai izstrādātu divus suberīnskābju produkta prototipus: 1) ar augstu skābes skaitli; 2) ar augstu epoksi grupu saturu, lai varētu veikt modifikāciju un izstrādāt optimālos poliolu un putupoliuretāna iegūšanas apstākļus.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Šajā posmā tika strādāts ar suberīnskābju frakciju, kam ir visaugstākais karboksilgrupu saturs no 2.2. DP. No iepriekšējiem darba etapiem tika secināts, ka produktu skābes skaitlis un viskozitāte vēl arvien ir paaugstināti. Lai atrisinātu šo parametru nepilnības suberīnskābju frakcija, kas paredzēta karboksilgrupu funkcionalizēšanai, tika papildus modificēta ar tallu eļļa. Tallu eļļa tika izmantota dažādās proporcijās, to pievienojot attiecīgai suberīnskābju frakcijai. Sintēzes laikā suberīnskābju frakcija un tallu eļļa tika papildus modificēta ar 3-vērtīgo spirtu – trimetilolpropānu. Tika sintezēti polioli ar dažādām tallu eļļas un suberīnskābju frakcijas attiecībām, izmantojot masas daļas. Iegūtie polioli analizēti 3.3. DP. Rezultātā tika iegūti polioli ar zemu skābes skaitli, zemu viskozitāti, kā arī atbilstošu hidroksilskaitļa vērtību, kas ir piemērota, lai poliolus izmantota poliuretāna putuplasta iegūšanai Tālākos darbos tiks ņemta suberīnskābju frakcija ar visaugstāko karboksilgrupu saturu, un papildus tam tiks pievienota tallu eļļa dažādās masas attiecībās. Šo maisījumu tālāk izmantos esterifikācijas sintēzē, izmantojot trietanolamīnu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošs katalizators un tā koncentrācija, temperatūra, sintēzes laiks.

3.2. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot oksirāna gredzena ķīmisko apstrādi

Tika strādāts ar suberīnskābju frakcijām, kuras uzrāda paaugstinātu epoksīda gredzena funkcionālo grupu saturu no 2.2. DP. Lai palielinātu epoksīda gredzenu funkcionālo grupu daudzumu vēl vairāk, suberīnskābju frakcijām tika pievienota epoksidēta tallu eļļa. Epoksidēta tallu eļļa tika pievienota dažādās masas attiecībās pret suberīnskābju frakcijām, un tālāk šis maisījums tika modificēts ar trimetilolpropānu. Iegūtie polioli tika analizēti 3.3. DP. Iegūtajiem polioliem tika konstatēta atbilstoša hidroksilskaitļa vērtība, skābes skaitļa vērtība un viskozitāte. Iegūtie rezultāti norāda, ka modificētie polioli no suberīnskābju frakcijām un epoksidētas tallu eļļas var būt pietiekoši efektīvi poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā. Šo maisījumu izmantos dažādās masas attiecības un modificēs to ar trietanolamīnu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošs katalizators un tā koncentrācija, temperatūra, sintēzes laiks.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

Suberīnskābju frakcijas, kas atbilstoši 3.1. un 3.2. DP tika modificētas ar tallu eļļu un epoksidētu tallu eļļu, tika izmantotas poliolu sintēzei. 3.1. un 3.2. DP. Iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot hidroksilskaitli (220 - 255 mg KOH/g), skābes skaitli (< 5 mg KOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ($4{,}2\cdot10^2$ – $7{,}00\cdot10^5$ mPa·s). Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot FTIR spektroskopiju. Poliolu ķīmiskos procesus sintēzes laikā uzraudzīja, izmantojot 2. DP izstrādātās titrimetriskās metodes.

3.4. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola sintēzes parametru optimizācija

Balstoties uz 3.1. un 3.2. DP, biobāzētie polioli tika sintezēti, variējot dažādas masas daļas starp suberīnskābju frakcijām un izmantoto tallu eļļu vai epoksidētu tallu eļļu. Izmantojot dažādus katalizatorus, tika pielāgotas sintēžu temperatūras un reakcijas norises laiki. Tiek izmantoti dažādi katalizatori, piemēram, cinka acetāts, kālija hidroksīds utt. Reakcijas laiks ir robežās no 2 līdz 4 stundām. Reakcijas temperatūras tiek variētas no 160 līdz 200°C grādiem.

4.1. Pilotlīmeņa poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot karboksilgrupu esterifikāciju

Šajā pārskata periodā tika sākta 4.1. DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.1. un 3.4. DP sadaļas ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 100 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Suberīnskābju esterificēšanas rezultātā ar DEG, TMP, TEOA un DEOA iegūs četrus poliolus. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs, joda skaitlis, epoksigrupu saturs, viskozitāte un blīvums, tiks mērīti un salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzes rezultātiem. Turklāt, lai nodrošinātu, ka nav notikušas nevēlamas oligomerizācijas reakcijas, tiks noteikta poliolu vidējā molekulmasa un funkcionalitāte. Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzēs iegūtajiem rezultātiem. Ja nepieciešams, sintēzes parametri tiks pielāgoti, sadarbojoties starp LVKĶI un SIA PolyLabs pētniekiem, lai iegūtu vēlamās poliola īpašības.

4.2. Pilotlīmeņa poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju

Šajā pārskata periodā tika sākta 4.2 DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.2. un 3.4. DP ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 100 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju ar EG, DEG un BD, tiks iegūti trīs dažādi polioli. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs, joda skaitlis, epoksigrupu saturs, viskozitāte un blīvums, tiks mērīti un salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzes rezultātiem. Turklāt, lai nodrošinātu, ka nav notikušas nevēlamas oligomerizācijas reakcijas, tiks noteikta poliolu vidējā molekulmasa un funkcionalitāte.Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzēs iegūtajiem rezultātiem. Ja nepieciešams, sintēzes parametri tiks koriģēti sadarbībā starp LVKĶI un SIA PolyLabs pētniekiem, lai iegūtu vēlamās poliola īpašības.

5.1. Cieto PU putuplastu sastāva izstrāde

Turpinās PU putuplastu sistēmu izstrāde, balstoties uz 3.1 un 3.2 DP iegūtiem biobāzētiem polioliem un to īpašībām. Tiek veikti padziļināti pētījumi un dažādas modifikācijas, lai optimizētu poliuretāna putuplasta sistēmas, no kurām iegūs cieto PU putuplastu ar labām īpašībām. Zemākas funkcionalitātes poliolus, kas izstrādāti 3.1. D.P., izmantos kā bāzes poliolu komponentē A. Augstākas funkcionalitātes polioli, kas izstrādāti 3.2. D.P., tiks izmantoti kā šķērssaistošais reaģents komponentē A, lai sasniegtu lielāku izstrādātās PU polimēra matricas šķērssaistīšanās blīvumu, kas nepieciešams, lai iegūtu augstas kvalitātes cieto PU putuplasta materiālu. Komerciāli pieejamie izocionāti tiks izmantoti kā komponente B.

5.2. Cieto PU putuplastu, kas balstīti uz suberīnskābēm bāzētiem polioliem, raksturojums

Turpinās aktivitāte, kur visperspektīvākās receptūras, kas iegūtas 5.1. D.P., tiks izmantotas, lai radītu lielāka izmēra paraugus vispārējai cietā PU putuplastu īpašību testēšanai. Jauniegūtajiem cietā PU putuplastu materiāliem ir zema dimensiju stabilitāte un novērojami sarukumi. Ir nepieciešama PU putuplasta sistēmas papildus optimizācija un modifikācija, lai uzlabotu PU putuplasta īpašības.
Tiks noteikts siltumvadītspējas koeficients, spiedes stiprība, Junga modulis, ūdens absorbcija un ūdens tvaika caurlaidība. Turklāt, tiks pārbaudīta cietā PU putuplastu termiskā stabilitāte, ko analizēs, izmantojot augstas izšķirtspējas TGA inertā atmosfērā un oksidatīvā atmosfērā.

Stiklošanās temperatūru noteiks, izmantojot DSC un dinamiskās mehāniskās analīzes metodes. Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar cieto PU putuplastu, kas izstrādāts no naftas ķīmijas izejvielām. Ir sagatavotas specifikācijas un pasūtīti nepieciešamie reaģenti un materiāli aktivitātes realizācijai.

6.1. LCA novērtējums par suberīnskābes poliolu sintēzi pilotreaktora mērogā

Turpinās darbs pie suberīnskābes polioliem, kas sintezēti 3 D.P. dzīves cikla analīzes novērtējuma. Suberīnskābes polioliem, kas sintezēti ar daudzfunkcionālajiem spirtiem, trimetilolpropānu un 1,4 butāndiolu, veikta dzīves cikla inventarizācija. Dzīves cikla inventarizācijas dati ir apkopoti 1. tabulā.

1. Tabula

Dzīves cikla inventarizācijas dati suberīnskābes biopoliolu sintēzes procesam, FV – 1 kg poliola

Nosaukums	**Mērvienība**	**Suberīnskābes poliols**		**Papildus informācija**
		SP/TMP	**SP/BD**	
		Vērtība		
Ievadplūsma				
Suberīnskābes frakcija	kg	0,71	0,83	Modelēts
Trimetilolpropānu CAS# 77-99-6	kg	0,34	-	Ecoinvent v3.8
1,4 butāndiols CAS# 110-63-4		-	0,24	Ecoinvent v3.8
Katalizators KOH CAS# 1310-58-3	kg	0,010	0,020	Ecoinvent v3.8
Inerta gāze	kg	0,020	0,020	Ecoinvent v3.8
Elektrība	kWh	0,80	0,68	Zems spriegums, LV energoresursu struktūra
Izvadplūsma				
Poliols	kg	1,00	1,00	
Kondensāts	g	0,01	0,02	Nenozīmīgs

Turpinās darbs arī pie šo suberīnskābes poliolu sintēzes procesa modelēšanas un dzīves cikla ietekmes novērtējuma.

7.1. Publikāciju izstrāde iesniegšanai Web of Science vai SCOPUS datubāzēs.

Turpinās aktivitāte, un šajā pārskata periodā pēc atbildēšanas recenzentiem tika publicētas divas publikācijas, kas iepriekšējos periodos tika iesniegtas žurnālos un konferenču izdevumos, kas indeksēti Web of Science vai SCOPUS datubāzēs (Materials Science Forum – Q4):

1. D. Godina, R. Makars, A. Abolins, A. Paze, M. Kirpluks, J. Rizikovs. Suberinic Acid Isolation From Birch Outer Bark and their Characterization. Materials Science Forum, MSF 2022, 1071, pp. 166–173 - https://www.scientific.net/MSF.1071.166

2. R. Makars, J. Rizikovs, and A. Paze. Study of Catalysts for Suberinic Acid-Based Adhesive Polymerization. Materials Science Forum, MSF 2022, 1071, pp. 182–188 - https://www.scientific.net/MSF.1071.182

7.2.Publikāciju izstrāde un iesniegšana resursos ar augstu citēšanas indeksu.

Šajā pārskata periodā netika iesniegts neviens raksts saistībā ar šo projektu.

7.3. Dalība konferencēs

Aktivitāte turpinās, un tās ietvaros:

1) Apmeklēta starptautiskā zinātniskā konference "Baltic Polymer Symposium 2022", kas norisinājās 21.-23.09.2022. Tallinā, Igaunijā. Dalība ar mutisko referātu D. Godina, R. Makars, A. Abolins, A. Paze, M. Kirpluks, J. Rizikovs. "Suberinic acid isolation and their potential as a feedstock for bio-polyol synthesis", kur apkopoti rezultāti no 2.-3. DP.

2) Pieteikta dalība starptautiskai konferencei EUBCE 2023 "The 31st European Biomass Conference & Exhibition", kas norisināsies klātienē 2023. gada 5.-8. jūnijā, Itālijā, Boloņā. Ir iesniegts abstrakts ar nosaukumu "Suberinic acids as adhesive in wood bio-based composites and polymer constituents", kurā apkopoti rezultāti no 1.-5. DP.