31.05.2022.

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 01.03.2022. līdz 31.05.2022.** partneri strādāja pie 2.1., 2.2., 2.3., 2.4., 3.1., 3.2., 3.3., 6.1. un 7. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

2.1. Depolimerizācijas un izdalīšanas parametru optimizācija

Lai varētu optimizēt suberīnskābju īpašības poliolu ražošanai, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi, bija jāsamazina mainīgo lielumu skaits. Priekšmēģinājumos izvēlēts etanols kā depolimerizācijas šķīdinātājs, jo iegūtajām suberīnskābēm bija visaugstākais iznākums, sausnes saturs, epoksi-grupu saturs, skābes skaitļa un pārziepošanas skaitļa vērtība un šķīdība DMSO. Aktivitātē 3.1. suberīnskābes uzrādīja atbilstošas īpašības tālākai pārstrādei, taču 3.2. aktivitātē suberīnskābēm nepieciešams augstāks epoksigrupu saturs, lai pārbaudītu to atbilstību uzstādītajiem mērķiem. Tādēļ pēc rezultātiem 2.D.P. un 3.D.P. ar uzsvaru uz epoksigrupu saturu izvēlēti galējie parametri pilno faktoru eksperimentiem – sārms (NaOH un KOH), sārma koncentrācija, depolimerizācijas temperatūra un ilgums. Ir uzsākta pilno faktoru eksperimentu sērija.

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliolu sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Rezultāti 2.1. un 2.3. D.P. parādīja, 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. Tādēļ tika veikti papildus suberīnskābju frakcionēšanas eksperimenti pie paaugstināta pH un izmēģināta tanīnu izgulsnēšanas metodika, mērogojot no kolbas uz stikla reaktora līmeni, lai sagatavotu izejmateriālu analīzēm un poliolu iegūšanai. Pēc GC/MS un GPC analīzēm 2.3. sadaļā secināts, ka arī lielākā mērogā frakcionētajām suberīnskābēm mazmolekulārās frakcijas saturs ir tādā pašā līmenī. Rezultāti 3.D.P. rāda, ka suberīnskābēm, kas attīrītas no tanīniem, ir uzlabojumi iegūtās viskozitātes ziņā. Tādēļ, izvēloties piemērotākos apstākļus turpmākiem pētījumiem, tiks optimizēta šo suberīnskābju iegūšanas metodika, izmantojot PFE, kā arī turpmāk paredzēta suberīnskābju modifikācija, izmantojot tallu eļļu.

2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana

Lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas, 2.2. un 2.1. D.P. iegūto suberīnskābju identifikāciju un raksturošanu, tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes, kā arī izstrādātās oriģinālās metodes. Suberīnskābēm tika noteikts skābes un OH skaitlis, 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 4L stikla reaktorā un pēc tam arī 30L reaktorā, lai salāgotu produktu un starpproduktu sagatavošanu, apstrādi un analīžu rezultātus. Kad būs zināmi optimālie apstākļi pēc 2.1. aktivitātes un sagatavotas ķimikālijas lielākam mērogam, pievērsīsimies pilotlīmeņa procesiem.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Iepriekšējos periodos tika veiktas poliolu sintēzes no dažādām suberīnskābju frakcijām, izmantojot dietilēnglikolu, dietanolamīnu un trietanolamīnu kā daudzvērtīgo spirtu izejvielas karboksilgrupu funkcionalizēšanai. Šie polioli tika sintezēti, izmantojot dažādas molārās attiecības, ir izmēģināti dažādi katalizatori, kā arī variēts sintēžu laiks. Šajā etapā tika veikta suberīnskābju frakciju (depolimerizētas etanola vidē un apstrādātas ar $FeCl_3$ tanīnu izgulsnēšana) funkcionalizēšana, izmantojot karboksilgrupu esterifikācijas reakciju ar trimetilolpropānu (TMP), pie dažādām suberīnskābju un TMP attiecībām. Mērķis bija iegūt poliolu, kas būtu piemērots poliuretāna putuplastu materiālu iegūšanai. Iegūtie polioli tika analizēti 3.3. aktivitātē. Iegūtie rezultāti norāda, ka suberīnskābju polioliem ir potenciāls poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā, taču šo produktu skābes skaitlis un viskozitāte ir paaugstināta. Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu, kas depolimerizēta etanola vidē, veiks ar 1,4-butāndiolu, variējot molārās attiecības, katalizatorus un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt poliolus, kuru viskozitāte, funkcionalitāte, skābes skaitlis un hidroksilskaitlis ir piemērots, lai iegūtu poliuretāna materiālu.

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

Suberīnskābju frakcijas iepriekš tika funkcionalizētas ar dietilēnglikolu, 1,4-butāndiolu un dietanolamīnu. Iegūtajiem polioliem tika konstatēta augsta viskozitāte, tāpēc tie papildus tika modificēti arī ar propilēnkarbonātu. Šajā etapā tika strādāts pie suberīnskābju frakcijas, kas depolimerizēta etanola vidē, kā arī apstrādāta ar $FeCl_3$ tanīnu izgulsnēšanai. Šajā frakcijā tika konstatēts neliels daudzums epoksīda gredzena funkcionālo grupu. Šo oksirāna gredzenu atvēršana tika veikta ar trietanolamīnu (TEOA) un, lai samazinātu iegūtā poliola viskozitāti, produkts bija jāmodificē ar propilēnkarbonātu katalizatora klātbūtnē tiešās oksialkilēšanas reakcijā. Reakcijas tika veiktas dažādās attiecībās, pie dažādām temperatūrām, kā arī tika variēts sintēzes laiks. Iegūtie polioli analizēti 3.3. aktivitātē. Iegūtie rezultāti norāda, ka suberīnskābju polioliem var būt potenciāls poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā. Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu, kas depolimerizēta etanola vidē, veiks ar trimetilolpropānu (TMP), variējot molārās attiecības un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt poliolus, kuru viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis būs piemēroti, lai iegūtu poliuretāna materiālu.

3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze

Suberīnskābju frakcijas, kas iegūtas etanola vidē, kā arī apstrādāta ar $FeCl_3$ dažādu savienojumu izgulsnēšanai, tika izmantotas poliolu sintēzei. 3.1. un 3.2. DP. Iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot OH skaitli (300 – 540 mgKOH/g), pārziepošanas skaitli (10 – 50 mgKOH/g), skābes skaitli (< 5 – 35 mgKOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ($3.9*10^4$ – $4,67*10^6$). Poliolu vidējo molekulmasu, molekulmasas sadalījumu, kā arī funkcionalitāti apstiprināja ar gēla caurspiešanas hromatogrāfiju (GPC). Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot Furjē transformācijas infrasarkano (FTIR) spektroskopiju. Poliolu ķīmiskās struktūras izmaiņas sintēzes laikā tika uzraudzītas, izmantojot FTIR spektroskopiju

un ar 2. DP izstrādātām titrimetriskām metodēm. Plānots tad tālāk veikt SEC-RID, FTIR un DSC analīzes visiem iegūtajiem polioliem. Ar labāko atlasīto suberīnskābju poliolu plānots iegūt poliuretāna putas.

6.1. LCA novērtējums par suberīnskābes poliolu sintēzi pilotreaktora mērogā

Turpinās darbs pie dzīves cikla novērtējuma suberīnskābes poliolu sintēzei pilotreaktora mērogā. Ir definēta funkcionālā vienība, sistēmas robežas tika izvēlētas no šūpuļa līdz vārtiem (angļu val. *cradle to gate*), kas ietver izejmateriālu ieguvi un pārstrādi, ka arī ražošanu. Suberīnskābes poliolu gadījumā sistēmas robežas ietver izejmateriālu ieguvi, ķīmiskās transformācijas un poliolu sintēzi. Turpinās darbs pie dzīves cikla inventarizācijas veikšanas, kas kvalitatīvi un kvantitatīvi raksturo ieejošās un izejošās materiālu un enerģiju plūsmas visos ražošanas posmos. Dzīves cikla inventarizācija ir vislaikietilpīgākā un darbietilpīgākā dzīves cikla novērtējuma daļa.

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

Šajā pārskata periodā, balstoties uz 2.D.P. iegūtajiem rezultātiem tika sagatavotas divas publikācijas iesniegšanai žurnālos un konferenču izdevumos, kas indeksēti Web of Science vai SCOPUS datubāzēs (Key Engineering Materials – Q4):

1. Suberinic acid isolation from birch outer bark and their characterization

2. Study of Catalysts for Suberinic Acid-Based Adhesive Polymerization

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

Balstoties uz 2.D.P. iegūtajiem rezultātiem, tika iesniegta publikācija žurnālā ar augstu citēšanas indeksu Polymers (IF 4.329 – Q1) Special Issue "Eco-Friendly Wood Composites: Design, Characterization and Applications".

“Utilization of Suberinic Acids Containing Residue as an Adhesive for Particle Boards”

7.3. Dalība konferencēs

Ņemta dalība sekojošās konferencēs:

International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products "BTechPro2022" (Rīgā, Latvijā no 27. līdz 29. aprīlim) ar diviem mutiskiem ziņojumiem:

- SUBERINIC ACIDS – FROM ISOLATION TO FEEDSTOCK FOR BIO-POLYOL SYNTHESIS, D. Godina, R. Makars, A. Abolins, A. Paze, M. Kirpluks, J. Rizikovs.
- STUDY OF CATALYSTS FOR SUBERINIC ACID-BASED ADHESIVE POLYMERIZATION, R. Makars, J. Rizikovs, A. Paze.

Plānota dalība konferencēs:

EPF European Polymer Congress 2022 (Prāgā, Čehijā no 26. jūnija līdz 1. jūlijam) ar stenda ziņojumu: SUBERINIC ACID MODIFICATION AND FURTHER USE IN BIO-POLYOL SYNTHESIS, Daniela Godina, R. Makars, J. Rizhikovs, A. Paze, A. Abolins, M. Kirpluks.