



No atjaunojamām izejvielām iegūtas un nanokristālisko celulozi modificētas kriogēnās izolācijas izstrāde / Development of Biobased Cryogenic Insulation Modified with Nanocrystalline Cellulose

Projekts Nr. 1.1.1.5/ERANET/18/03

Uzsaukums, aktivitāte:
ERA-NET Cofund M-ERA.Net 2

Projekta progressa pārskats par periodu 01.09.2018.-28.02.2019.

Projekta mērķis: Bio4Cryo projekta galvenais mērķis ir izstrādāt daudzslāņu, cietā putupoliuretāna kriogēnās izolācijas materiālu ar termoreflektīvo pārklājumu, kā izejvielas putuplasta izstrādei ir paredzēts izmantot ilgtspējīgus un atjaunojamus resursus no lauksaimniecības un koksnes ķīmiskās pārstrādes produktiem.

Šobrīd projektā tiek realizētas sekojošas aktivitātes:

0. Aktivitāte: Projekta vadība un koordinācija

- 0.1. Projekta koordinācija un iekšējās komunikācijas nodrošināšana
- 0.2. Darba paku koordinācija, mājaslapas izveidošana, virtuālās projekta darba vides izveide izvēlētajā koplietošanas programmā
- 0.3. Projekta ieviešanas progressa pārskatu sagatavošana

1. Aktivitāte: Polioliu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

- 1.1. Piedalīties biopoliolu sintēzē no atjaunojamām izejvielām ar dažādu funkcionalitāti
- 1.2. Piedalīties sintezēto biopoliolu īpašību noteikšanā un ķīmiskās struktūras raksturošanā
- 1.3. Vispiemērotākā polioliu sintēzes metodes mērogošana pilotreaktorā (*up-scaling*)

2. Aktivitāte: Nanocelulozes sintēze un raksturojums

- 2.1. Sintezēt nanocelulozi kā izejvielu izmantojot dažādus kokapstrādes atkritumus - zāģskaidas, skaidas, šķeldu utt.
- 2.2. Iegūtas nanocelulozes īpašību raksturojums
- 2.3. Nanocelulozes sintēzes procesa mērogošana (*up-scaling*). Sintezēt nanocelulozes ūdens dispersiju lielākā daudzumā, lai to izmantotu nanocelulozes/PU nanokompozītu izstrādnei

Projekta vadība un koordinācija

Projektam Bio4Cryo ir izstrādāta mājaslapa www.bio4cryo.com, kur publicēta svarīgākā informācija par Bio4Cryo projekta mērķiem, plānotajām aktivitātēm mērķu sasniegšanai, kā arī projekta partneriem.

Nanocelulozes sintēze un raksturojums

Nanocelulozes sintēzei tika izmantoti kokapstrādes atlikumi. Sākotnēji kā izejviela tika izvēlēti koka putekļi, kas rodas kā atkritumprodukts ražojot zirgu pakaišus. Zirgu pakaišiem ir svarīgs skaidu izmērs, tāpēc ir nepieciešams skaidas atputekļos. Rezultātā tiek iegūti dažādu frakciju koka atlikumi - pulveris un skaidas, kam šobrīd nav ekonomiskas vērtības, bet tā ir potenciāla atjaunojama izejviela, ko ir iespējams valorizēt.

Lai uzsāktu nanocelulozes iegūšanu no šī izejmateriāla, nepieciešams noteikt koksnes ķīmisko komponentu saturu (sk. 1. tabulu)

1. tabula

Dižskābarža koksnes ķīmisko komponentu saturs

Dižskābardis	Celuloze, %	Lignīns, %	Pelni, %	Etanola-acetona ekstrakts, %
Kürschner, Melčerová, 1965 *	49,1	23,8	0,3	0,8
Fengel et al. 1979 *	44,5	22,2	-	-
Paraugs 1, pulveris*	≈	≈	≈	↑↑
Paraugs 2, skaidas**	≈	≈	≈	↑

*Eiropas dižskābardis **Dižskābardis ↑ - ekstraktvielu daudzums

Literatūrā pieejamie dati reprezentē aptuveno parauga ķīmisko sastāvu. Dati avotos ir atšķirīgi, tāpēc nepieciešama precizēšana. To svarīgi veikt celulozes gadījumā, jo atšķirība (~5%) var radīt kļūdas tālākos aprēķinos. Ekstraktvielu sastāvs mainās atkarībā no izmantotā šķīdinātāja, un šie dati ir salīdzināmi tikai pēc konkrētā šķīdinātāja. Izvēlētais ekstraktvielu noteikšanas metodēs kā šķīdinātājs izmantots acetons. Pirmie eksperimentu rezultāti liecina, ka iegūtās vērtības ir līdzīgas ar literatūrā aprakstīto, tomēr ir nepieciešams veikt eksperimentiem papildus atkārtojumus, lai tiek būtu salīdzināmi.

Ir uzsākts iegūtās nanocelulozes paraugu īpašību testēšana un raksturošana. Nanocelulozes raksturošanai izvēlētas sekojošas metodes: Mikroskopija, Gaismas mikroskopija (LM), Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), Atomspēku mikroskopija (AFM), Furjē Transmisijas Infrasarkanā spektroskopija (FTIR), Rentgendifraktometrija (XRD). Tiek izmantotas arī paraugu iznīcinošas metodes termisko īpašību raksturošanai - Termogravimetrija (TGA), Diferencējošā skenējošā kalorimetrija (DSC).

Poliolu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

Ir uzsākts darbs pie poliolu iegūšanas no atjaunojamo izejvielu resursiem. Lai atvieglotu analizējamo datu interpretāciju par bio oglekļa avotu poliolu iegūšanai no atjaunojamajiem resursiem, sākuma pētījumiem kā modeļviela tika izvēlēta oleīnskābe, kas ir tallu eļļas viena no divām galvenajām sastāvdaļām. Pētījuma tālākajos posmos polioli tiks iegūti arī no tallu eļļas.

Projektā ir paredzēts iegūt cieta poliuretāna putuplastu kriogēnās izolācijas ražošanai. Dotais materiāls atšķiras no būvniecībā pielietotās cietā poliuretāna putuplasta izolācijas ar ķīmisko sastāvu un materiāla receptūru. Kriogēnās izolācijas poliuretāna polimēra matrica satur gan “cietos” (*hard*), gan “fleksiblos” (*soft*) segmentus. Dotos segmentus poliuretāna polimēra matricā ievada ar dažādas ķīmiskās struktūras polioliem. Projektā ir uzsākts darbs pie lineāru lielmolekulāru poliolu iegūšanas ar vidējo funkcionalitāti $f_n \sim 2$ no atjaunojamām izejvielām – tallu eļļas.

Sākotnējais sintēzes plāns paredzēja iegūt bio poliolu, ar dažādām molekulārajām struktūrvienībām atverot epoksidēta aliloleāta oksirāna grupas. Savukārt aliloleātu, atsaucoties uz zinātniskajā literatūrā pieejamo informāciju, ar augstiem reakcijas iznākumiem bija plānots iegūt no oleīnskābes un alilhlorīda. Diemžēl, vadoties pēc literatūrā aprakstītās sintēzes gaitas, kā arī dažādi modificējot iegūšanas metodiku (mainot reaģentu attiecību, sintēzes temperatūru un šķīdinātājus), aliloleāta sintēzē tika iegūts neapmierinoši mazs produkta iznākums (<30 %).

Lai paaugstinātu vēlamā produkta (alilestera) iznākumu un atvieglotu sintēzes gaitu, oleīnskābe tika konverģēta par oleīnskābes hlorigu, izmantojot tionilhlorigu, tādējādi oleīnskābi padarot par ievērojami reaģētspējīgāku prekursoru. Iegūtajam oleīnskābes hlorigam tika pievienots alilspirts, kā rezultātā ar augstiem reakcijas iznākumiem (>80 %) tika iegūts aliloleāts. Aliloleātam tika uzņemti FTIR spektri un noteikts joda skaitlis, lai apstiprinātu alilgrupas pievienošanu. Aliloleāts sekojoši tika epoksidēts ar *in-situ* ģenerētu peroksietilskābi. Šobrīd notiek epoksidētā aliloleāta analīžu datu apstrāde.

Iegūtā aliloleāta epoksidēta oksirāna grupas plānots atvērt ar metanolu un citiem nukleofīliem reģentiem, iegūstot poliola komponenti, kas tiks izmantota projekta citās aktivitātēs poliuretānu materiālu iegūšanai.

**Projekta koordinators īstenošanas vieta –
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts (LV KĶI),
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, koks@edi.lv).**

**Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši, 01.09.2018.-31.08.2021.
Projekta koordinators zinātniskais vadītājs: Dr.sc.ing. Uģis Cābulis (cabulis@edi.lv).**

Pārskats sagatavots: 28.02.2019.