



I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

## Ar nano/mikro celulozi pildīti poliuretāna/poliizociānurāta siltumizolācijas materiāli

Eiropas Reģionālās attīstības fonda projekts (Nr. 1.1.1.1/16/A/031)  
Darbības programma „Pētniecība, tehnoloģiju attīstība un inovācijas”  
Aktivitāte 1.1.1.1. „Praktiskas ievirzes pētījumi, 1. kārtā”

### Projekta progress pārskats par periodu 01.04.2018.-30.06.2018.

#### Šobrīd projektā tiek realizētas sekojošas aktivitātes:

1. Nanocelulozes sintēze un raksturojums.
  - 1.1. Nanocelulozes sintēze ar sērskābi skābajā hidrolīzē
  - 1.2. Nanocelulozes sintēze, oksidējot koksnes biomasu ar amonija persulfātu
  - 1.3. Nanocelulozes raksturošana
2. Biopoliolu sintēze.
  - 2.1. Tallu eļļas raksturošana un epoksidācija
  - 2.2. Tallu eļļas epoksidācijas optimizācija
  - 2.3. Biopoliolu sintēze no epoksidētas tallu eļļas
  - 2.4. Tallu eļļas poliolu sintēzes optimizācija
  - 2.5. Cieto PU/PIR putuplastu iegūšanas priekšmēģinājumi
3. Cieto PU/PIR putuplasta un nanocelulozes kompozītu iegūšana un raksturošana
  - 3.1. Nanocelulozes disperģēšana poliolos
  - 3.2. Cietā PU/PIR putuplasta izstrāde ( $40-60 \text{ kg/m}^3$ )
  - 3.3. Cieto PU/PIR putuplastu izstrāde ( $150-250 \text{ kg/m}^3$ )
  - 3.4. No biopolioliem iegūtu cieto PU/PIR putuplastu tirgus analīze
  - 3.5. No atjaunojamām izejvielām iegūtu cieto PU/PIR putuplastu nanokompozītu LCA analīze

#### Nanocelulozes sintēze un raksturojums.

Tika veikta no bērza balinātas Kraft celulozes sintezētas nanocelulozes raksturošana un salīdzināšana. Ar skābās hidrolīzes metodi tika iegūti celulozes nanokristāli (CNC), bet, izmantojot amonija persulfāta oksidēšanu kombinācijā ar mehānisko apstrādi augstapgriezienu bīdes maisītājā un ultrasonificēšanu, tika iegūta nanofibrilēta celuloze (CNF). Nanoceluloze tika raksturota, izmantojot gaismas mikroskopiju, atomspēku mikroskopiju (AFM), rentgendifraktometriju (XRD), Zeta Nanosizer izmēru un Zeta potenciāla noteikšanai, infrasarkanā spektroskopija (FTIR).

CNC tika identificēta kā adatveida objekti AFM attēlos ar vidējo diametru  $16,6 \pm 4,8 \text{ nm}$  un garumu  $530 \pm 190 \text{ nm}$ , kristāliskuma indekss 88,7%, Zeta potenciāls  $-24,4 \pm 2,3 \text{ mV}$ , FTIR spektri uzrādīja neizmainītai celulozei līdzvērtīgu rezultātu.

CNF tika identificēta kā nanofibrillas ar diametru intervālā 20-300 nm, objektu garums AFM nebija nosakāms. Kristāliskuma indekss 74,3%, Zeta potenciāls  $-26,9 \pm 1,8$  mV. FTIR spektros tika konstatēts skaidrs pīķis pie  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , kas norāda uz karboksilgrupu klātbūtni. Šis fakts liecina par –OH grupas karboksilēšanu pie C6 celulozes atoma.

Gan CNC, gan CNF uzrādīja augstāku kristāliskuma indeksu (sākotnējā materiāla kristāliskuma indekss bija 69,6%), kas liecina par amorfo celulozes apgabalu destrukciju gan skābās hidrolīzes, gan amonija persulfāta oksidēšanas reakcijās. CNF gadījumā kristāliskuma tika paaugstināts tikai nedaudz, lai sekojošās mehāniskās un ultraskaņas apstrādes laikā iegūtu nanofibrillas ar paaugstinātu kristāliskumu.

### Biopoliolu sintēze.

No epoksidētās tallu eļļas ir iegūti četri dažādi polioli, izmantojot oksirāna gredzenu atvēršanas reakciju ar dažādiem daudzfunkcionāliem spirtiem (dietanolamīns, trietanolamīns, trimetilolpropāns un dietilēnglikols). Iegūtajiem polioliem piemīt augsta funkcionalitāte pie salīdzinoši zemas molekulmasas ( $f_n=3.6-7.7$ ;  $M_n = 640-849 \text{ g/mol}$ ), kas ļauj tos izmantot par pamatu cietā poliuretāna (PU) putuplasta siltumizolācijas materiāla sistēmām. Iegūto poliolu raksturīpašību apkopojums ir attēlots 1. tabulā

1. tabula

Iegūto poliolu raksturīpašību apkopojums

Poliols	OH skaitlis, mgKOH/g	Skābes skaitlis, mgKOH/g	Oksirāna skaitlis, mol/100g	Mitrums, %	Viskozitāte, mPa·s	$M_n$ , g/mol	$M_w$ , g/mol	$P_d$	$f_n$
ETO/DEA	459,8	3,1	N/A	$0,128 \pm 0,005$	106 037	640	797	1,25	5,2
ETO/TEA	509,1	2,5	N/A	$0,331 \pm 0,003$	7 540	849	1307	1,54	7,7
ETO/TMP	377,2	6,2	0,004	$0,071 \pm 0,001$	76 736	617	938	1,52	4,1
ETO/DEG	249,6	7,0	0,005	$0,035 \pm 0,006$	1096	805	1197	1,49	3,6

### Cieto PU/PIR putuplasta un nanocelulozes kompozītu iegūšana un raksturošana

Ir uzsākts darbs pie cietā PU putuplasta sistēmu izstrādāšanas no projekta ietvaros izstrādātajiem polioliem. Sākotnējām pārbaudēm ir izstrādātas PU putuplasta sistēmas ar izocināta indeksu 150, kas ir tipiski šāda tipa materiāliem. Izstrādātajām PU putuplasta sistēmām ir noteikti tehnoloģiskie parametri ( $\tau_{\text{starta}} = 10-17 \text{ s}$ ;  $\tau_{\text{gēla}} = 26-30 \text{ s}$ ;  $\tau_{\text{lipīguma}} = 33-36 \text{ s}$ ), šķietamais blīvums ( $\rho=28.0-36.3 \text{ kg/m}^3$ ), kā arī slēgto poru saturs (SPS = 84-95 %). Izstrādātās sistēmas būs par pamatu turpmākajām aktivitātēm 3. un 4. darba paketē.

Ir uzsākts darba cikls pie cietā PU putuplasta izstrādāšanas ar dažādiem izocināta indeksiem par pamatu izmantojot poliolu, kas iegūts no epoksidētās tallu eļļas oksirāna gredzenu atvēršanas reakcijā ar trimetilolpropānu (ETO/TMP). Iegūto sistēmu tehnoloģiskie parametri un šķietamais blīvums un slēgto poru saturs ir aprakstīti 2. tabulā. Sistēmās tika izmantots dažāds ETO/TMP poliola saturs. Iegūtajiem PU putuplastiem tiks noteiktas termiskās stabilitātes īpašības, kā arī tie tiks salīdzināti ar references materiālu, kas iegūts no naftas ķīmijas polioliem

ETO/TMP PU putuplastu sistēmu tehnoloģiskie parametri, šķietamais blīvums un slēgto poru saturs

Cietā PU putuplasta sistēma	ETO/TMP v1					ETO/TMP v2.				
	110	150	200	300	400	110	150	200	300	400
Izocianāta indekss	110	150	200	300	400	110	150	200	300	400
$\tau_{\text{starta}}$ , s	20	20	18-20	20	27	20	20	18-20	30	27
$\tau_{\text{gēla}}$ , s	42	37	42	75	105	42	37	42	95	105
$\tau_{\text{lipīguma}}$ , s	58	50	53	120-130	210	58	50	53	120-130	210
Šķietamais PU putuplasta blīvums, kg/m <sup>3</sup>	45.6	31.6	33.9	35.6	37.2	45.4	33.3	35.8	34.7	38.3
Slēgto poru saturs, %	97	93	96	96	96	97	93	96	96	96
Cietā PU putuplasta sistēma	ETO/TMP v3					References materiāls				
	110	150	200	300	400	110	150	200	300	400
Izocianāta indekss	110	150	200	300	400	110	150	200	300	400
$\tau_{\text{starta}}$ , s	14	13	12	13	15	13	10	8	8	12
$\tau_{\text{gēla}}$ , s	31	27	29	43	53	76	45	45	55	85
$\tau_{\text{lipīguma}}$ , s	37	33	37	73	108	120	75	75	90	165
Šķietamais PU putuplasta blīvums, kg/m <sup>3</sup>	39.1	28.4	29.4	29.2	30.8	29.2	23.8	24.4	29.8	28.8
Slēgto poru saturs, %	97	97	95	96	96	95	96	98	95	96

Projekta īstenošanas vieta –

Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūts (LV KĶI),

Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, [koks@edi.lv](mailto:koks@edi.lv)).

Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši.

Projekta zinātniskais vadītājs: Dr.Sc.Ing. Uģis Cābulis ([cabulis@edi.lv](mailto:cabulis@edi.lv)).

Projekts uzsākts: 02.01.2017.

Pārskats sagatavots: 29.06.2018.