28.02.2022.

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 01.12.2021. līdz 28.02.2022.** partneri strādāja pie 1.2., 2.1., 2.2., 2.3., 3.1., 3.2., 3.3., 6. un 7. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

1.2. Kokskaidu presēšanas tehnoloģijas izstrāde no lignocelulozes frakcijas

Realizējot pilnu faktoru eksperimentu plānošanas metodi, tika izvēlēti optimālie parametri biokompozītu presēšanas tehnoloģiskajam procesam (temperatūra - 248°C, spiediens – 3,5 MPa un ilgums 6,55 min) un labākais saistvielas sastāvs – 20%. Izpētīta procesa parametru ietekme uz iegūto skaidu plātņu fizikālajām un mehāniskajām īpašībām. Secināts, ka iegūtās plātnes atbilst EN 312 P2 standartam, kas paredzēts lietošanai iekštelpās, ar labām mitrumizturības īpašībām, kas atbilst EN 312 P3. Rezultātā tika izstrādāti kokskaidu plātņu produkta prototipi "Ekoloģiska skaidu plātne" 7 mm un 15 mm biezumā, kā arī attiecīgi šādu plātņu iegūšanai izstrādāts presēšanas tehnoloģijas "Kokskaidu presēšanas tehnoloģijas izstrāde no suberīnskābju lignocelulozes frakcijas" prototips. Līdz ar to aktivitāte 1.2 un 1.DP ir noslēgusies.

2.1. Depolimerizācijas un izdalīšanas parametru optimizācija

Lai varētu veikt suberīnskābju īpašību optimizāciju, piemērojot tās poliolu ražošanai, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi, bija jāsamazina mainīgo lielumu skaits. Iepriekš tika 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. Taču 3.D.P. rezultāti parādīja, ka iepriekš izvēlētās eksperimentu robežas bija pārāk šauras un polioli raksturojas ar paaugstinātu viskozitāti. Savukārt 2.2. D.P. ietvaros tika veikta papildus suberīnskābju modificēšanu un frakcionēšanas mērogošana no kolbas uz stikla reaktoru, izmēģinot augstākus pH un tanīnu izgulsnēšanu, lai izvēlētos galīgos parametrus pilno faktoru eksperimentiem. Pēc šo parametru pārbaudes 3.D.P. tiks eksperimentēts ar depolimerizācijas iegūšanas apstākļiem (sārma koncentrācija un depolimerizācijas temperatūra).

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. 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 optimizētas šo suberīnskābju iegūšanas metodika, paralēli mēģinot pielāgot arī suberīnskābes, kas iegūtas pēc standarta metodikas.

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 izstrādātas oriģinālas metodes, lai noteiktu pārziepošanas un hidroksilskaitļa vērtību, izmantojot potenciometriskās tritrēšanas metodi. Pamatojoties uz iepriekšējiem rezultātiem, tālākais mērķis bija modificēt suberīnskābju izolēšanas procesu, atdalot tanīnus no reakcijas maisījuma, lai iegūtu mazāku oligomērās frakciju daudzumu. Tanīnu atdalīšanai tika izmantotas divas metodes. Šīm modificētajām suberīnskābēm tika noteikts skābes un OH skaitlis, pārziepošanas vērtība, izmantojot potenciometrisko titrēšanu, kā arī veiktas SEC-RID analīzes, lai pārbaudītu, vai ir konstatējams oligomērās frakcijas samazinājums, ja iegūst lielākā mērogā. Tālāk modificētās suberīnskābes tika izmantotas poliolu sintēzē 3.D.P.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Tika veikta suberīnskābju frakciju, kas depolimerizēta etanola vidē kā arī apstrādāta ar $FeCl_3$ dažādu savienojumu izgulsnēšanai, funkcionalizēšanai izmantoja karboksilgrupu esterifikācijas reakciju ar trietanolamīnu (TEOA), pie dažādām suberīnskābju un TEOA attiecībām, ar mērķi iegūt poliolu, kas būtu piemērots poliuretāna putuplastu materiālu iegūšanai. Iegūtie polioli tika analizēti ar iepriekš izstrādātajām titrēšanas metodēm, galvenokārt izmantojot potenciometrisko titrēšanu. 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 trimetilolpropānu (TMP), variējot molārās attiecības, katalizatorus un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt poliolus, kura viskozitāte, funkcionalitāte, molekulārā masa un hidroksilskaitlis ir piemērots, lai iegūtu poliuretāna materiālu.

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

Suberīnskābju frakcijā, kas depolimerizēta etanola vidē kā arī apstrādāta ar $FeCl_3$ dažādu savienojumu izgulsnēšanai, tika konstatētas neliels daudzums epoksīda gredzena funkcionālo grupu. Oksirāna gredzenu atvēršana tika veikta ar dietanolamīnu (DEOA) un, lai samazinātu iegūtā poliola viskozitāti, tas tālāk tika modificēts ar propilēnkarbonātu, katalizatora klātbūtnē, tiešās oksialkilēšanas reakcijā. Reakcijas tika veiktas dažādās attiecībās, pie dažādām temperatūrām, kā arī tika variēts sintēzes laiks. Iegūtie polioli tika analizēti ar iepriekš izstrādātājām titrēšanas metodēm, galvenokārt izmantojot potenciometrisko titrēšanu. Iegūtie rezultāti norāda, ka suberīnskābju polioliem ir potenciāls poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā.

Tālāku šo suberīnskābju frakciju ķīmisko modificēšanu, kas depolimerizēta etanola vidē, veiks ar trietanolamīnu (TEOA), variējot molārās attiecības un sintēzes norises laiku ar mērķi iegūt poliolus, kura 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 (370 – 490 mgKOH/g), pārziepošanas skaitli (45 – 100 mgKOH/g), skābes skaitli (< 5 – 30 mgKOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1

($5*10^3$ – $5{,}76*10^6$). 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

Ir iesākusies 6.D.P., kur tiks veikts ilgtspējības novērtējums izstrādātajiem suberīnskābes polioliem, izmantojot LCA metodi. Mērķis ir novērtēt izstrādāto suberīnskābju poliolu un procesu ietekmi uz vidi, ievērojot ISO standartus 14040 un 14044 un ILCD rokasgrāmatu "International Reference Life Cycle Data System". Iesākts inventarizācijas posms materiālu, enerģijas un ūdens patēriņa datu apkopošanai no 2. un 3. D.P.

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

Šajā pārskata periodā netika sagatavotas publikācijas iesniegšanai žurnālos un konferenču izdevumos, kas indeksēti Web of Science vai SCOPUS datubāzēs.

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

2021. gada 15. decembrī tika apstiprināta publikācija "Suberinic acids as a potential feedstock for polyolsynthesis: separation and characterization" žurnālā ar augstu citēšanas indeksu Polymers (IF 4.329) Special Issue "Advanced Cellular Polymers" - https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4380/pdf.

7.3. Dalība konferencēs

Tika pieteikta dalība sekojošās konferencēs:

1) International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products "BTechPro2022" (Rīgā, Latvijā no 27. līdz 29. aprīlim) ar mutisko ziņojumu:
- 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.

2) 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.