



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

Projektu līdzfinansē REACT-EU finansējums pandēmijas krīzes seku mazināšanai

31.05.2023.

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 01.03.2023. līdz 31.05.2023.** partneri (LVKĶI un SIA Polylabs) strādāja pie 2.2., 2.3., 2.4., 3.1., 3.2., 3.3., 3.4, 4.1., 4.2., 5.1., 5.2., 6.1., 7.1. un 7.2. aktivitātēm. Paveikti šādi darbi:

2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliolu sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu

Turpinās aktivitāte, kur rezultāti no 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, diskābju un hidroksiskābju īpatsvaru. Rezultātus salīdzina ar iegūtajiem datiem no 3.1. un 3.2. DP, lai izprastu frakcionēto suberīnskābju īpašību ietekmi uz poliolu īpašībām. Lai noskaidrotu patieso suberīnskābju sastāvu, tika veikta suberīnskābju frakcionēšana, izmantojot dažādas polaritātes šķīdinātājus. Tāpat turpinās suberīnskābju modificēšana ar tallu eļļu. Aktivitātē iegūtie rezultāti intensīvi tiek apkopoti publikācijās un prezentēti konferencēs.

2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana

Turpinās aktivitāte, lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas suberīnskābēm, kas iegūtas 2.2. DP, izmantojot frakcionēšanu un modificējot ar taleļļu. Iegūto suberīnskābju identifikācijai un raksturošanai tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes. Suberīnskābēm tika noteikts iznākums, sausnes saturs, 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 GPC 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. Aktivitātē iegūtie rezultāti intensīvi tiek apkopoti publikācijās un prezentēti konferencēs.

3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Šajā posmā strādāja ar suberīnskābju frakciju ar visaugstāko karboksilgrupu saturu, kas iegūta 2.2. DP ietvaros. Sintezēja poliolus, ņemot dažādās masas attiecībās tallu eļļu un suberīnskābju frakciju. Suberīnskābju un tallu eļļas maisījums, dažādās masas daļu attiecībās reaģēja ar 1,4-butāndiolu. Iegūtos poliolus analizēja 3.3. DP ietvaros. Rezultātā ieguva poliolus ar nepietiekoši zemu skābes skaitļa vērtību, taču zemāku viskozitāti, kā arī hidroksilskaitļa vērtību, kas varētu būt atbilstoša, lai šos poliolus varētu izmantot poliuretāna putuplasta iegūšanai. Relatīvi augstā skābes skaitļa dēļ, šis divvērtīgais spirts nav līdz galam piemērots

cietā PU putuplasta izstrādei. Tālākos darbos tiks ņemta suberīnskābju frakcija ar visaugstāko karboksilgrupu saturu, kurai papildus pievienos tallu eļļa dažādās masas attiecībās. Šo maisījumu tālāk esterificēs, izmantojot trīsvērtīgo spirtu – trimetilolpropānu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošu katalizatoru un tā koncentrāciju, temperatūru, sintēzes laiku un optimālāko attiecību starp suberīnskābju frakciju un tallu eļļu.

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

Šajā pārskata periodā strādāja ar suberīnskābju frakciju, kas uzrāda paaugstinātu epoksīda gredzenu funkcionālo grupu saturu no 2.2. DP. Lai palielinātu epoksīda gredzenu funkcionālo grupu daudzumu vēl vairāk, suberīnskābju frakcijai pievienoja epoksidētu tallu eļļu. Epoksidētu tallu eļļu pievienoja dažādās masas attiecībās pret suberīnskābju frakciju, un tālāk šo maisījums modificēja ar 1,4-butāndiolu. Iegūtos poliolus analizēja 3.3. DP ietvaros. Iegūtajiem polioliem konstatēja atbilstošu hidroksilskaitļa vērtību, taču vēl arvien skābes skaitlis un viskozitāte ir paaugstināti, kas apgrūtinās cieta PU putuplastu izstrādi. Iegūtie rezultāti norāda, ka, sintezējot poliolus no 1,4-butāndiola, izmantojot suberīnskābju frakciju un epoksidētu tallu eļļu, šī reakcija tomēr nav pietiekoši efektīva, lai produkts būtu piemērots poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanai. Tālākos pētījumos suberīnskābju un tallu eļļas maisījumu izmantos dažādās masas attiecības un modificēs to ar trīsvērtīgo spirtu - trimetilolpropānu, vienlaikus noskaidrojot optimālākos apstākļus sintēzes norises procesam, t.i., atbilstošu katalizatoru un tā koncentrācija, temperatūru, sintēzes laiku un optimālāko attiecību starp suberīnskābju frakciju un tallu eļļu.

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 (305 - 415 mg KOH/g), skābes skaitli (> 15 mg KOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ($3,03 \cdot 10^5 - 5,03 \cdot 10^5$ mPa·s). Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot FTIR spektroskopiju. Poliolu ķīmiskos procesus sintēzes laikā uzraudzīja, izmantojot 2. DP izstrādātās titrimetriskās metodes. Iegūtos rezultātus izmantos publikāciju un nodevumu rakstīšanai.

3.4. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola sintēzes parametru optimizācija

Balstoties uz 3.1. un 3.2. DP, biobāzētos poliolus sintezēja, variējot dažādas masas daļas starp suberīnskābju frakcijām un izmantoto tallu eļļu vai epoksidētu tallu eļļu. Variēja molārās attiecības starp daudzfunkcionālo spirtu un funkcionālām grupām, kas piedalās reakcijā. Izmantoja dažādus katalizatorus, piemēram, tetrafluoroborskābe, kālija hidroksīds u.c. Reakcijas laiks ir robežās no 4 līdz 6 stundām. Reakcijas temperatūras tiek variētas no 120 līdz 150 °C grādiem.

4.1. Pilotlīmeņa poliola sintēzes metodes izstrāde, izmantojot karboksilgrupu esterifikāciju

Šajā pārskata periodā tika turpināta 4.1. DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.1. un 3.4. DP sadaļas ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 50 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Suberīnskābju esterificēšanas reakcijā ar DEG, TMP, TEOA un DEOA produktu iegūšana bija apgrūtināta, lielās viskozitātes dēļ. Optimizējot biobāzētu poliolu iegūšanu, pievienoja tallu eļļu, lai samazinātu poliolu viskozitāti. Turpināja darbu pie poliolu sintēzes no suberīnskābju maisījuma un tallu eļļas dažādās masas attiecībās, trīsvērtīga spirta klātbūtnē. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs un viskozitāte tiks mērīti un salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzes rezultātiem. 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 turpināta 4.2 DP, kurā izmantoja rezultātus, kas iegūti iepriekšējos pārskata periodos 3.2. un 3.4. DP ietvaros, lai realizētu poliola sintēzi 50 L periodiskas darbības pilotreaktorā. Izmantojot oksirāna gredzena atvēršanās reakciju ar divvērtīgiem spirtiem, produktu iegūšana bija apgrūtināta, lielās viskozitātes un augstā skābes skaitļa dēļ. Lai optimizētu biobāzētu poliolu iegūšanu, reakcijā pievienoja epoksidētu tallu eļļu, un izmantoja trīsvērtīgo spirtu. Tiks turpināts darbs pie poliolu sintēzes no suberīnskābju maisījuma un epoksidētas tallu eļļas dažādās masas attiecībās, trīsvērtīga spirta klātbūtnē. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs, epoksigrupu saturs un viskozitāte 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

Tika veikti priekšmēģinājumi/skrīnings tālākai PU putuplastu izstrādei – uzputoti PU putuplasti no suberīnskābju polioliem, kas modificēti ar tallu eļļu vai epoksidētu tallu eļļu dažādās masas attiecībās. Ieteiktas piemērotākās attiecības, un multifaktoriālajam virsmas modelim izvēlēti 2 polioli cieto PU putuplastu iegūšanai (viens sintezēts ar TEOA, otrs ar TMP). Iesākti eksperimenti modeļa izveidei, kurā tiek variēta poliolu attiecība, katalizatora, uzputošanās reaģentu (Opteon 1100 un ūdens) daudzumi.

Salīdzināšanai izveidots multifaktoriālais virsmas modelis cietajam PU putuplastam no komerciāli pieejamiem, no naftas produktiem iegūtiem, Lupranol polioliem – uzputoti un notestēti visi paraugi (ar tādu pašu argumentu variāciju kā suberīnpolioliem). Viena modeļa izveidei tika izgatavoti aptuveni 80 PU putuplastu paraugi.

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

Multifaktoriālā virsmas modeļa izveidei raksturoti iegūto PU putuplastu paraugu blīvums, slēgto poru daudzums, sarukumi un uzputošanas parametri (mērīti ar FOAMAT iekārtu), kā arī atjaunojamo izejvielu saturs galaproduktā.

6.1. LCA novērtējums par suberīnskābes poliolu sintēzi pilotreaktora mērogā

Turpinās darbs arī pie suberīnskābes poliolu sintēzes procesa modelēšanas un dzīves cikla ietekmes novērtējuma, identificējot lielākos vides piesārņojuma avotus.

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

Aktivitāte turpinās un šajā pārskata periodā saistībā ar šo projektu tika sagatavoti sekojoši konferenču raksti dalībai EUBCE 2023 konferencei, kas norisināsies 5.06.-09.06.2023. Šie raksti vēlāk tik indeksēti SCOPUS datubāzē:

- 1) Janis Rizikovs, Aigars Paze, Daniela Godina, Raimonds Makars, Guntis Sosins, Arnis Abolins “Suberinic acids as adhesive in wood bio-based composites and polymer constituents”

- 2) Raimonds Makars, Janis Rizikovs, Aigars Paze, Daniela Godina, Rudolfs Berzins “Birch outer bark characterisation after extraction and its potential for obtaining suberin fatty acids”
- 3) Aiga Ivdre, A. Abolins, N. Volkovs, R. Makars, L. Vevere, A. Paze, D. Godina, J. Rizikovs “Synthesis and characterization of bio-polyols synthesized from various treated depolymerized suberin for rigid polyurethane foams”

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

Turpinās aktivitāte, un šajā pārskata periodā tiek apkopoti rezultāti vismaz diviem rakstiem ar augstu citēšanas indeksu. Viens raksts top par 2.aktivitātes rezultātiem saistībā ar optimālo apstākļu noskaidrošanu suberīnskābju iegūšanai. Otrs raksts top par 3., 4. un 5. aktivitātes rezultātiem par cieto putu poliuretānu iegūšanu no suberīnskābēm.

7.3. Dalība konferencēs

Aktivitāte turpinās, un šajā pārskata periodā 31.05.-02.06.2023. no projekta tika ņemta dalība konferencē “The 19th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries - RRB 2023” ar vienu mutisko un trīs stenda referātiem:

- 1) “Potential of birch outer bark suberin fatty acids for replacement of synthetic polymer constituents” – mutiskā prezentācija
- 2) “Rigid polyurethane foams from suberinic acid-based polyols” – stenda referāts
- 3) “Evaluation of characteristics of synthesized suberinic acid-based bio-polyols and their suitability for rigid polyurethane foam development” – stenda referāts
- 4) “Suberin fatty acid characterisation depending on birch outer bark suberin depolymerisation conditions” – stenda referāts