



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

31.08.2022.

**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 01.06.2022. līdz 31.08.2022.** partneri (LVKĶI un SIA Polylabs) 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**

Tika pabeigta suberīnskābju optimizācija, izmantojot pilno faktoru eksperimentālās plānošanas metodi. Priekšmēģinājumos izvēlēts etanols kā depolimerizācijas šķīdinātājs. Tika veiktas 16 depolimerizācijas pie dažādiem parametriem (NaOH un KOH, sārma koncentrācija, depolimerizācijas temperatūra, paskābināšanas pH un ilgums). Veiktas liela daļa raksturojošās analīzes (epoksi un skābes grupas, hidroksilskaitlis, pāzīepošanas skaitlis, TPC, molekulasmasa, GC/MS). Rezultātā atrasti apstākļi, lai iegūtu divu veidu suberīnskābes: 1) ar visaugstāko skābes skaitli, ko tālāk pētīt aktivitātē 3.1.; 2) ar visaugstāko epoksi grupu saturu, ko tālāk pētīt 3.2. D.P. Iegūtie dati tiks izmantoti tehnoloģijas prototipa aprakstam, kas tiks pabeigts līdz 30.09.2022.

**2.2. Suberīnskābju pielāgošana poliolu sintēzei, izmantojot modifikāciju un frakcionēšanu**

Turpinās aktivitāte, kur rezultāti 2.1. un 2.3. D.P. parāda, 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. Rezultātus salīdzina ar iegūtajiem datiem no 3.1. un 3.2. D.P., lai izprastu frakcionēto suberīnskābju īpašību ietekmi uz poliolu īpašībām. Pēc rezultātiem 2.1. D.P. tiks veikta atsevišķu frakciju iegūšana, mainot depolimerizācijas apstākļus: 1) ar paaugstinātu skābes skaitli; 2) ar paaugstinātu epoksi grupu saturu. Iepriekšējie suberīnskābju frakcionēšanas eksperimenti ar tanīnu izgulsnēšanas metodiku 3. D.P. parādīja, ka tas vērā ņemamus uzlabojumus nedod, tādēļ izvēloties piemērotākos apstākļus turpmākiem pētījumiem, tiks optimizēta šo suberīnskābju iegūšanas metodika un veikta suberīnskābju modifikācija, izmantojot tallu eļļu.

**2.3. Suberīnskābju identifikācija un raksturošana**

Turpinās aktivitāte, lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas suberīnskābēm, kas iegūtas 2.2. un 2.1. D.P. Iegūto suberīnskābju identifikācijai un raksturošanai tika izmantotas iepriekš izvēlētās analīzes metodes. Suberīnskābēm tika noteikts skābes un OH skaitlis, pāzīepošanas 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. D.P. un sagatavotas ķīmikālijas lielākam mērogam, pievērsīsimies pilotlīmeņa procesiem 50L reaktorā, lai izstrādātu divus suberīnskābju produkta prototipus: 1) ar augstu skābes skaitli; 2) ar augstu epoksi grupu saturu.

### 3.1. Poliola sintēzes metodes izstrāde, veicot karboksilgrupu ķīmisko apstrādi

Turpinās aktivitāte - iepriekšējos periodos tika veiktas biopoliolu sintēzes no dažādām suberīnskābju frakcijām, izmantojot dietilēnglikolu (DEG), dietanolamīnu, (DEOA) trietanolamīnu (TEOA), trimetilolpropānu (TMP) un 1,4-butāndiolu (BD) kā daudzvērtīgo spirtu izejvielas karboksilgrupu funkcionalizēšanai. Šie biopolioli tika sintezēti, variējot molārās attiecības starp izejvielu un izmantoto spirtu, izmantoti dažādi katalizatori, tika pielāgotas sintēžu temperatūras un arī reakcijas norises laiks. Šajā etapā biopolioli tika sintezēti no suberīnskābju frakcijām kuras tika apstrādātas ar  $FeCl_3$  tanīnu izgulsnēšanai 2.2. D.P., kā arī tika izmantota frakcija no kuras tanīni netika izgulsnēti. Iegūtie biopolioli tika analizēti 3.3. D.P. Iegūtajiem suberīnskābju biopolioliem ir poliuretāna putuplasta iegūšanai atbilstošs hidroksilskaitlis, taču šo produktu skābes skaitlis un viskozitāte ir paaugstināta. Pēc apkopotajiem datiem tika secināts, ka izmantojot trīsvērtīgos spirtus un kā katalizatoru izmantojot KOH, ir iespējams iegūtu produktu ar zemāku skābes un relatīvi zemāku viskozitāti. Sintēzes ar divvērtīgajiem spirtiem veicina suberīnskābju frakcijas kopolimerizēšanos augstās temperatūrās, kā arī šo produktu skābes skaitļa vērtības pārsvarā ir paaugstinātas un to izmantošana cieto PU materiālu iegūšanā var nebūt tik efektīva. Lai arī, izmantojot  $FeCl_3$  kā reaģentu tanīnu izgulsnēšanai no suberīnskābju frakcijas, ir iespējams samazināt polimerizēšanos sintēzes norises laikā, šī modifikācija nav tik efektīva, lai tās pielietojums būtu pamatots, jo polioliem, kas iegūti bez tanīnu izgulsnēšanas, ir ļoti līdzīgi raksturlielumi.

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

Turpinās aktivitāte - iepriekšējos periodos tika veiktas biopoliolu sintēzes no dažādām suberīnskābju frakcijām izmantojot, dietilēnglikolu (DEG), 1,4-butāndiolu (BD) etilēnglikolu (EG), dietanolamīnu, (DEOA) trietanolamīnu (TEOA) un trimetilolpropānu (TMP) kā daudzvērtīgo spirtu izejvielas epoksīda grupas atvēršanai. Šajā etapā tika strādāts gan pie suberīnskābju frakcijas, kas apstrādāta ar  $FeCl_3$  tanīnu izgulsnēšanai, gan arī neapstrādātas suberīnskābju frakcijas, saglabājot tanīnus izejvielā. Abās iegūtajās frakcijās tika konstatēts neliels daudzums epoksīda gredzena funkcionālo grupu. Šie biopolioli tika sintezēti, ņemot dažādas molārās attiecības starp izejvielu un izmantoto spirtu, mainīti katalizatori, tika pielāgotas sintēžu temperatūras un arī reakcijas norises laiks. Iegūtie polioli analizēti 3.3. D.P. Iegūtajiem biopolioliem tika konstatēta ļoti augsta viskozitāte, kā arī augsts skābes skaitlis un pazemināta hidroksilskaitļa vērtība. Iegūtie rezultāti norāda, ka iegūtie biopolioli no dažādām suberīnskābju frakcijām var būt nepietiekoši efektīvi poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanā neatbilstošu ķīmisko raksturlielumu dēļ. Līdzīgi kā tas ir esterifikācijas reakcijā, izmantojot divvērtīgos spirtus, tie veicināja suberīnskābju frakcijas kopolimerizēšanos augstās temperatūrās. Izmantojot trīsvērtīgos spirtus izdevās iegūt biopoliolus ar nedaudz piemērotākām īpašībām cieto poliuretānu putuplastu iegūšanai, taču iegūto poliolu hidroksilskaitļa vērtības vēl joprojām bija pazeminātas, bet skābes skaitļa vērtības - paaugstinātas. Arī tanīnu izgulsnēšana ar  $FeCl_3$  nedod vērā ņemamus biopoliolu īpašību uzlabojumus, līdz ar to  $FeCl_3$  izmantošana turpmākās suberīnskābju frakciju sagatavošanā nav vajadzīga. Lai šos biopoliolus varētu efektīvāk izmantot poliuretāna putuplasta iegūšanai, jāiegūst suberīnskābes ar paaugstinātu epoksi grupu saturu, kas izstrādātas 2.1. D.P. Pēc šo suberīnskābju pārbaudes tiks lemts par tālākiem soļiem. Nepieciešamības gadījumā tos var

modificēt, izmantojot propilēnkarbonātu katalizatora klātbūtnē tiešās oksialkilēšanas reakcijā, lai iegūtu polioli, kura viskozitāte, hidroksilskaitlis un skābes skaitlis būtu piemēroti poliuretāna materiāla iegūšanai.

### **3.3. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola struktūras analīze**

Turpinās aktivitāte, lai noteiktu dažādu funkcionālo grupu satura izmaiņas polioliem, kas iegūti 3.2. un 3.1. D.P. Suberīnskābju frakcijas, kas apstrādātas gan ar  $\text{FeCl}_3$  tanīnu izgulsnēšanai, gan atstājot tanīnus izejvielā, tika izmantotas poliolu sintēzei. Iegūtie polioli tika raksturoti, nosakot OH skaitli (150 – 635 mg KOH/g), skābes skaitli (< 5 – 85 mg KOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ( $5,2 \cdot 10^3$  –  $7,29 \cdot 10^6$  mPa·s). Poliolu vidējo molekulasmasu, molekulasmasu sadalījumu, kā arī funkcionalitāti apstiprināja ar GPC. Poliolu ķīmisko saišu veidus noteica, izmantojot FTIR. Poliolu ķīmiskās struktūras izmaiņas sintēzes laikā tika analizētas, izmantojot 2. D.P. izstrādātās titrimetriskās metodes. 5.D.P. ir plānots iegūt poliuretāna putuplastu ar labākajiem suberīnskābju biopolioliem, kas iegūti 3.1. un 3.2. D.P. aktivitātē.

### **3.4. Uz suberīnskābēm bāzēta poliola sintēzes parametru optimizācija**

Aktivitāte tika uzsākta 2022. gada II ceturksnī un, balstoties uz 3.1., 3.2. un 3.3. D.P. rezultātiem, tika veikti priekšmēģinājumi optimizācijas parametru robežu un izmantojamo reaģentu noskaidrošanai. Biopolioli tika sintezēti, variējot molārās attiecības starp izejvielu un izmantoto spirtu, izmantojot dažādus katalizatorus, kā arī tika pielāgotas sintēžu temperatūras un reakcijas norises laiki. Molārās attiecības starp izejvielu un izmantojamo spirtu tika variētas robežās no 1:1 līdz 1:5 spirta pārkumā. Tiek izmantoti dažādi katalizatori, piemēram, sērskābes, cinka acetāts, kālija hidroksīds utt. Reakcijas laiks ir robežās no 3 līdz 6 stundām. Reakcijas temperatūras tiek variētas no 145 līdz 205 °C grādiem atkarībā no izmantotā daudzvērtīgā spirta. Kad tiks noskaidroti sākotnējie parametri un labākie reaģenti, tiks veikta poliolu sintēzes parametru optimizācija.

### **5.1. Cieto PU putuplastu sastāva izstrāde**

2022. gada III ceturksnī ir sākta pirmo poliuretāna putuplastu sistēmu izstrāde, balstoties uz 3.1., 3.2. un 3.3. D.P. iegūtajiem biopolioliem un to īpašībām. Ir veikti pirmie priekšmēģinājumi jauno, cieto poliuretānu putuplastu materiālu ieguvē, izmantojot dažādas suberīnskābju frakcijas, kā rezultātā tika iegūts poliuretāna putuplasta materiāls ar atbilstošām īpašībām tālākai sastāva izstrādei projekta turpinājumā. Cietie PU putuplasti tiks izstrādāti, izmantojot tikai uz suberīnskābēm bāzētos polioliem. Zemākas funkcionalitātes polioli, kas izstrādāti 3.1. D.P., izmantos kā bāzes poliolu komponentē A. Augstākas funkcionalitātes polioli, kas izstrādāti 3.2. D.P., tiks izmantoti kā šķērssaistošais reaģents komponentē A, lai sasniegtu lielāku izstrādātās PU polimēra matricas šķērssaistīšanās blīvumu, kas nepieciešams, lai iegūtu augstas kvalitātes cieto PU putuplasta materiālu. Komerciāli pieejamie izocionāti tiks izmantoti kā komponente B.

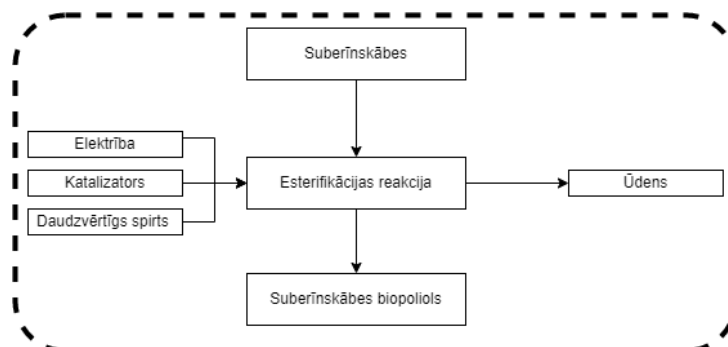
### **5.2. Cieto PU putuplastu, kas balstīti uz suberīnskābēm bāzētiem polioliem, raksturojums**

2022. gada III ceturksnī tika uzsākta aktivitāte, kur visperspektīvākās receptūras, kas iegūtas 5.1. D.P., tiks izmantotas, lai radītu lielāka izmēra paraugus vispārējai cieto PU putuplastu īpašību testēšanai. Tiks noteikts siltumvadītspējas koeficients, spiedes stiprība, Junga modulis, ūdens absorbcija un ūdens tvaika caurlaidība. Turklāt, tiks pārbaudīta cieto PU putuplastu termiskā stabilitāte, ko analizēs, izmantojot augstas izšķirtspējas TGA inertā atmosfērā un oksidatīvā atmosfērā. Stiklošanās temperatūru noteiks, izmantojot DSC un dinamiskās mehāniskās analīzes metodes. Iegūtie rezultāti tiks salīdzināti ar cieto PU putuplastu, kas

izstrādāts no naftas ķīmijas izejvielām. Ir sagatavotas specifikācijas un pasūtīti nepieciešamie reaģenti un materiāli aktivitātes realizācijai.

### 6.1. LCA novērtējums par suberīnskābes poliolu sintēzi pilotreaktora mērogā

Sistēmas robežas suberīnskābes poliolu sintēzei ir attēlotas 1. attēlā. Sistēmas robežas tika izvēlētas no šūpuļa līdz vārtiem (angļu val. *cradle to gate*).



1. att. Sistēmas robežas suberīnskābes poliolu sintēzei

Suberīnskābes polioliem, kas sintezēti 3 D.P. ir veikta ieejošo un izejošo plūsmu kvantitatīvs un kvalitatīvs plūsmu raksturojums. Piemēram, suberīnskābes un trietanolamīna poliola sintēzes inventarizācija ir atspoguļota 1. tabulā. Analogas inventarizācijas tabulas ir izveidotas visiem sintezētajiem polioliem.

1. tabula

Suberīnskābes biopoliolu sintēzes dzīves cikla inventarizācijas dati, FV – 1 kg poliola

Ievadplūsma	Mērvienība	Vērtība	Papildus informācija
Suberīnskābes frakcija	kg	0,72	Modelēts
TEOA CAS# 102-71-6	kg	0,34	Ecoinvent v3.8
Katalizators. KOH CAS# 1310-58-3	kg	0,010	Ecoinvent v3.8
Inerta gāze	kg	0,020	Ecoinvent v3.8
Elektrība	kWh	0,66	Zems spriegums, LV energoresursu struktūra
<b>Izvadplūsma</b>			
Poliols	kg	1,00	
Kondensāts	g	0,01	Nenožīmīgs

Turpmākajā posmā turpinās suberīnskābes poliolu sintēzes procesa modelēšana dzīves cikla analīzes programmatūrā. Modeļa izveidei un aprēķinu veikšanai tiks izmantota Pré Consultants izstrādātā programmatūra SimaPro un datubāze ecoinvent v3.8 (Cut-off sistēmas modelis). Tiks uzsākts darbs pie dzīves cikla ietekmes novērtējuma.

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

Turpinās aktivitāte un šajā pārskata periodā pēc pieņemšanas publicēšanai tika sniegtas atbildes recenzentiem divām publikācijām, kas iepriekšējā periodā tika iesniegtas 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

Nākamajā pārskata periodā minētie zinātniskie raksti tiks publicēti.

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

Turpinās aktivitāte un tās ietvaros šajā pārskata periodā pēc pieņemšanas publicēšanai tika sniegtas atbildes recenzentiem, kā rezultātā publikācija “Utilization of Suberinic Acids Containing Residue as an Adhesive for Particle Boards” tika akceptēta žurnālā ar augstu citēšanas indeksu Polymers (IF 4.329 – Q1) Special Issue "Eco-Friendly Wood Composites: Design, Characterization and Applications". Links uz publikāciju - <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/11/2304/pdf>

### **7.3. Dalība konferencēs**

Aktivitāte turpinās un tās ietvaros ņemta dalība konferencē 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.