



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

31.08.2023.

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 01.06.2023. līdz 31.08.2023.** 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, kuras rezultāti aprakstīti 3.1. un 3.2. DP. Aktivitātē iegūtie rezultāti tika prezentēti konferencēs un tiek apkopoti publikācijās. Tika apkopoti dati priekš 6.1. DP suberīnskābju LCA izvērtēšanai.

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, pārziņošanas 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 tika prezentēti konferencēs un tiek apkopoti publikācijās.

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, izmēģinot reakciju ar trimetilolpropānu. Iegūtos poliolus analizēja 3.3. DP ietvaros. Rezultātā ieguva poliolus ar pietiekoši zemu skābes skaitļa vērtību un viskozitāti, kā arī hidroksilskaitļa vērtību, kas varētu būt vispiemērotākie poliuretāna putuplasta iegūšanai. Iegūto poliolu skābes skaitlis bija relatīvi zems (<10 mg KOH/g), kas nozīmē, ka iegūtie polioli

ir piemēroti cieto poliuretānu putuplastu sistēmu izveidei. Tālāk tiks apkopoti rezultāti par visiem iegūtajiem polioliem no suberīnskābju frakcijas ar visaugstāko karboksilgrupu saturu, kā arī tiks apkopoti rezultāti par polioliem, kas iegūti no suberīnskābju maisījuma kurai papildus pievienota tallu eļļa dažādās masas attiecībās.

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 trimetilolpropānu. Iegūtos poliolus analizēja 3.3. DP ietvaros. Iegūtajiem polioliem konstatēja atbilstošu hidroksilskaitļa vērtību, kā arī relatīvi zemu skābes skaitļa vērtību (zem 10 mg KOH/g), kas nozīmē, ka iegūtie polioli ir piemēroti cieto PU putuplastu izstrādei. Iegūtie rezultāti norāda, ka, sintezējot poliolus ar trimetilolpropānu, izmantojot suberīnskābju frakciju un epoksidētu tallu eļļu, šī reakcija ir pietiekoši efektīva, lai produkts būtu piemērots poliuretāna putuplasta materiāla iegūšanai. Tālākos darbos tiks apkopoti rezultāti par visiem iegūtajiem polioliem no suberīnskābju frakcijas ar visaugstāko oksirāna grupu saturu, kā arī par polioliem, kas iegūti no suberīnskābju maisījuma ar visaugstāko oksirāna grupu saturu, kurai papildus pievienota epoksidēta tallu eļļa dažādās masas attiecībās.

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 (280 - 421 mg KOH/g), skābes skaitli (< 10 mg KOH/g), un viskozitāti pie 25 °C ar bīdes ātrumu 50 s/1 ($9,91 \cdot 10^2 - 2,16 \cdot 10^5$ 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 kālija hidroksīdu kā esterifikācijas katalizatoru, kuru pievienoja dažādās koncentrācijās. Reakcijas laiks ir robežās no 4 līdz 6 stundām. Iepriekšējā etapā reakcijas temperatūras bija par zemu, tādēļ šajā etapā reakcijas temperatūras tiek variētas no 180 līdz 200 °C grādiem. Rezultāti tiks apkopoti nākamajā etapā.

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. Optimizēja biobāzētu poliolu iegūšanu, pievienojot tallu eļļu, lai samazinātu poliolu viskozitāti. Tika iegūti polioli ar zemāku viskozitāti, kas ir piemēroti cieto PU putuplastu iegūšanai. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs un viskozitāte tiks mērīti un salīdzināti ar laboratorijas līmeņa sintēzes rezultātiem. Iegūtie rezultāti tika 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. Aktivitātē tiek vākti dati LCA izvērtēšanai priekš 6.D.P. Rezultāti tiks apkopoti nākamajā etapā.

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. Optimizēja biobāzētu poliolu iegūšanu, reakcijā pievienojot epoksidētu tallu eļļu un izmantojot trīsvērtīgo spirtu. Tipiskie poliola raksturlielumi, piemēram, hidroksilskaitlis, skābes skaitlis, mitruma saturs, epoksigrupu saturs un viskozitāte tika 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 tika 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. Aktivitātē tiek vākti dati LCA izvērtēšanai priekš 6.D.P. Rezultāti tiks apkopoti nākamajā etapā.

5.1. Cieto PU putuplastu sastāva izstrāde

Multifaktoriālajam virsmas modelim cieta PU putuplastu iegūšanai no suberīnskābju polioliem tika veikta korekcija un modelim tika nomainīts viens no polioliem. Rezultātā modelim cietie PU putuplasti tika iegūti no 2 suberīnskābju polioliem, kas abi sintezēti ar TMP. Modelī tika variēta poliolu attiecība, katalizatora, uzpūšanas reaģentu (Opteon 1100 un ūdens) daudzumi. Modelis tika analizēts un izvēlētas 3 optimālākās receptūras (gan no suberīnskābju PU modeļa, gan no komerciālajiem Lupranol polioliem) lielāku paraugu izgatavošanai. Tika izgatavoti paraugi no optimālākajām receptūrām un nodoti tālāk testēšanai.

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

Multifaktoriālā virsmas modeļa izveidei no suberīnskābju-TMP polioliem raksturots iegūto PU putuplastu paraugu blīvums, slēgto poru daudzums, sarukumi un uzpūšanas parametri (mērīti ar FOAMAT iekārtu), kā arī aprēķināts atjaunojamo izejvielu saturs galaproduktā. Veikta putuplastu, kas iegūti no 6 optimālākajām receptūrām, testēšana un raksturošana. Veiktas FTIR, TGA, DMA, DSC, blīvuma, siltumvadītspējas, ūdens uzsūcamības, slēgto poru daudzuma analīzes un morfoloģijas pētījumi ar optisko mikroskopu. Nākamajā periodā tiks apstrādāti un analizēti iegūtie rezultāti.

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. Veikta jūtīguma analīze, lai noskaidrotu dažādu faktoru ietekmi uz rezultātiem. Piemēram, kā mainās vides sniegums, ja Latvijas energoresursu struktūras vietā izmanto energoresursu struktūra ar augstāku vai zemāku atjaunojamo energoresursu īpatsvaru tajā.

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

Aktivitāte turpinās un šajā pārskata periodā saistībā ar šo projektu tika iesniegti sekojoši konferenču raksti, piedaloties EUBCE 2023 konferencē, kas norisinājās 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 tika iesniegts un apstiprināts Q1 žurnālā **Polymers** ar ietekmes faktoru 5.0 speciālizlaidumā **Recent Advances in Polyurethane Materials** par 3., 4. un 5. aktivitātes rezultātiem - cieto putu poliuretānu iegūšanu no suberīnskābēm:

- Ivdre, Aiga; Abolins, Arnis; Volkovs, Nikita; Vevere, Laima; Paze, Aigars; Makars, Raimonds; Godina, Daniela; Rizikovs, Janis. Rigid Polyurethane Foams as Thermal Insulation Material from Novel Suberinic Acid-Based Polyols; *Polymers*, **2023**, 15 (14); pp 3124. - <https://doi.org/10.3390/polym15143124>

Otrs raksts top par 2. aktivitātes rezultātiem saistībā ar optimālo apstākļu noskaidrošanu suberīnskābju iegūšanai, kā arī tiek apkopoti rezultāti par suberīnskābju modificēšanu ar talleļļu un attiecīgo polioliu iegūšanu.

7.3. Dalība konferencēs

Aktivitāte turpinās, un šajā pārskata periodā 5.06.-09.06.2023. no projekta tika ņemta dalība konferencē “The 31st European Biomass Conference and Exhibition - EUBCE 2023” ar vienu mutisko un diviem stenda referātiem:

- 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” – mutiskā prezentācija
- 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” – stenda referāts
- 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” – stenda referāts