

TReResin

Termiski pārstrādājami, no atjaunojamām izejvielām iegūti β -amino polimēri ar augstu šķērssaistīšanās pakāpi (TReResin)

Projekta Nr. lzp-2024/1-0333

Uzsaukums, aktivitāte
LZP FLPP 2024/1

Projekta progressa pārskats par periodu 01.01.2026.-30.06.2026.

Projekta TReResin mērķis ir izstrādāt jauna tipa termoreaktīvos sveķus ar gandrīz 100% atjaunojamo izejvielu saturu, ko var pārstrādāt, mainot polimēra ķīmisko konformāciju pateicoties β -amino poliesteru termiski atgriezeniskajām reakcijām.

Šobrīd projektā tiek realizētas sekojošas aktivitātes:

1. aktivitāte: Aza-Maikla pievienošanās donoru sintēze no izlietotas cepamās eļļas (*angļu val. Development of Aza-Michael addition donors from UCO*)

Lai iegūtu daudzfunkcionālus biobāzētus amīnus no epoksidētas izlietotas cepamās eļļas (EUCO; no angļu val. *used cooking oil* – UCO), tika izstrādāta vienpakāpes sintēzes metode bez organisko šķīdinātāju izmantošanas. Sintēzē tika izmantoti heksametilēndiamīns (HMDA), m-ksililēndiamīns (m-XDA) un tris(2-aminoetil)amīns (TREN), kā arī cinka (II) perhlorāta heksahidrāts kā Lūisa skābes katalizators. Reakcijas laikā vienlaikus norisinājās triglicerīdu estergrupu aminolīze un epoksīda (oksidāna) gredzenu atvēršanās, kā rezultātā tika iegūti daudzfunkcionāli biobāzēti amīni bez nepieciešamības izmantot organiskos šķīdinātājus vai veikt sarežģītas attīrīšanas procedūras. Visiem iegūtajiem produktiem tika veikta FTIR spektroskopija, KMR analīze, MALDI-TOF masas spektrometrija, GPC/SEC analīze, reoloģiskie mērījumi, kā arī noteikts kopējais amīna skaitlis. Veiktās analīzes apstiprināja veiksmīgu EUCO pārveidošanu biobāzētos amīnos, kuru sastāvā veidojās amīdu, β -amino spirtu, primāro un sekundāro amīnu

funkcionālās grupas, savukārt no TREN iegūtajos produktos tika identificētas arī terciāro amīnu grupas. FTIR un KMR analīzes apstiprināja oksirāna gredzenu atvēršanos un amīdu un β-amino spirtu struktūru veidošanos, bet MALDI-TOF un GPC/SEC analīzes parādīja, ka iegūtajos produktos ir gan monomēru, gan oligomēru struktūras. Iegūtajiem biobāzētiem amīniem kopējais amīna skaitlis bija robežās no aptuveni 280 līdz 465 mg KOH/g, bet atjaunojamo izejvielu saturs sasniedza 49–55 masas %. Tika konstatēts, ka izmantotā amīna veids būtiski ietekmē iegūto produktu fizikāli ķīmiskās īpašības, tostarp viskozitāti un amīnu funkcionālo grupu sadalījumu. Salīdzinot eksperimentāli noteiktās un teorētiski aprēķinātās amīna skaitļa vērtības, tika pierādīts, ka izmantotā titrēšanas metode ļauj ticami novērtēt sintezēto produktu amīnu funkcionālo grupu sastāvu. Kopumā veiktie pētījumi apliecina, ka izlietota cepamā eļļa ir piemērota un perspektīva atjaunojama izejviela daudzfunkcionālu biobāzētu amīnu iegūšanai. Izstrādātā sintēzes metode ļauj iegūt produktus ar pielāgojamu ķīmisko uzbūvi un reaktivitāti, kas ir perspektīvi starpprodukti vitrimēru un citu ilgtspējīgu polimēru materiālu izstrādei.

Aktivitātes ilgums ir M1-M18.

2. aktivitāte: Aza-Maikla pievienošanās akceptoru sintēze no izlietotas cepamās eļļas (*angļu val. Development of Aza-Michael addition acceptors from UCO*)

Lai iegūtu biobāzētus Aza-Maikla akceptorus no UCO tika pētītas vairākas UCO funkcionalizācijas stratēģijas. No EUKO un tās metilesteriem tika sintezēti polioli, izmantojot 1,4-butāndiolu un trimetilolpropānu kā epoksīda gredzenu atvēršanas reaģentus. Iegūtie polioli tika tālāk modificēti ar akrilohlorīdu, lai hidroksilgrupas pārveidotu par akrilāta funkcionālajām grupām un iegūtu biobāzētus Aza-Maikla akceptorus. Visiem sintezētajiem produktiem tika noteikts hidroksilskaitlis, skābes skaitlis un akrilāta funkcionālo grupu saturs, kā arī veikta FTIR spektroskopija, kvantitatīvā ¹H KMR analīze, GPC/SEC analīze un reoloģiskie mērījumi. Iegūtie rezultāti apstiprināja veiksmīgu daudzfunkcionālu akrilātu sintēzi, kas ir piemēroti turpmākai izmantošanai polimēru materiālu izstrādē. Tika konstatēts, ka lielākajai daļai no polioliem iegūtajiem akrilātiem hidroksilgrupu konversija pārsniedza 96 %, savukārt kvantitatīvā KMR analīze parādīja, ka no metilesteriem iegūtajiem akrilātiem ir visaugstākais akrilāta funkcionālo grupu saturs. Salīdzinājumam tika pētīta arī EUKO tieša modificēšana ar akrilskābi, tomēr šajā gadījumā iegūtajiem produktiem tika novērots zemāks akrilāta grupu saturs. Veiktā GPC/SEC analīze un viskozitātes mērījumi parādīja, ka izvēlētajā sintēzes pieeja būtiski ietekmē iegūto produktu molekulmasu sadalījumu un reoloģiskās īpašības. No metilesteriem iegūtajiem akrilātiem tika novērots šaurāks molekulmasu sadalījums un ievērojami zemāka viskozitāte nekā produktiem, kas iegūti no EUKO, kas norāda uz labāku šo materiālu apstrādājamību. Vienlaikus tika konstatēts, ka viens no sintezētajiem produktiem uzrādīja zemāku hidroksilgrupu konversiju, mazāku akrilāta grupu saturu, paaugstinātu skābes skaitli un augstāku viskozitāti salīdzinājumā ar pārējiem sintezētajiem akrilātiem. Kopumā veiktie pētījumi apliecina, ka UCO ir perspektīva atjaunojama izejviela daudzfunkcionālu biobāzētu Aza-Maikla akceptoru sintēzei. Tāpat tika pierādīts, ka izvēlētajai funkcionalizācijas metodei ir būtiska ietekme uz iegūto materiālu ķīmisko funkcionalitāti, molekulmasu sadalījumu un apstrādājamību, kas nosaka to piemērotību ilgtspējīgu polimēru materiālu izstrādei.

Aktivitātes ilgums ir M4-M18.

3. aktivitāte: Termoreaktīvu, augsti šķērssaistītu β -amino poliesteru sveķu iegūšana no atjaunojamām izejvielām (*angļu val. Development of bio-based, highly crosslinked β -amino polymer resins as thermally reversible building blocks*)

Polimēru materiāli tika iegūti, reaģējot sintezētos Aza-Maikla donorus ar komerciāli pieejamiem akrilātu monomēriem - heksāndiola diakrilātu (HDDA), trimetilolpropāna triakrilātu (TMPTA) un pentaeritritola tetrakrilātu (PETA). Izmantojot akrilātus ar atšķirīgu funkcionalitāti, tika iegūti materiāli ar dažādu šķērssaistījumu blīvumu, kas ļāva novērtēt akrilāta funkcionalitātes ietekmi uz vitrimēru īpašībām. Tika konstatēts, ka, palielinoties izmantotā akrilāta funkcionalitātei, palielinās iegūto materiālu stiklošanās temperatūra un uzlabojas to mehāniskās īpašības. Tāpat tika novērotas sakarības starp izmantotā Aza-Maikla donora struktūru, akrilāta funkcionalitāti un gala materiāla termiskajām un mehāniskajām īpašībām. Turpmākajos pētījumos paredzēts veikt iegūto vitrimēru reciklēšanas un atkārtotas pārstrādes eksperimentus, kā arī novērtēt materiālu īpašību saglabāšanos pēc vairākiem pārstrādes cikliem. Vienlaikus tiks turpināta šo materiālu padziļināta raksturošana, izmantojot termiskās, mehāniskās un reoloģiskās analīzes metodes, lai izvērtētu to potenciālu ilgspējīgu polimēru materiālu izstrādē.

Aktivitātes ilgums ir M4-M36.

4. aktivitāte: Vides iespējamība (*angļu val. Environmental feasibility*)

Noslēgts darba cikls, kas paredzēja izvērtēt un salīdzināt dažādas izlietotas cepamās eļļas epoksidēšanas metodes – ar jonapmaiņas sveķiem vai izmantojot lipāzes enzīmu. Tika noskaidrots, ka izmantojot jonapmaiņas sveķus globālais sasilšanas potenciāls pēc IPCC 2021 GWP100 metodes ir par >30% augstāks. Noslēdzoties monomēru sintēzes procesa izstrādei, iegūti inventarizācijas dati, lai veiktu dzīves cikla novērtējumu aza-Maikla pievienošanās reakcijas akceptoru un donoru sintēzei no izlietotas cepamās eļļas.

Aktivitātes ilgums ir M1-M36.

5. aktivitāte: Izmantošana un izplatīšana (*angļu val. Exploitation and dissemination*)

TReResin projekta komanda ir bijusi arī ļoti aktīva projekta rezultātu izplatīšanā, kā arī sabiedrības izglītošanā par zinātnieku darbu:

- Projekta vadītāja PhD Anda Fridrihsone piedalījās Ēnu dienā 2026, kas norisinājās 2026. gada 1. aprīlī. A.Fridrihsone četrus vidusskolas skolēnus iepazīstināja ar Dzīves cikla novērtējuma metodi un citiem zinātnieka darba aspektiem - zinātnisku publikāciju sagatavošana, projekta pieteikumu rakstīšana, konferenču apmeklēšana.
- Projekta pētnieks Arnis Āboliņš ar mutisku ziņojumu piedalījās starptautiskā konferencē The International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products BTechPro!, kas norisinājās Siguldā, Latvijā no 2026. gada 6.-8. maijam.
- Iesniegta publikācija žurnālam Industrial Crops & Products, kam 2025. gadā bija impakta faktors 6,4.

- 2026. gada 29. jūnijā tika novadīts projekta vidusposma seminārs, kuru apmeklēja 25 cilvēki gan klātienē, gan pieslēdzoties attālināti.

Aktivitātes ilgums ir M1-M36.

**Projekta īstenošanas vieta –
Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūts (LV KĶI),
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006
Mājaslapa un saziņai: <http://www.kki.lv>, kki@kki.lv**

**Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši.
Projekta zinātniskais vadītājs: PhD Anda Fridrihsone (anda.fridrihsone@kki.lv).
Projekts uzsākts: 01.01.2025.**