



No atjaunojamām izejvielām iegūtas un nanokristālisko celulozi modificētas kriogēnās izolācijas izstrāde / Development of Biobased Cryogenic Insulation Modified with Nanocrystalline Cellulose

Projekts Nr. 1.1.1.5/ERANET/18/03

Uzsaukums, aktivitāte:
ERA-NET Cofund M-ERA.Net 2

Projekta progressa pārskats par periodu 01.03.2020.-31.08.2020.

Projekta mērķis: Bio4Cryo projekta galvenais mērķis ir izstrādāt daudzslāņu, cietā putupoliuretāna kriogēnās izolācijas materiālu ar termorefleksīvo pārklājumu, kā izejvielas putuplasta izstrādei ir paredzēts izmantot ilgtspējīgus un atjaunojamus resursus no lauksaimniecības un koksnes ķīmiskās pārstrādes produktiem.

Šobrīd projektā tiek realizētas sekojošas aktivitātes, kur LV KĶI ir galvenais izpildītājs vai dalībnieks:

0. aktivitāte: Projekta vadība un koordinācija

- 0.1. Projekta koordinācija un iekšējās komunikācijas nodrošināšana
- 0.2. Darba paku koordinācija, mājaslapas izveidošana, virtuālās projekta darba vides izveide izvēlētajā koplietošanas programmā
- 0.3. Projekta ieviešanas progressa pārskatu sagatavošana

1. aktivitāte: Polioliu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

- 1.1. Piedalīties biopolioliu sintēzē no atjaunojamām izejvielām ar dažādu funkcionalitāti
- 1.2. Piedalīties sintezēto biopolioliu īpašību noteikšanā un ķīmiskās struktūras raksturošanā
- 1.3. Vispiemērotākā polioliu sintēzes metodes mērogošana pilotreaktorā (*up-scaling*)

2. aktivitāte: Nanocelulozes sintēze un raksturojums

- 2.1. Sintezēt nanocelulozi kā izejvielu izmantojot dažādus kokapstrādes atkritumus - zāģskaidas, skaidas, šķeldu utt.
- 2.2. Iegūtās nanocelulozes īpašību raksturojums
- 2.3. Nanocelulozes sintēzes procesa mērogošana (*up-scaling*). Sintezēt nanocelulozes ūdens dispersiju lielākā daudzumā, lai to izmantotu nanocelulozes/PU nanokompozītu izstrādnei

3. aktivitāte: Inovatīva termiskā/termorefleksīvā pārklājuma izstrādne PU izolācijas materiālam

- 3.1. Definēt termiskā/termorefleksīvā pārklājuma īpašības, lai to varētu uzklāt cietajam poliuretāna (PU) putuplastam un demonstratoram, kas tiks izstrādāts 6. Darba pakā

- 3.2. Noteikt termiskās lineārās izplešanās koeficientu izstrādātajam termiskajam/termoreflektīvajam pārklājumam
- 3.3. Piedalīties izstrādātā termiskā/termoreflektīvā pārklājuma testēšanā kriogēnā temperatūrā

4. aktivitāte: Daudzslāņu kriogēnās izolācijas materiāla izstrādne

- 4.1. Izstrādāt vispiemērotāko metodi nanocelulozes disperģēšanai izstrādātajos poliolos
- 4.2. Izstrādāt PU putuplasta receptūras, lai iegūtais materiāls varētu tikt izmantots kā kriogēnā izolācija
- 4.3. Izstrādāt cietā PU putuplasta un nanokristāliskās celulozes nanokompozītus, noteikt termiskās lineārās izplešanās koeficientu izstrādātajam materiālam, novērtēt nanocelulozes ietekmi uz dažādām materiāla īpašībām
- 4.4. Piedalīties daudzslāņu, PU kriogēnās izolācijas materiālu ar termoreflektīvo pārklājumu izstrādne un raksturošanā

5. aktivitāte: Izstrādātā PU izolācijas putuplasta un vairākslāņu izolācijas materiālu testēšanu istabas un kriogēnā temperatūrā

- 5.1. Piedalīties cietā PU putuplasta visraksturīgāko īpašību raksturošanā: siltumvadītspējas koeficients, poru uzbūve, mehāniskās īpašības utt.
- 5.2. Piedalīties cietā PU putuplasta termiskās stabilitātes un termisko īpašību raksturošanā izmantojot instrumentālās analīzes metodes: TGA, DSC, DMA un TMA
- 5.3. Noteikt nanocelulozes ietekmi uz PU putuplasta uzpūšanos, cietā segmenta veidošanos un tā ietekmi uz putuplasta mehāniskajām un termiskajām īpašībām, novērtēt nanocelulozes ietekmi uz putuplasta dimensiju stabilitāti
- 5.4. Piedalīties cietā PU putuplasta īpašību raksturošanā pie kriogēnām temperatūrām, novērtēt "krio-šoka" ietekmi uz cietā PU putuplasta adhēziju ar termoreflektīvajiem pārklājumiem, tērauda un alumīnija virsmām

7. aktivitāte: Izstrādātās kriogēnās izolācijas vides novērtējums

- 7.1. Dzīves cikla novērtējums izstrādātās kriogēnās izolācijas komponentēm no atjaunojamām izejvielām

Periodā paveiktais

1. aktivitāte: Poliolu izstrādne no atjaunojamām izejvielām

Veikta augstfunkcionāla un zemfunkcionāla poliola sintēzes mērogošana (angļu val. *up-scale*) 50 L reaktorā. Izstrādāts tehnoloģiskais reglaments poliolu sintēzei pilotreaktorā.

Sintēzes procesa laikā veikta patērētas elektroenerģijas uzskaitē, kā arī ievades un izvades plūsmu masas bilance, kas tiks izmantoti kā Dzīves cikla inventarizācijas dati 7. aktivitātē.

Projekta 1.aktivitātes rezultātā ir izstrādāts:

- 1 tehnoloģiskais reglaments poliolu sintēzei pilotiekārtā

2. aktivitāte: Nanocelulozes sintēze un raksturojums

Nanocelulozes sintēzei izvēlētas 2 veidu izejvielas:

- 1) koksnes putekļi no zirgu pakaišu iegūšanas (2 daļiņu izmēri – putekļi un skaidas)
- 2) putekļi no bērza saplākšņa slīpēšanas procesa. Slīpputekļi rodas saplākšņa virsmas slīpēšanas procesā.

Visām izejvielām tika veikta daļiņu izmēru analīze, paraugu sijājot caur sietu. Pēc iegūtajiem rezultātiem par izejmateriālu tika izvēlēti koksnes putekļi no zirgu pakaišu iegūšanas. Šo izejmateriālu var izmantot sintēzes procesam bez papildu malšanas, jo vairumam daļiņu (75 %) izmērs ir 0–0.016 mm.

Nanocelulozes sintēzei tika izvēlētas 3 izejvielu attiecības (koksne:APS:destilēts ūdens – 1:25:100, 1:50:100, 1:75:100), kā arī dažāds sintēzes ilgums (8, 16, 24 h). Visas sintēzes tika veiktas 70°C, maisīšanas ātrums 8 stundu sintēzēm bij 400 apgr./min, 16 un 24 stundu – 250 apgr./min. Rezultātā tika iegūta nanocelulozes suspensija. Sintēzēm, kurās tika izmantota izejvielu attiecība 1:25:100, brūno skaidiņu daudzums bija lielāks, baltas nogulsnes bija salīdzinoši nedaudz. Sintēzēs, kurās tika izmantota izejvielu attiecība 1:50:100 un 1:75:100, balto nogulšņu bija ievērojami vairāk un brūnās skaidiņas netika novērotas. Lai iegūtās suspensijas pH vērtību palielinātu līdz vismaz 4, iegūtajām suspensijām tika veikta centrifugēšana/mazgāšana un dialīze, un iegūto šķīdumu liofilizēja, tādējādi iegūstot nanocelulozes pulveri. Iegūtās nanocelulozes īpašības tika analizētas pie sadarbības partnera Varšavas Tehnoloģiju Universitātes.

Tika pārbaudīts lignīna saturs sintēzēm, kurās izejvielu attiecības (koksne:APS:destilēts ūdens) bija 1:25:100, un procentuāli lignīns visvairāk bija samazinājies (salīdzinājumā ar koksnes putekļiem) sintēzei, kuras ilgums bija 8 stundas (70,66 % zemāks).

Nanocelulozes paraugiem, kas tika sintezēti 8 stundas, tika veikta rentgenstaru difrakcijas analīze, no kā ieguva kristāliskuma pakāpi. Nanocelulozei, kur tika izmantota izejvielu attiecība (koksne:APS:destilēts ūdens) 1:25:100, kristāliskuma pakāpe ir 63,95%, izejvielu attiecības 1:50:100 – 61,66%, un nanocelulozei ar izejvielu attiecību 1:75:100 – 70,44%.

Paraugi tika arī analizēti, izmantojot FTIR, AFM un SEM. Par nanoizmēra materiālu uzskata tādu, kuram viena no daļiņas dimensijām ir mazāka par 100 nm. Pēc SEM rezultātiem tika secināts, ka nanostruktūra netika novērota 1. sintezētajā paraugā (8 stundas, izejvielu attiecība 1:25:100), taču tika novērota paraugos, kur izejvielu attiecība bija 1:50:100 un 1:75:100 (sintezēti 8 stundas).

Kopumā var secināt, ka efektīvākās sintēzes ir ar izejvielu koncentrācijām 1:50:100 un 1:75:100, jo tādējādi iegūst vairāk balto nogulšņu un vizuāli nav novērojami citi piejaukumi. Taču, jo augstāka APS koncentrācija, jo šķīduma centrifugēšana/mazgāšana vai dialīze aizņem ilgāku laiku.

Projekta 2. aktivitātes rezultātā ir izstrādāts:

- 1 ziņojums par nanocelulozes sintēzi, metožu salīdzinājums
- 1 tehniskie dati. Sintezētas nanocelulozes raksturojums

4. aktivitāte: Daudzslāņu kriogēnās izolācijas materiāla izstrādne un 5. aktivitāte: Izstrādātā PU izolācijas putuplasta un vairākslāņu izolācijas materiālu testēšanu istabas un kriogēnā temperatūrā

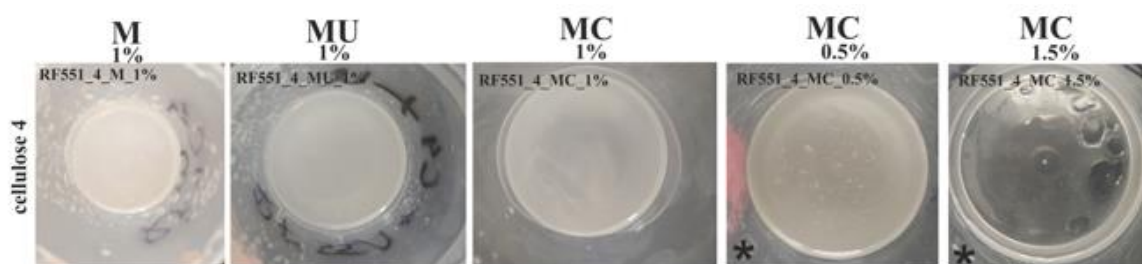
Izmantojot 1. aktivitātē 50 L reaktorā sintezētos poliols tika iegūta PU materiālu sērija laboratorijas apstākļos ar mehānisko maisītāju. Atkārtotām un statistikas pārbaudei tika uzputoti 3 paralēlie paraugi (katrs ~500 g). Izstrādājot receptūras, tika modificēta katalizatoru sistēma, lai būtu iespējams kriogēnās izolācijas materiālu iegūt rūpnieciskos mērogos ar smidzināmo iekārtu. PU polimerizācijas starta laiku izdevās samazināt no 30s līdz 10s, nezaudējot materiāla īpašības. Visiem iegūtajiem kriogēnās izolācijas materiāliem no receptūrām ar paaugstināto katalītisko aktivitāti tika testētas īpašības, kas ir svarīgas beigu materiālam: blīvums, slēgto poru saturs, Adhēzijas stiprība pēc kriošoka, spiedes izturība

77 K, stiepes stiprība gredzena formas paraugiem 77 K, termiskās izplešanās koeficients 77 – 400 K temperatūrā. Aprēķināts drošības koeficients K_3 . Katalītiskā aktivitātes paaugstināšanās, nepasliktina izolācijas īpašības, K_3 joprojām ir >3 , tas dod pamatotas cerības, ka process būs mērogojams, t.i. kriogēno izolāciju varēs iegūt ar rūpniecisko smidzināmo iekārtu.

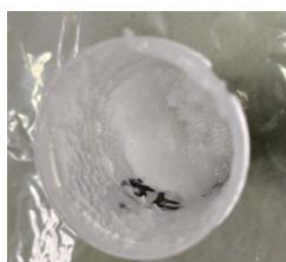
Tika veikti pētījumi par optimālo nanocelulozes disperģēšanu poliolos. Eksperimenti tika veikti no vienkāršāka (lētākā) uz sarežģītāko:

- M – nanoceluloze poliolā izkliedēta ar mehānisko maisītāju (līdz 10 min, 2000 apgr./min.);
- MU – nanoceluloze poliolā izkliedēta ar mehānisko maisītāju (līdz 10 min, 2000 apgr./min.) un disperģēšana intensificēta ar ultraskaņas desintegratoru (amplitūda 40%, laiks 20 min);
- MC – nanoceluloze poliolā izkliedēta ar mehānisko maisītāju (līdz 10 min, 2000 apgr./min.) un disperģēšana pastiprināta ar kalenderu, t.i. poliols ar nanocelulozi izrullēts starp 2 ļoti precīziem veltniem, attālums starp kuriem variēts 10; 50 un 20 μm , rotācijas ātrums 30 – 130 apgr./min.

Nanocelulozes koncentrācija variēta 0.5 – 1.5 %. Šajās koncentrācijās iegūtais poliols saglabā vēl optimālu viskozitāti, kas būtu piemērojama PU sistēmu izstrādei. Koncentrācija 2% izraisa jau būtisku viskozitātes pieaugumu.



1.att. Nanoceluloze disperģēta poliolā ar dažādām metodēm



2.att. 2% nanocelulozes noved pie būtiskas viskozitātes pieauguma

Iegūtās dispersijas tika raksturotas ar polarizācijas mikroskopu, un veikti viskozitātes mērījumi ar reometru. Kā optimālākā un efektīvākā disperģēšanas metode tika atzīta MC, kas ietver poliola papildus apstrādi ar kalenderu.

Projekta 4.aktivitātes rezultātā ir izstrādāts:

- 1 tehnoloģiskais reglaments nanocelulozes disperģēšanai poliolos

7. aktivitāte: Izstrādātās kriogēnās izolācijas vides novērtējums

Uzsākta LCA analīze augstfunkcionāliem un zemfunkcionāliem rapšu eļļas polioliem, kas tika mērogoti projekta 1. aktivitātē.

**Projekta koordinatora īstenošanas vieta –
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts (LV KĶI),
Dzērbenes iela 27, Rīga, LV-1006 (<http://www.kki.lv>, koks@edi.lv).**

**Plānotais kopējais projekta īstenošanas ilgums – 36 mēneši, 01.09.2018.-31.08.2021.
Projekta koordinatora zinātniskais vadītājs: Dr.sc.ing. Uģis Cābulis (cabulis@edi.lv).**

Pārskats sagatavots: 03.09.2020.