

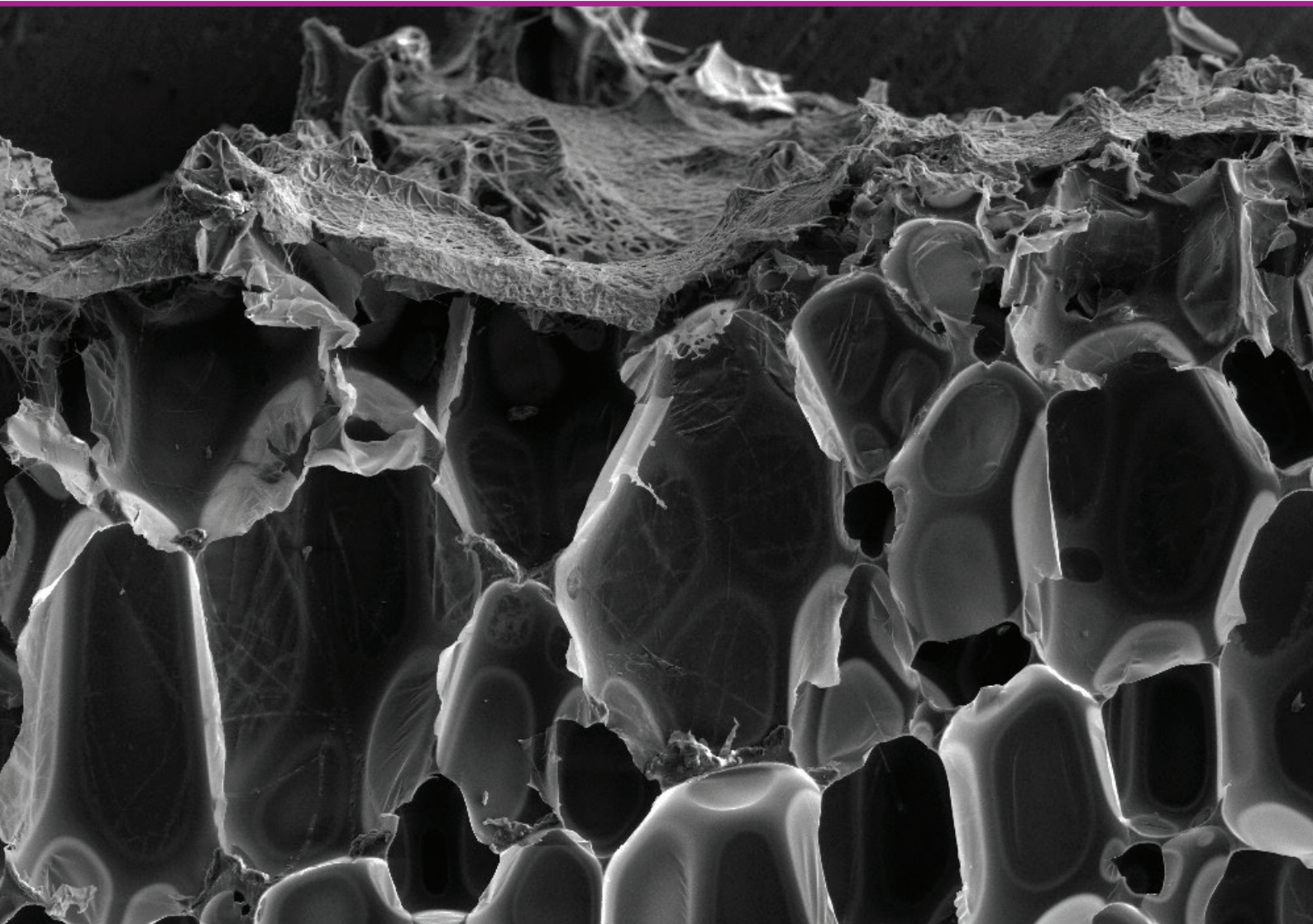


RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

Miķelis Kirpluks

**NO ATJAUNOJAMĀM IZEJVIELĀM IEGŪTU
POLIURETĀNA PUTUPLASTA UN NANO IZMĒRA
DABAS IZCELSMES PILDVIELU
KOMPOZĪTU ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimērmateriālu institūts

Miķelis Kirpluks

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**NO ATJAUNOJAMĀM IZEJVIELĀM IEGŪTU
POLIURETĀNA PUTUPLASTA UN NANO
IZMĒRA DABAS IZCELSMES PILDVIELU
KOMPOZĪTU ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

Dr. sc. ing.

UĢIS CĀBULIS

Dr. sc. ing. asoc. profesors

SERGEJS GAIDUKOVS

RTU Izdevniecība

Rīga 2020

Kirpluks, M. No atjaunojamām izejvielām iegūtu poliuretāna putuplasta un nano izmēra dabas izcelsmes pildvielu kompozītu īpašības. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2020. 63 lpp.

Iespiests saskaņā ar ķīmijas un ķīmijas inženierzinātnes zinātņu nozaru promocijas padomes "RTU P-01" 2020. gada 5.–6. maija lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/3.

Promocijas darbs izstrādāts saistībā ar Eiropas Savienības finansētiem projektiem:

- *FP 7 project EVOLUTION, 1 0 2 0 ; The Electric Vehicle revOLUTION enabled by advanced materials highly hybridized into light weight components for easy integration into the smart living and education life-cycle cost logic;*



- *IMATECH – Latvia state research project: Innovative and multifunctional composite materials for sustainable building;*



- *COST action MP 0 5 Flaretex, FLARETEX, 0 0 -0 0 Sustainable flame retardant for textiles and related materials based on nanoparticles synthesis;*



- *Project "Rigid Polyethylene/Polypropylene Thermally Insulating Materials Reinforced With Nano Micro Size Cells" Funded by ERDF, contract No 16/A/0 0 0 0 .*



MINISTRY OF FINANCE
REPUBLIC OF LATVIA

NATIONAL
DEVELOPMENT
PLAN 2020



EUROPEAN UNION
European Regional
Development Fund

INVESTING IN YOUR FUTURE

ISBN 978-9934-22-467-6 (print)

ISBN 978-9934-22-468-3 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2020. gada 3. septembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, Rīgā, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Jurijs Ozoliņš,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Profesors *Dr. habil. chem.* Andris Actiņš,
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesore *Dr. Arantxa Eceiza*,
Universidad del Pais Vasco, Leioa, Spānija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora grāda (*Ph. D.*) iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Miķelis Kirpluks (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 123 attēli, 27 tabulas, kopā 161 lappuse. Literatūras sarakstā ir 259 nosaukumi.

SATURA RĀDĪTĀJS

SAĪSINAJUMI	6
IEVADS	8
Promocijas darba mērķis	9
Promocijas darba uzdevumi	10
Aizstāvamās tēzes.....	10
Zinātniskā novitāte	10
Praktiskā nozīme	11
1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS	13
1.1. Poliuretāna putuplasta apskats.....	13
<i>Poliuretāna materiālu ģimija</i>	<i>13</i>
1.2. Poliolu iegūšana no ilgtspējīgām izejvielām	14
<i>Augu eļļu epoksidēšana un oksirāna gredzenu atvēršana</i>	<i>14</i>
2. MATERIĀLI UN METODES.....	16
<i>Ilgspējīgo poliolu izmantošana augsta blīvuma cietā PU putuplasta iegūšanā.....</i>	<i>16</i>
<i>Cietā PU putuplasta nanokompozītu iegūšana.....</i>	<i>16</i>
<i>No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācijas ar pazeminātu degamību iegūšana</i>	<i>17</i>
<i>Augsti funkcionālo poliolu sintēze no rapšu eļļas.....</i>	<i>18</i>
<i>Augsti funkcionālu poliolu sintēze no tallu eļļas</i>	<i>20</i>
<i>Analīžu metodes</i>	<i>21</i>
3. GALVENIE REZULTĀTI	24
3.1. No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūts cietais PU putuplasts.....	24
<i>Augsta blīvuma cietā PU putuplasta receptūra</i>	<i>24</i>
<i>No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūto poliolu ietekme uz cietā PU putuplasta morfoloģiju</i>	<i>25</i>
<i>No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūtā cietā PU putuplasta spiedes stiprība</i>	<i>27</i>
<i>No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūtā cietā PU putuplasta termiskās īpašības.....</i>	<i>28</i>
<i>Cietā PU putuplasta ar dažādu šķietamo blīvumu mehāniskā stiprība.....</i>	<i>28</i>
<i>Cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas modelēšana</i>	<i>30</i>
<i>Triecienu absorbcijas demonstratora, kas paredzēts autobūves industrijai, izstrādne</i>	<i>33</i>
3.2. Cietā PU putuplasta nanokompozītu izstrādāšana.....	34
<i>Nanomālu ietekme uz cietā PU putuplasta morfoloģiju</i>	<i>36</i>
<i>Cietā PU putuplasta nanomālu kompozītu mehāniskās īpašības</i>	<i>37</i>
3.3. No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācija ar pazeminātu degamību	37
<i>Izstrādātā cietā PU putuplasta siltumizolācijas siltumvadītspēja.....</i>	<i>38</i>
<i>Cietā PU/PIR putuplasta degamība.....</i>	<i>40</i>
<i>Cietā PU/PIR putuplasta reakcija uz uguni.....</i>	<i>41</i>

3.4. Augsti funkcionālu poliolu sintēze no rapšu eļļas	42
<i>No rapšu eļļas iegūtu augsti funkcionālo poliolu īpašības</i>	<i>42</i>
<i>No rapšu eļļas iegūto augsti funkcionālo poliolu FTIR analīze</i>	<i>43</i>
<i>No rapšu eļļas augsti funkcionāliem polioliem iegūto cietā</i>	
<i>PU putuplasta īpašības</i>	<i>44</i>
3.5. Augsti funkcionālu poliolu sintēze no tallu eļļas.....	45
TOFA epoksidācija, izmantojot skābes katalizatoru.....	45
TOFA epoksidācija ar Amberlite IR-120 H jonapmaiņas sveķiem.....	46
TOFA epoksidācijas reakcijas modelēšana – virsmas reakcijas modelis	47
TOFA epoksidācijas reakcijas modeļa kopsavilkums.....	48
Enzimātiska TOFA epoksidācija.....	52
Pārskats par enzimatisku TOFA epoksidāciju.....	53
SECINĀJUMI.....	55
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS.....	57

SAĪSINAJUMI

[AA]	etiķskābes koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[AAs]	adsorbētās etiķskābes koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[EU]	dubultsaišu koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[H ₂ O]	ūdens koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[H ₂ O ₂]	ūdeņraža peroksīda koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[OO]	oksirāna gredzena skābekļa koncentrācija, mol/L
[PA]	peroksietiķskābes koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
[PAs]	adsorbētas peroksietiķskābes koncentrācija, mol uz 100 g eļļas
APP	aromātisks poliestera poliols
DEG	dietilēnglikols
DEOA	dietanolamīns
DMA	dinamiski mehāniskā analīze
DMPP	dimetil-propil-fosfāts
DSC	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
EG	grafīta pildviela, kas izplešas temperatūras ietekmē
EU	dubultsaite
FEM	galīgo elementu modelēšana
FR	antipirēns
HRR	ātrums, ar kuru tiek izdalīts siltums degšanas laikā, kW/m ²
IF	intumescents stiklšķiedras neausts materiāls
LV KĶI	Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts
MARHE	maksimālais vidējais siltuma emisijas ātrums, kW/m ²
M _c	molekulmasa starp polimēra šķērssaišu punktiem, g/mol
pbw	masas attiecības
PET	polietilēntereftalāts
pHRR	maksimālais ātrums, ar kādu tiek izdalīts siltums degšanas laikā, kW/m ²
PIR	poliizociānurāts
Projekts EVolution	<i>“The Electric Vehicle revOLUTION enabled by advanced materials highly hybridized into lightweight components for easy integration and dismantling providing a reduced life cycle cost logic”</i>
PU	poliuretāns
RCO	relatīvā konversija uz oksirānu, %
REU	relatīvais dubultsaišu daudzums, %
RO	rapšu eļļa
RO_DEOA	rapšu eļļas poliols, kas iegūts transamidēšanas reakcijā ar dietanolamīnu
RO_TEOA	rapšu eļļas poliols, kas iegūts transesterificēšanas reakcijā ar trietanolamīnu
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
TCPP	tri(1-hloro-2-propil)fosfāts
TEOA	trietanolamīns
TGA	termogravimetrijas analīze

<i>THR</i>	kopējais izdalītais siltuma daudzums, MJ
<i>TO</i>	tallu eļļa
<i>TO_DEOA</i>	tallu eļļas poliols, kas iegūts amidēšanas reakcijā ar dietanolamīnu
<i>TO_TEOA</i>	tallu eļļas poliols, kas iegūts esterificēšanas reakcijā ar trietanolamīnu
<i>TOFA</i>	tallu eļļas taukskābes
<i>TSR</i>	kopējais izdalītais dūmu daudzums, m ² /m ²
<i>UBC</i>	relatīvā dubultsaišu konversija, %
<i>XRD</i>	rentgenstaru difraktometrijas analīze
λ	siltumvadītspējas koeficients, mW/(m·K)

IEVADS

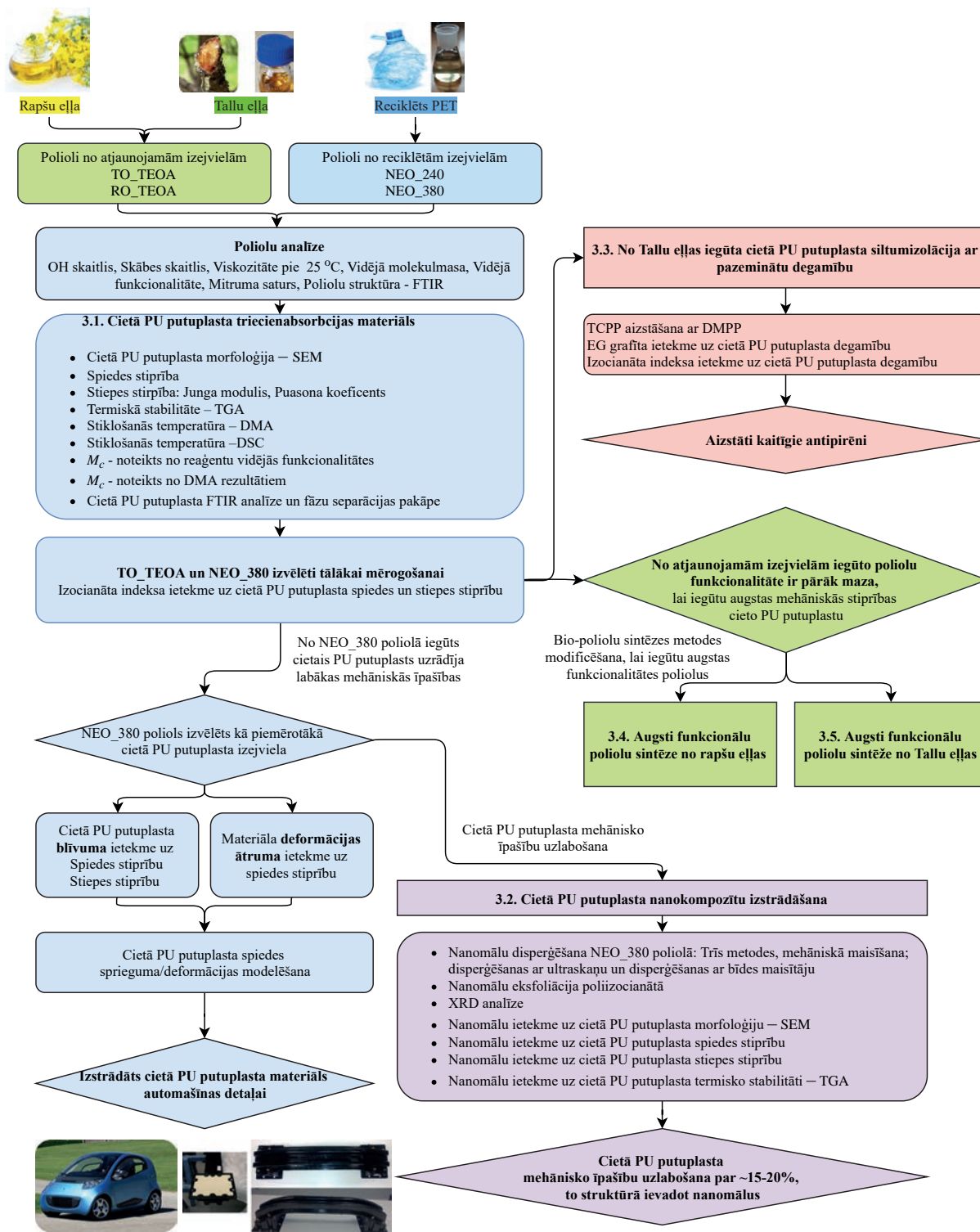
Mūsdienu pasaule aizvien vairāk saskaras ar jauniem izaicinājumiem saistībā ar globālo resursu ilgtspējības nodrošināšanu. To varētu atrisināt ar jaunu dabiskas izcelsmes materiālu iegūšanu un to ražošanas tehnoloģiju pilnveidošanu. Plašu popularitāti ir ieguvuši pētījumi, kas ļauj iegūt un pilnveidot dabiskas izcelsmes polimēru materiālus, kas būtu spējīgi aizvietot no naftas pārstrādes produktiem iegūtos polimērus. Cietais poliuretāna (PU) putuplasts veido ievērojamu polimēru materiālu globālā tirgus daļu. To kā siltumizolācijas materiālu izmanto būvniecībā, kā arī saldēšanas iekārtu ražošanā. Cietais PU putuplasts tiek lietots arī kā strukturāls materiāls triecienu absorbējošos elementos autobūves industrijā. Šajā promocijas darbā augstas kvalitātes cietais PU putuplasts tika izstrādāts, izmantojot atjaunojamas izejvielas, kā arī izejvielas, kas iegūtas no pārstrādātiem blakusproduktiem – atkritumproduktiem. Izstrādāto materiālu īpašības ir salīdzināmas ar tirgū pieejamajiem risinājumiem, un to ražošanas tehnoloģija ir gatava, lai sāktu nākamo tehnoloģijas gatavības līmeni.

PU materiāli tiek iegūti polikondensācijas reakcijas rezultātā starp savienojumiem ar hidroksilgrupām (-OH) un savienojumiem, kuru struktūrā ir izocianāta grupas (-NCO). Polioli, kas iegūti no ilgtspējīgām izejvielām, ir vispiemērotākais veids, lai iegūtu PU materiālus atbilstoši “zaļā” ķīmijas pamatprincipiem. Promocijas darbā pētīti iepriekš sintezēti polioli, kas iegūti no atjaunojamiem resursiem, piemēram, kā tallu eļļa (TO) un rapšu eļļa (RO), ar mērķi izstrādāt cieto PU putuplastu, kas piemērots autobūves industrijai. Šim mērķim tika izmantoti arī aromātiskas struktūras poliestera polioli (APP), kas iegūti no pārstrādātiem polietilēntereftalāta (PET) rūpnieciskajiem blakusproduktiem. Iegūtā cietā PU putuplasta mehāniskās īpašības tika uzlabotas, iegūstot polimēra un nano izmēra pildvielu kompozītmateriālu. Iegūtie materiāli tika mērogoti līdz pilotrūpnieciskam līmenim, kur tika izgatavota automašīnās detaļa, kas tika pildīta ar izstrādāto cieto PU putuplastu. Šī detaļa tika testēta atbilstoši industrijas standartiem, lai demonstrētu tehnoloģijas ilgtspējību.

Promocijas darbā izstrādāts arī cietā PU putuplasta siltumizolācijas materiāls, kas ir lietojams būvniecībā. Mērķis bija iegūt cieto PU putuplastu no *TO* polioliem ar pazeminātu degamību. Tas tika panākts, aizvietojot potenciāli kaitīgos halogenētos antipirēnus ar mazāk kaitīgām alternatīvām – fosforu saturošu antipirēnu un grafīta intumescētu antipirēnu.

Cietā PU putuplasta, kas paredzēts autobūves industrijai, izstrādes laikā, tika konstatēts, ka no atjaunojamām izejvielām iegūtie polioli nav piemēroti materiāla iegūšanai, kam ir jāiztur pastiprināta mehāniskā slodze. To struktūrā nav pietiekami daudz OH grupu, lai iegūtu pietiekami šķērssaistītu PU polimēra matricu. Tāpēc tika veikts pētījumu cikls, lai iegūtu augstas funkcionalitātes polioli no *RO* un *TO*.

Promocijas darbs ir iedalīts trīs daļās, kas ir paskaidrotas 1. attēlā. Pirmajā daļā aprakstīti pētījumi, kas saistīti ar cietā PU putuplasta optimizēšanu, lai tas atbilstu autobūves industrijas prasībām, otrajā – jautājumi, kas saistīti ar cietā PU putuplasta siltumizolācijas izstrādāšanu, trešajā daļā – augstas funkcionalitātes poliolu sintēze no *RO* un *TO* izejvielām.



1. att. Promocijas darba struktūra.

Promocijas darba mērķis

Iegūt cietā PU putuplasta materiālu ar paaugstinātām mehāniskām īpašībām no ilgtspējīgām izejvielām un izstrādāt jaunu augstas funkcionalitātes poliolu sintēzes metodi, izmantojot Ziemeļeiropā pieejamas atjaunojamās izejvielas.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izstrādāt augsta blīvuma cieto PU putuplasta materiālu no atjaunojamām izejvielām.
2. Izstrādāt augsta blīvuma cieto PU putuplasta materiālu no PET ražošanas blakusproduktiem.
3. Pārbaudīt izstrādāto materiālu mehāniskās un termiskās īpašības un novērtēt iespēju tos izmantot autobūves industrijā triecienu absorbējošo detaļu izgatavošanai.
4. Paaugstināt cietā PU putuplasta mehāniskos stiprību, izstrādājot PU polimēra un nano izmēra pildvielu kompozīta materiālu.
5. Izstrādāt zema blīvuma cietā PU putuplasta siltumizolācijas materiālu ar pazeminātu degamību, aizstājot kaitīgos halogenētos antipirēnus ar halogēnus nesaturošiem antipirēniem.
6. Izstrādāt augstas funkcionalitātes poliolu sintēzes metodes no *RO* un *TO* atjaunojamām izejvielām.

Aizstāvamās tēzes

1. APP polioli ir vairāk piemēroti augsta blīvuma cietā PU putuplasta iegūšanai, kas pakļauti augstām mehāniskām slodzēm, salīdzinot ar *TO* un *RO* polioliem.
2. Montmorilonīta nanomālu pildviela uzlabo cietā PU putuplasta mehānisko stiprību.
3. Halogenētie antipirēni nav nepieciešami, lai iegūtu cieto PU putuplastu ar pazeminātu degamību.
4. *RO* un *TO* ķīmiskā struktūra ir piemērota, lai sintezētu augstas funkcionalitātes biopoliolus.

Zinātniskā novitāte

1. Tiek demonstrēta ilgtspējīgu izejvielu lietošana inženiertehnisku materiālu izgatavošanā.
2. Ir pierādīts, ka var aizstāt potenciāli kaitīgos halogenētos antipirēnus ar nekaitīgām alternatīvām.
3. *RO* transamidācijas/transesterifikācijas poliolu sintēzes metode tika apvienota ar oksirāna gredzenu atvēršanu, lai iegūtu augstas funkcionalitātes poliolus, kas piemēroti cietā PU putuplasta siltumizolācijas materiāla ražošanai.
4. Ir izstrādāta *TOFA* bez šķīdinātāja epoksidācijas metode, izmantojot dažādus inovatīvus katalizatorus, piemēram, jonapmaiņas sveķus un lipāzes enzīma katalizatorus.
5. *TOFA* epoksidācija ir aprakstīta ar heterogēnas reakcijas kinētisko modeli, kas var tikt izmantots sintēzes apstākļu optimizācijai.

Praktiskā nozīme

1. Izstrādāto augsta blīvuma cieto PU putuplastu var izmantot kā strukturālu materiālu inženiertehniskos risinājumos, it īpaši autobūves nozarē.
2. Izstrādāto cieto PU putuplasta siltumizolācijas materiālu ar pazeminātu degamību var izmantot celtniecības nozarē.
3. Izstrādātos augstas funkcionalitātes poliolus var lietot kā šķērssaistīšanās reaģentus PU materiālu iegūšanā.

Darba aprobācija *Scopus* indeksētos rakstos

- **M. Kirpluks**, U. Cabulis, M. Kurańska, A. Prociak, Three Different Approaches for Polyol Synthesis from Rapeseed Oil, *Key Eng. Mater.* 559 (2013) 69–74. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.559.69.
- **M. Kirpluks**, U. Cabulis, A. Ivdre, M. Kuranska, M. Zieleniewska, M. Auguscik, Mechanical and Thermal Properties of High-Density Rigid Polyurethane Foams from Renewable Resources, *J. Renew. Mater.* 4 (2016) 86–100. doi:10.7569/JRM.2015.634132.
- **M. Kirpluks**, U. Cabulis, J. Andersons, G. Japins, K. Kalnins, Modeling the Effect of Foam Density and Strain Rate on the Compressive Response of Polyurethane Foams, *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 11 (2018). doi:10.4271/05-11-02-0014.
- E. Cischino, Z. Vuluga, C. E. Ezeiza, I. L. Benito, E. Mangino, J. De Claville Christiansen, C.-G. Sanporean, F. Di Paolo, **M. Kirpluks**, P. Cabulis, A Concrete and Viable Example of Multimaterial Body: The Evolution Project Main Outcomes, in: *Procedia CIRP*, (2017) 300–305. doi:10.1016/j.procir.2017.03.292.
- **M. Kirpluks**, E. Cischino, U. Cabulis, J. Andersons, Rigid PUR foam impact absorption material obtained from sustainable resources, *AIP Conf. Proc.* (2019) 2139. doi.org/10.1063/1.5121686.
- **M. Kirpluks**, L. Stiebra, A. Trubaca-Boginska, U. Cabulis, J. Andersons, Rigid closed-cell PUR foams containing polyols derived from renewable resources: The effect of polymer composition, foam density, and organoclay filler on their mechanical properties, in: K. Thakur, Vijay, M. K. Thakur, M. R. Kessler (Eds.), *Handb. Compos. from Renew. Mater.*, Scrivener Publishing LLC, 2017: pp. 313–339. doi:10.1002/9781119441632.ch31.
- U. Cabulis, **M. Kirpluks**, J. Andersons, The Effect of Montmorillonite Type Nanoparticles on Stiffness and Flammability of Rapeseed Oil Based Polyisocyanurate Foams, *Key Eng. Mater.* 559 (2013) 19–24. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.559.19.
- **M. Kirpluks**, U. Cabulis, V. Zeltins, L. Stiebra, A. Avots, Rigid Polyurethane Foam Thermal Insulation Protected with Mineral Intumescent Mat, *Autex Res. J.* 14 (2014) 259–269. doi:10.2478/aut-2014-0026.

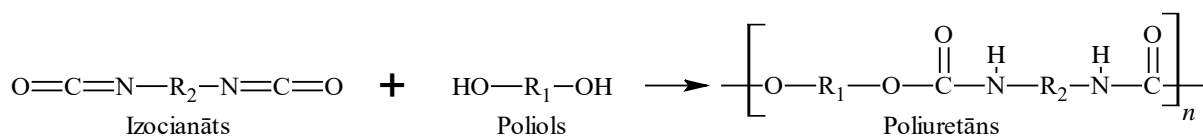
- **M. Kirpluks**, U. Cabulis, A. Avots, Flammability of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam as Sustainable Thermal Insulation Material, in: *Insul. Mater. Context Sustain., InTech*, 2016: p. 148. doi:DOI: 10.5772/61361.
- **M. Kirpluks**, D. Kalnbunde, Z. Walterova, U. Cabulis, Rapeseed Oil as Feedstock for High Functionality Polyol Synthesis, *J. Renew. Mater.* 5 (2017) 1–23. doi:10.7569/JRM.2017.634116.
- **M. Kirpluks**, D. Kalnbunde, H. Benes, U. Cabulis, Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation, *Ind. Crops Prod.* 122 (2018) 627–636. doi:10.1016/j.indcrop.2018.06.040.
- **M. Kirpluks**, E. Vanags, A. Abolins, A. Fridrihsone, U. Cabulis, Chemo-enzymatic oxidation of tall oil fatty acids as a precursor for further polyol production, *J. Clean. Prod.* 215 (2019) 390–398. doi:10.1016/j.jclepro.2018.12.323.

1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

1.1. Poliuretāna putuplasta apskats

Poliuretāna materiālu ķīmija

Poliuretāna (PU) materiāli no tipiskiem polimēriem atšķiras ar to, ka neeksistē PU monomēri. Parasti PU materiāli tiek iegūti polikondensācijas reakcijā starp OH grupu saturošām vielām – polioliem – un NCO grupu saturošām vielām – poliizocianātiem. Šī ķīmiskā reakcija ir pamatā vairumam PU materiālu ražošanas procesu, savukārt visaptverošais nosaukums “poliuretāni” var būt maldinošs, jo ar šo nosaukumu tiek apzīmēta ļoti plaša materiālu grupa. PU materiāli var būt gan cieti, gan mīksti, gan termoplastiski, gan termocietējoši. Gala materiāla īpašības visvairāk ietekmē radikāļi R_1 un R_2 , kas attēloti 1.1. attēlā, ķīmiskā struktūra un C–C saišu garums [1].



1.1. att. Poliuretāna materiālu iegūšanas ķīmiskā reakcija [1].

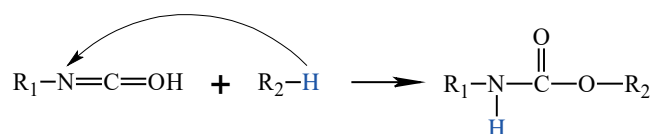
Polioli

Poliolus var iedalīt divās grupās pēc to ķīmiskā sastāva un rūpnieciskās ražošanas tehnoloģijas: poliētera un poliestera polioli [2]. Visplašāk lietotie – poliētera tipa polioli – tiek iegūti oksietilēšanas vai oksipropilēšanas reakcijas rezultātā, kurā tiek oligomerizēts sākotnējais polispirts. Cietā PU putuplasta ražošanā vairāk tiek izmantoti funkcionāli polioli, šī iemesla dēļ kā sākotnējais polispirts tiek izmantots glicerīns vai sorbitols. Rezultējošo poliolu funkcionalitāte ir $f_n = 3$ glicerīna un $f_n = 6$ sorbitola gadījumā. Etilēnoksis un propilēnoksis tiek iegūti oksidācijas reakcijā no etilēna un propilēna, kas savukārt ir tieši naftas krekinga produkti. Tāpēc var uzskatīt, ka polioli, kas iegūti oksietilēšanas vai oksipropilēšanas reakcijās, ir iegūti no naftas pārstrādes produktiem, kaut arī oligomēru ķēdes iniciatori var būt iegūti no atjaunojamām izejvielām. Visbūtiskākās poliolu raksturīpašības ir OH skaitlis, $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, skābes skaitlis, $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$, viskozitāte, $\text{mPa}\cdot\text{s}$, vidējā funkcionalitāte (OH grupu skaits uz molekulu) – f_n , vidējā molekulmasa – M_n , Da vai g/mol , un mitruma saturs, % (masas).

Polioli tiek ražoti lielos apjomos, un sagaidāmais poliolu pasaules tirgus 2025. gadā būs 45,17 miljardi USD, ja tiks izpildīta 8,5 % gada tirgus attīstības prognoze. Poliolus izmanto ne tikai PU materiālu ražošanā, bet arī kā izejvielu poliestera sveķos [3]. Šobrīd liels uzsvars tiek likts uz ilgtspējīgām tehnoloģijām, kur polioli tiek iegūti no atjaunojamām izejvielām – gan no dažādām augu eļļām, gan arī no CO_2 [4], [5]. Polioli, kas tiek iegūti ar “zaļā” ķīmijas palīdzību, tiek ražoti arī rūpnieciskos apjomos, un to ražošanas tempi pieaug straujāk nekā kopējais poliolu tirgus. Kopējais zaļo poliolu tirgus tiek novērtēts 2,63 miljardu USD vērtībā, un tiek paredzēts, ka 2021. gadā tas pieaugs līdz 4,71 miljardiem USD ar 9,5 % gada attīstības ātrumu.

Poliizocianāts

Otrs PU materiālu iegūšanas komponents ir poliizocianāts, kas ir viela, kuras struktūrā ir divas vai vairākas NCO funkcionālās grupas. NCO grupas reakcija ar aktīvu protonu ļauj iegūt tādus materiālus kā poliuretāni, poliurīnviela un poliamīdi. NCO grupas reakcija ar "aktīvu" protonu attēlota 1.2. attēlā. NCO grupa reaģē ar spirtiem, ūdeni, karbonskābēm, amīniem, urīnvielas atvasinājumiem, uretāna grupu un amīdiem. NCO grupa var reaģēt arī ar citām NCO grupām un veidot dimēru un trimēru struktūras. PU materiālu iegūšanas laikā vairākas no minētajām reakcijām notiek vienlaikus, līdz ar to iegūtais materiāls ir kopolimērs ar dažādu funkcionālo grupu sastāvu.



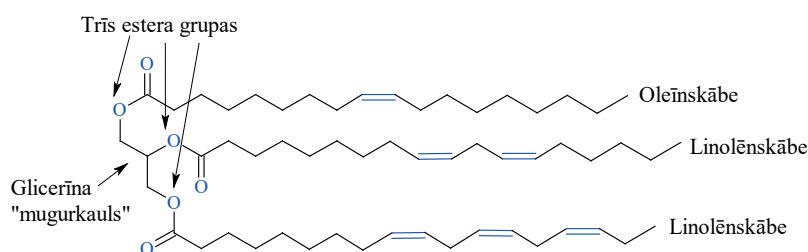
1.2. att. NCO grupas reakcija ar aktīvu protonu.

1.2. Polioliu iegūšana no ilgtspējīgām izejvielām

21. gadsimtā notiks būtiskas pārmaiņas sabiedrībā, kuru rezultātā naftas pārstrādes produkti tiks aizstāti ar dažādām atjaunojamām izejvielām [6], [7]. Polioli, kas iegūti no atjaunojamām izejvielām, ir vispiemērotākais veids, kā iegūt ilgtspējīgus PU materiālus [8].

Liels pētījumu apjoms ir veltīts dabisko eļļu izmantošanai polimēru materiālu iegūšanā [9]–[11]. Tomēr šīs izejvielas kopējais potenciāls vēl nav realizēts, un to var paplašināt, izmantojot divpadsmit "zaļās" ķīmijas pamatprincipus [12].

Visperspektīvākā atjaunojamā izejviela polioliu ražošanai ir dažādas augu eļļas – sojas, palmu, saulespuķu, kukurūzas, linu, olīveļļa, ricīneļļa u. c. [2], [11]. To ķīmiskā struktūra ir līdzīga, tās ir taukskābju triglicerīdi, kuru struktūra ir attēlota 1.3. attēlā. Visas augu eļļas, izņemot ricīneļļu, lai tās varētu lietot PU materiālu ražošanā, ir ķīmiski jāmodificē. To struktūrā ir jāievada OH grupas [13]–[15]. No visiem biopoliolu iegūšanas veidiem kā perspektīvākos var definēt divus. Lai iegūtu poliolus, var modificēt taukskābju struktūrā esošās dubultsaites, vai arī ir iespējams modificēt taukskābju triglicerīdu estera saites [16].



1.3. att. Vispārēja taukskābju triglicerīdu ķīmiskā struktūra.

Augu eļļu epoksidēšana un oksirāna gredzenu atvēršana

Plaši pētīta ir augu eļļu epoksidēšanas reakcija, jo iegūtos savienojumus var izmantot dažādās nozarēs. Epoksīdus lieto polispirtu, glikolu, plastifikatoru, temperatūras izturīgu

smērvielu ražošanā, kā arī dažādu polimēru materiālu iegūšanā, piemēram, poliuretāna, poliestera un epoksīda sveķu ražošanā [17], [18]. Augu eļļu epoksidēšanas reakcija poliolu iegūšanai arī ir plaši pētīta, un polioli ir iegūti no sojas [19], palmu, rapšu [20]–[22], rīcina [23], jatropha [24], [25], saulespuķu [26] un citām eļļām [27]–[30]. Visizplatītākā augu eļļu epoksidēšana tiek veikta ar *in-situ* ģenerētu peroksiskābi – peroksiskudrskābi vai peroksietīkskābi, kas tiek iegūtas karbonskābju un ūdeņraža peroksīda reakcijā stipras skābes klātbūtnē. Šīs metodes galvenais trūkums ir dažādās oksirāna grupas blakus reakcijas, kas arī tiek katalizētas ar skābes katalizatoru [31]. Turklāt mazmolekulārās karbonskābes ir jāattīra no sintezētā epoksīda produkta, kas sadārdzina procesu un neatbilst “zaļās” ķīmijas pamatprincipiem. Peroksietīkskābe, salīdzinot ar peroksiskudrskābi, ir vairāk piemērota augu eļļu epoksidācijai, jo reakcija ar peroksiskudrskābi notiek ļoti intensīvi, kas var radīt nekontrolētu sintēzes vides sakaršanos [32]–[34].

Poliolus iegūst no epoksidētās augu eļļas oksirāna gredzena atvēršanas reakcijā ar dažādiem spirtiem vai halogēnskābēm [2], [11], [16]. Reāģents, ar kuru tiek atvērts oksirāna gredzens, visvairāk ietekmēs rezultējošā poliola un PU materiāla īpašības. Polioli, kuru struktūrā ir otrējās OH grupas ar vidējo funkcionalitāti ($f_n = 2-3$), ir vairāk piemēroti elastomēru vai mīkstā PU putuplasta iegūšanai [1], [35], [36]. Polioli, kas iegūti, oksirāna gredzenu atverot ar dietilēnglikolu (DEG), ir vairāk piemēroti cietā PU putuplasta ražošanai, jo to struktūrā ir pirmējās OH grupas un to vidējā funkcionalitāte ir relatīvi augsta $f_n = 3-5$ [1], [37], [38]. Pirmējās OH grupas ir vairāk reaģētspējīgas ar NCO grupām, kas ir īpaši būtiski ātri cietējošiem PU materiāliem, piemēram, cietajam PU putuplastam, kas iegūts ar izsmidzināšanas metodi [39], [40].

LV KĶI ir izstrādāta poliolu sintēzes metode no *RO* un *TO*, izmantojot transamidēšanas/transesterificēšanas reakciju ar DEOA vai TEOA. Šādus poliolus raksturo relatīvi zema funkcionalitāte ($f_n = 1,7-2,6$), kas var samazināt no tiem iegūto cietā PU putuplasta mehānisko stiprību [15], [41]. *RO* un *TO* esošās funkcionālās grupas ļauj pilnveidot šo poliolu sintēzes metodes, lai iegūtu poliolus ar augstu funkcionalitāti. Veicot *RO* un *TO* dubultsaišu epoksidāciju, OH grupas var ievadīt pēc tam, veicot oksirāna gredzenu atvēršanu ar dažādiem polifunkcionāliem spirtiem. Šo poliolu sintēzi var turpināt, pievienojot polifunkcionālā spirta pārākumu, lai veiktu transesterifikācijas reakciju *RO* gadījumā vai esterifikācijas reakciju *TO* gadījumā. Līdzīgas struktūras augstas funkcionalitātes polioli iepriekš ir sintezēti no sojas eļļas, kuru vidējā molekulmasa bija 3800–5900, taču autori no šiem polioliem nav ieguvuši un pētījuši PU materiālus [42]. Augsti funkcionālu poliolu sintēze no *RO* un *TO* tiek aprakstīta promocijas darba 3.4. un 3.5. nodaļā.

2. MATERIĀLI UN METODES

Ilgspējīgo poliolu izmantošana augsta blīvuma cietā PU putuplasta iegūšanā

Izmantoto poliolu raksturīpašības redzamas 2.1. tabulā. Augsta blīvuma cietā PU putuplasta iegūšanai tika izmantoti divi polioli, kas tiek sintezēti no atjaunojamām izejvielām: *TO_TEOA* (tallu eļļas poliols) un *RO_TEOA* (rapšu eļļas poliols) [15], [43], [44]. Tika izmantoti arī divi dažādi APP polioli, kas tika iegūti no pārstrādāta PET. APP polioli tiek ražoti no PET rūpnieciskajiem atkritumiem kompānijā “*Neo Group*”, Lietuvā. APP poliolus ieguva PET glikolīzes procesā ar DEG. Mainot reaģentu attiecību un sintēzes parametrus, tiek iegūtas divas dažādas APP poliolu frakcijas [41]. Šie polioli tika izmantoti, lai izstrādātu augsta blīvuma cietā PU putuplasta receptūras.

2.1. tabula

Izmantoto poliolu raksturīpašības

Poliola tips		OH skaitlis, mg _{KOH} /g	Viskozitāte pie 25 °C, mPa·s	Skābes skaitlis, mg _{KOH} /g	M_n , g/mol	f_n	Mitruma saturs, %
No atjaunojamām izejvielām iegūti polioli	<i>TO_TEOA</i>	342	280 ± 25	<5	391	2,4	0,24
	<i>RO_TEOA</i>	301	190 ± 25	<5	474	2,6	0,05
No pārstrādāta PET iegūti polioli	<i>Neopolyol 240 (NEO 240)</i>	258	5000 ± 500	<5	683	3,1	0,04
	<i>Neopolyol 380 (NEO 380)</i>	366	3500 ± 500	<5	505	3,3	0,12

Cietā PU putuplasta nanokompozītu iegūšana

Promocijas darbā cietā PU putuplasta struktūra tika stiegrota ar nano izmēra pildvielām. Divu veidu komerciāli ražotas nanomālu pildvielas (*Cloisite 15A* un *Cloisite 30B*) tika izmantotas, lai iegūtu cietā PU putuplasta nanokompozītus. Šo organomālu pildvielu raksturīpašības aprakstītas 2.2. tabulā. Konkrēto nanomālu ievadīšana cietā PU putuplasta struktūrā ir aprakstīta 2.1. attēlā, kur nanomālus ievadīja *NEO_380* poliolā, tos disperģējot trīs dažādos veidos, kā arī tika veikta nanomālu eksfoliācija, tos ievadot poliizocianāta komponentā. Nanomālu dispersijas tika analizētas, izmantojot *XRD* analīzi, kā arī tika noteikta to ietekme uz cietā PU putuplasta morfoloģiskajām, mehāniskajām un termiskajām īpašībām.

2.2. tabula

Cloisite 15A un *Cloisite 30B* nanomālu raksturīpašības

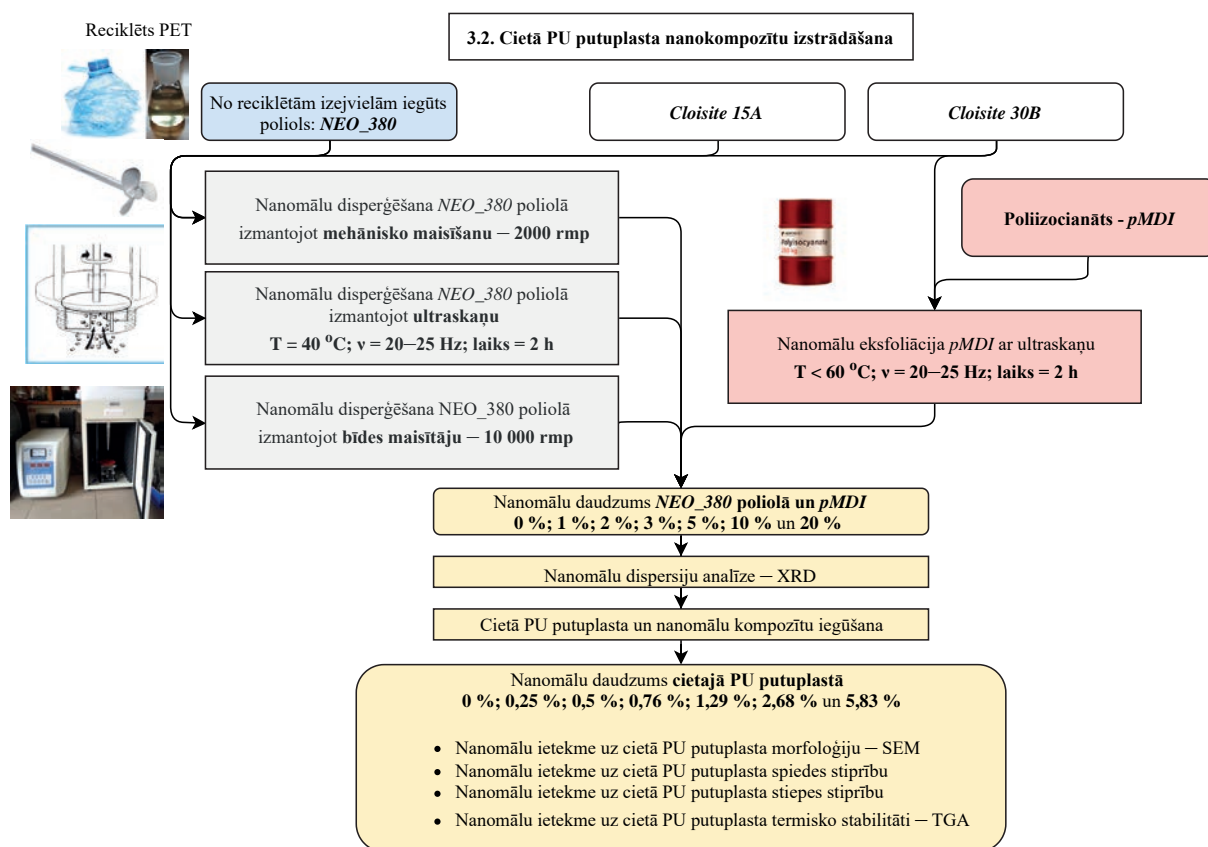
Nanodaļiņas	Organomālu modifikators	Modifikatora daudzums	Mitruma saturs	Svara zudums	Blīvums	Starpplākšņu attālums
<i>Cloisite 15A</i>	2M2HT*	125 meq uz 100 g mālu	<2 %	43 %	1,66 g/cm ³	31,5 Å
<i>Cloisite 30B</i>	MT2EtOH*	90 meq uz 100 g mālu	<2 %	30 %	1,98 g/cm ³	18,5 Å

2M2HT: dimetil, dehidrogenētas taukskābes amonija sāls;

HT – dehidrogenēta taukskābe;

MT2EtOH: metil, taukskābes bis-2-hidroksietil amonija sāls;

T – taukskābe.



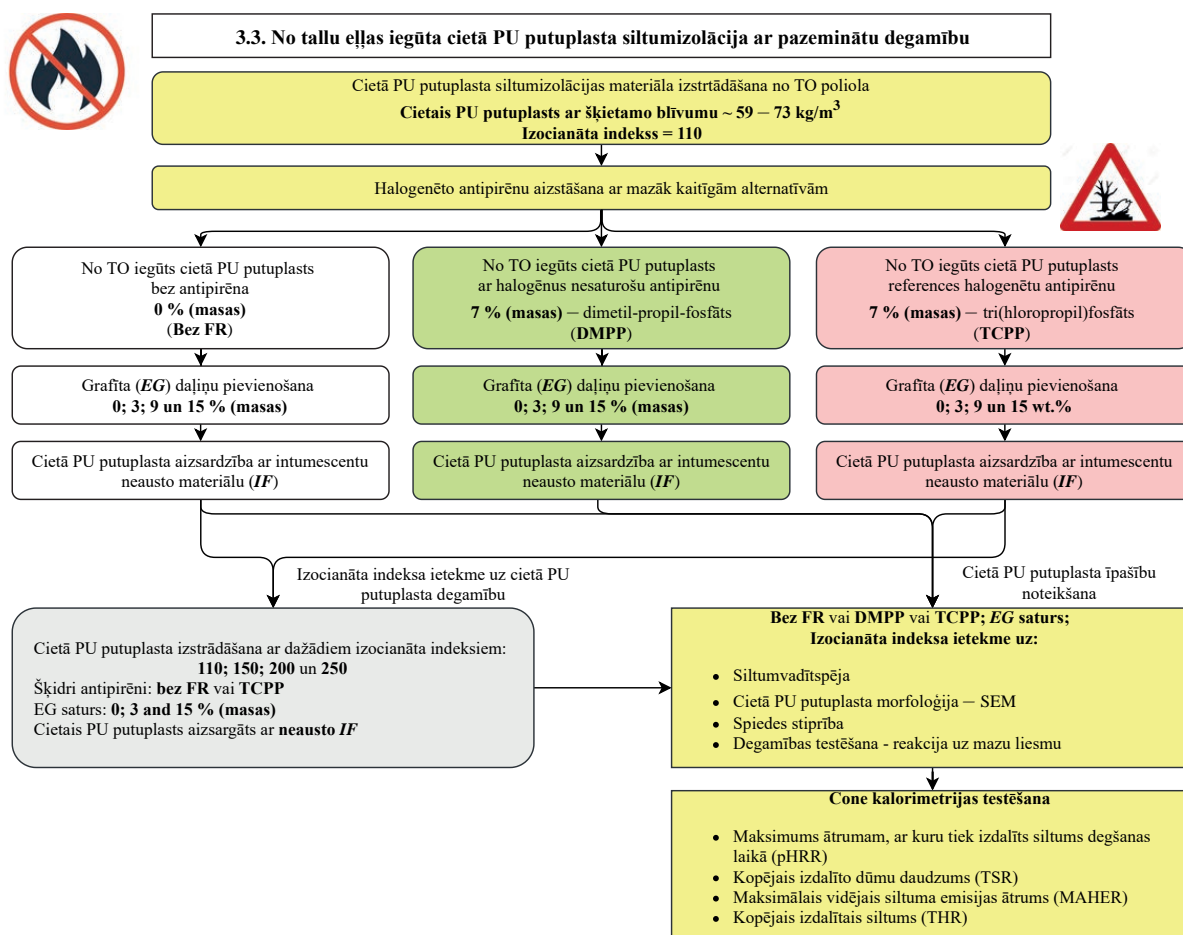
2.1. att. Nanomālu ievadīšana cietā PU putuplastā un iegūtā kompozīta īpašību raksturošana.

No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācijas ar pazeminātu degamību iegūšana

Cietā PU putuplasta degamības samazināšanai kā antipirēns visplašāk tiek izmantots tri(hloropropil)fosfāts (TCPP). Šo potenciāli kaitīgo halogenēto antipirēnu varētu tieši aizstāt ar citu aditīvo antipirēnu – dimetil-propil-fosfātu (DMPP). Cits veids, kā samazināt cietā PU putuplasta degamību, būtu izmantot intumescentu antipirēnu. Intumescenti antipirēni ir vielas, kas materiāla degšanas laikā siltuma ietekmē izplešas un veido nedegošu aizsargkārtu virs degošā polimēra, tādējādi slāpējot liesmas. Kā intumescentu antipirēns tika izmantota speciāla grafīta pildviela (EG), kas ir modificēta, lai degšanas laikā grafīts izplestos. Papildus tam tika apskatīts vēl viens veids, kā samazināt cietā PU putuplasta degamību, izveidojot kompozīta materiālu ar nedegošu, intumescentu neaustu materiālu (*intumescent flame retardant non-woven fabric – IF*).

TCPP antipirēns tika aizstāts cietā PU putuplasta receptūrās, kurās kā galvenais poliols tika izmantots poliols, kas iegūts tallu eļļas amidēšanas reakcijā ar dietanolamīnu (*TO_DEOA*). Izstrādātās cietā PU putuplasta receptūras tika modificētas, lai pārbaudītu jauno nehalogenēto antipirēnu ietekmi uz materiāla degamību, ko noteica, izmantojot šādus testēšanas standartus: *Cone Calorimeter – ISO 5660* un reakcija uz liesmu – *ISO 11925-2*. Cietajā PU putuplasta receptūrā tika izmantoti 7 % (masas) tradicionālo aditīvo antipirēnu: TCPP un DMPP. Papildus tam tika pievienota EG pildviela ar koncentrāciju 0 %; 3 %; 9 % un 15 % (masas). Sinerģijas efekts starp EG un poliizocianurāta (PIR) grupām tika pārbaudīts, izstrādājot cieto PU putuplastu ar dažādiem izocianāta indeksiem (110; 150; 200 un 250).

Visbeidzot tika izstrādāts cietā PU putuplasta un neaustā materiāla *IF* kompozīts, iegūstot “*Sandwich*” tipa struktūru, kurā siltumizolācijas materiāls ir pasargāts ar *IF* pārklājumu. Šo kompozītu ieguva, ielejot cietā PU putuplasta reaģējošo masu tērauda veidnē, kas izklāta ar *IF* materiālu. Šādā veidā tika izveidots pietiekami spēcīgs adhēzijas slānis starp PU putuplastu un *IF*, un nebija nepieciešamas izmantot līmi. No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācijas degamības samazināšanas eksperimentu plāns redzams 2.2. attēlā.

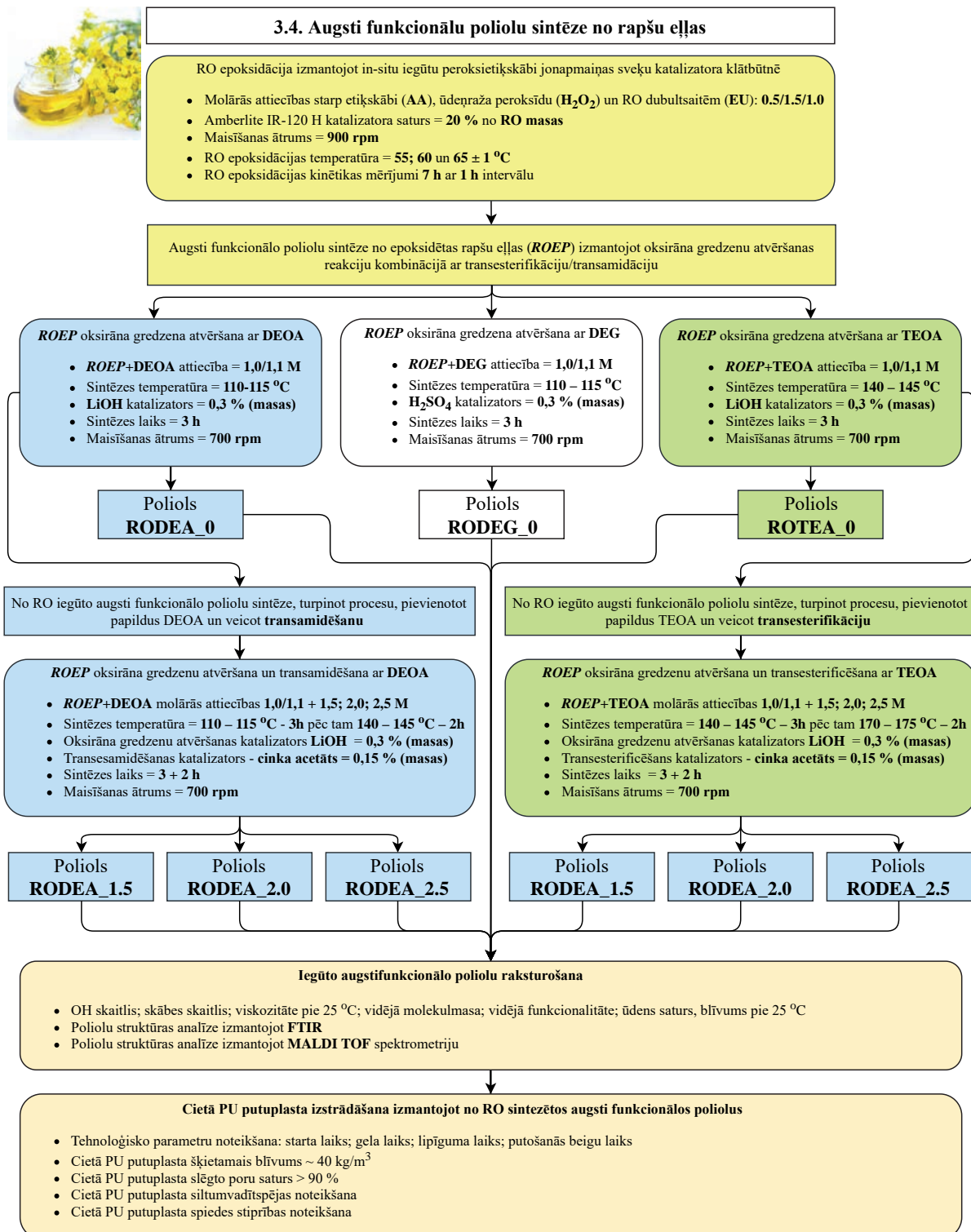


2.2. att. No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācijas degamības samazināšana.

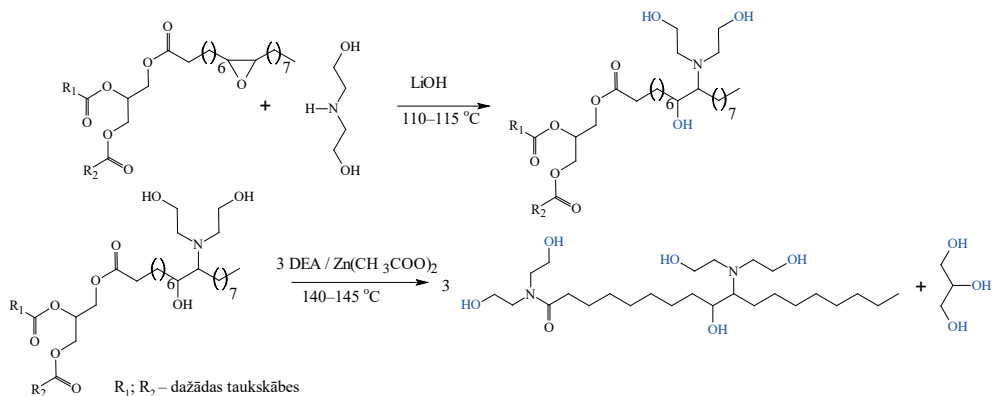
Augsti funkcionālo poliolu sintēze no rapšu eļļas

RO_DEOA un *RO_TEOA* funkcionalitāte ir relatīvi zema. Promocijas darbā tika izstrādāta augsti funkcionālu poliolu sintēzes metode no RO. Šo poliolu sintēzei vispirms tika iegūta epoksidēta rapšu eļļa (*ROEP*). Augstas funkcionalitātes poliolus ieguva no *ROEP*, izmantojot oksirāna gredzena atvēršanu ar dažādiem polifunkcionāliem spirtiem, piemēram, *DEOA* un *TEOA*. Oksirāna gredzenu atvēršanu ar *DEG* izmantoja, lai iegūtu referenču polioli, jo šāda tipa biopolioli ir visplašāk aprakstīti pieejamajā literatūrā [38], [45]–[48]. Molārās attiecības starp oksirāna gredzeniem un polispirtiem tika pieņemtas kā 1,0/1,1. Tādējādi tika iegūti trīs dažādi polioli *RODEA_0*; *ROTEA_0* un *RODEG_0*. Lai iegūtu poliolus ar paaugstinātu OH grupu funkcionalitāti, papildus oksirāna gredzenu atvēršanai tika izmantota arī rapšu eļļas triglicerīdu transamidēšanas/transesterificēšanas reakcija. Pēc *ROEP* oksirāna gredzenu atvēršanas tika palielināts polispirtu pārākums sintēzes reaktorā. Papildus

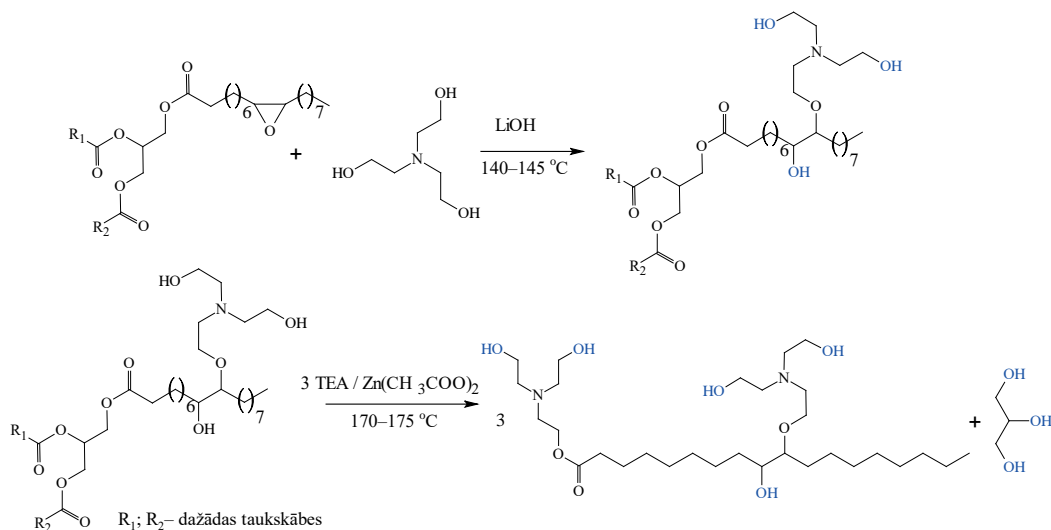
tika pievienoti 1,5 M; 2,0 M un 2,5 M DEOA un TEOA. No rapšu eļļas iegūto augsti funkcionālo polioliu sintēžu shēma ir redzama 2.3. attēlā. Idealizētā polioliu iegūšanas reakcijas shēmas – 2.4. un 2.5. attēlā.



2.3. att. Augsti funkcionālo polioliu, kas iegūti no rapšu eļļas, sintēžu shēma.



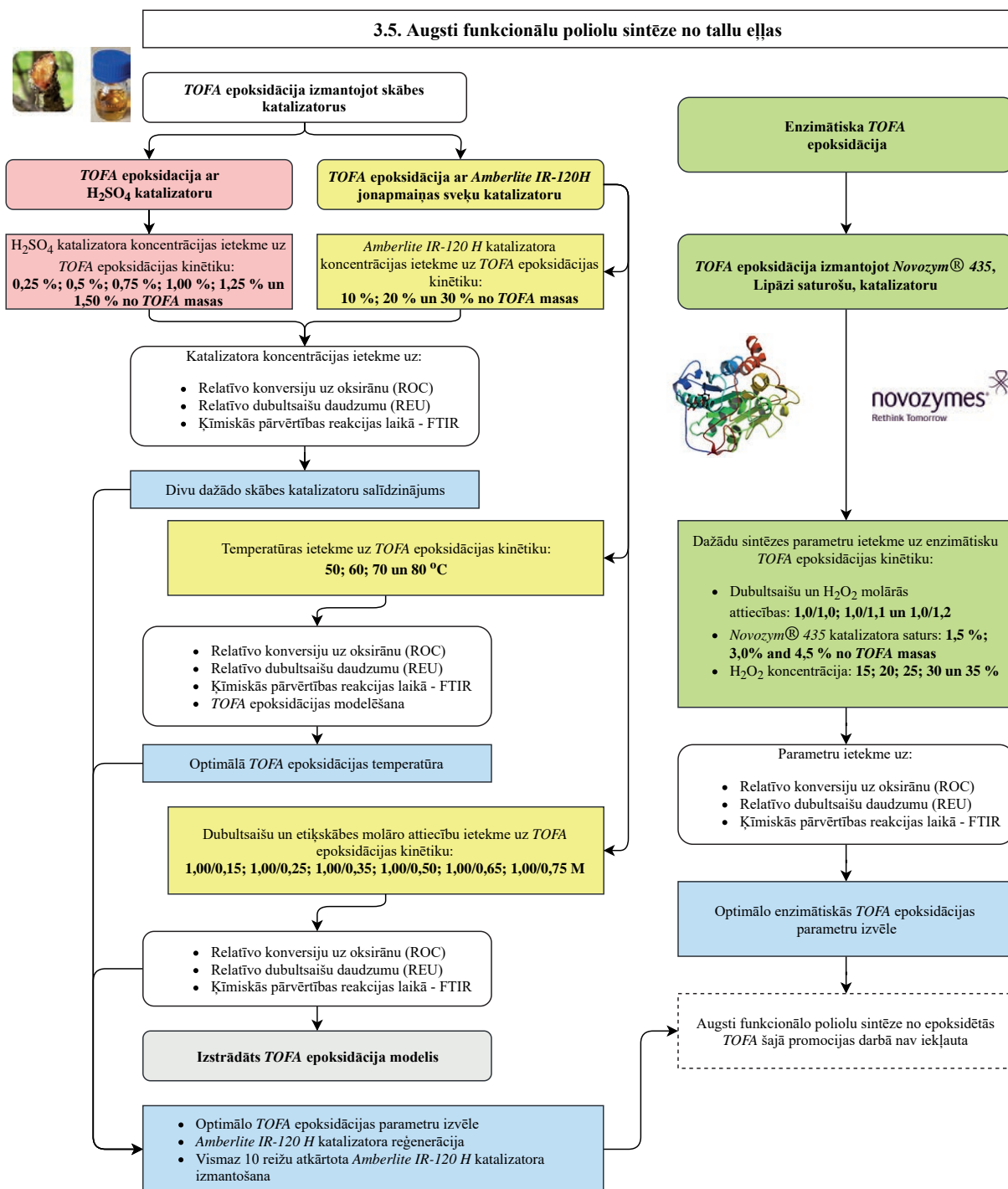
2.4. att. Idealizēta RODEA 2.5 poliola sintēzes shēma.



2.5. att. Idealizēta ROTEA 2.5 poliola sintēzes shēma.

Augsti funkcionālu poliolu sintēze no tallu eļļas

Tallu eļļas (*TO*) struktūrā, līdzīgi kā *RO* gadījumā, ir iespējams ievadīt OH funkcionālās grupas, vispirms oksidējot *TO* dubultsaites par oksirāna gredzeniem, pēc tam veicot oksirāna gredzenu atvēršanu. *TO* epoksidācija ir relatīvi maz pētīta, tāpēc promocijas darbā tika padziļināti pievērsta uzmanība optimālo *TO* epoksidācijas parametru piemeklēšanai. Epoksidācijas reakcija visbiežāk tiek veikta ar dažādām peroksikarbonskābēm, kas *in-situ* tiek iegūtas no karbonskābes un H₂O₂. Peroksiskābju iegūšana tiek katalizēta ar dažādiem katalizatoriem. Galvenais mērķis bija izstrādāt bezšķīdinātāja *TOFA* epoksidācijas metodi, kas atbilstu “zaļās” ķīmijas pamatprincipiem. Iegūtās epoksidētas tallu eļļas taukskābes (*ETOFA*) varētu izmantot augsti funkcionālu poliolu sintēzē. Izstrādātā *TOFA* epoksidācija metode ļauj atteikties no papildu sintēzes soļa, kurā pirms epoksidācijas tiek iegūti *TOFA* metilesteri, kas padara izstrādāto procesu vienkāršāku, līdz ar to – ekonomiski izdevīgāku. Tika pētīti trīs dažādi epoksidācijas katalizatori: sērskābe, heterogēns katalizators – skābie jonapmaiņas sveķi *Amberlite IR 120 H* un imobilizēts lipāzes enzīms *Novozym® 435* – ar mērķi iegūt pēc iespējas lielāku dubultsaišu konversiju par oksirāna gredzeniem. Veikto eksperimentu shēma redzama 2.6. attēlā.



2.6. att. Eksperimentu plāns augsti funkcionālu poliolu sintēzei no tallu eļļas.

Analīžu metodes

Sintezēto poliolu un to starpproduktu analīžu metodes ir redzamas 2.3. tabulā, cietā PU putuplasta analīžu metodes – 2.4. tabulā.

Poliolu un to starpproduktu analīžu metodes

Analīžu metode	Nosakāmais parametrs	Iekārta	Attiecīgais testēšanas standarts
Titrometrija	OH skaitlis	Laboratorijas birete, tilpums 25 mL, precizitāte ± 0,3 mL	<i>DIN 53240-2</i>
	Skābes skaitlis		<i>DIN 53402</i>
	Joda skaitlis		<i>ISO 3961:2013</i>
	Oksirāna grupu saturs (OO _{ex})		<i>ASTM D1652-11</i>
	Poliola mitruma saturs	<i>Denver Instrument Model 275KF</i> automātiskās titrēšanas iekārta	Alternatīva metode <i>DIN 51777</i>
Viskozitāte	Viskozitāte	<i>Thermo Scientific HAAKE</i> – rotācijas viskozimetrs	
Gēla caurlaidības hromatogrāfija (GPC)	Vidējā molekulmasa (M_n) un poliolu vidējā funkcionalitāte (f_n)	<i>GPC Knauer</i> aprīkots ar refrakcijas indeksa detektoru (<i>Detector RI</i>); kolonnas pildījums – polistirols/divinilbenzols; molekulmasas noteikšanas diapozons līdz 300 000 Da; tetrahidrofurāna eluents ar plūsmu 0,8 mL/min.	
<i>FTIR</i>	Poliolu ķīmiskā struktūra	<i>Thermo Fisher Nicolet iS50</i> spektrometrs ar izšķirtspēju 4 cm ⁻¹ , 32 skenējumi. <i>FTIR</i> spektri tika uzņemti, izmantojot pilnīgo iekšējo atstarošanās metodi ar ZnSe un dimanta prizmu.	
Masas spektroskopija	Poliolu ķīmiskā struktūra	<i>MALDI-TOF</i> spektri tika uzņemti ar <i>Ultraflex, Bruker Daltonics</i> spektrometru. Tika apkopota 3000 mērījumu summa ar <i>DPSS Nd: YAG</i> lāzeru (355 nm, 1000 Hz). Paraugi tika pagatavoti ar pilienu izžāvēšanas paņēmieni, kur paraugu šķīdums (10 mg/mL), DHB (2,5-dihidroksibenolskābes; 20 mg/mL) tika izmantots kā matrica un nātrijs (NaCF ₃ COO; 10 mg/mL) tika izmantots kā kationizēšanas aģents, kas tika izšķīdināti THF attiecībās 4 μL : 20 μL : 1,1 μL. Paraugu pilieni tika izžāvēti istabas temperatūrā uz slīpēta tērauda plāksnes.	

Cietā PU putuplasta testēšanas metodes un attiecīgie standarti

Nosakāmais parametrs	Iekārta
Cietā PU putuplasta šķietamais blīvums	Digitālais bīdmērs, izšķirtspēja 0,01 mm; laboratorijas svāri, izšķirtspēja 0,001 g; testēšana atbilstoši <i>ISO 845</i>
Cietā PU putuplasta putošanās tehnoloģiskie parametri	Cietā PU putuplasta receptūra tika optimizēta, izmantojot <i>FOAMAT</i> iekārtu. Iekārta nosaka putuplasta tehnoloģiskos parametrus: starta laiks, gēla laiks, putošanās beigu laiks, lipīguma laiks. Putošanās procesa kinētika tiek reģistrēta kā putuplasta augstuma izmaiņa laikā, temperatūras un spiediena izmaiņa putuplasta iekšienē, kā arī uzputotā materiāla dielektriskās polarizācijas izmaiņa laikā.
Spiedes stiprība	<i>Zwick/Roel I1000 N</i> testēšanas iekārta atbilstoši <i>ISO 844</i> standartam
Stiepes stiprība	<i>Zwick/Roel I1000 N</i> testēšanas iekārta atbilstoši <i>ISO 1926</i> standartam
Slēgto poru saturs	LV KĶI izstrādātā iekārta atbilstoši <i>ISO 4590</i> standartam
Siltumvadītspēja	<i>Linseis HMF 200</i> , mērījuma diapazons no 0 °C līdz +20 °C atbilstoši <i>ISO 8301</i> .
Sakņējošais elektronu mikroskops (SEM)	<i>Tescan TS 5136 MM SEM</i> ar otrējo elektronu (SE) detektoru. Paraugi tika sagriezti 1 cm × 1 cm × 0,2 cm lielos kubos un pārklāti ar zelta kārtu, izmantojot <i>Emitech K550X</i> iekārtu (strāva 25 mA, laiks 2 min). Attēli tika apstrādāti ar <i>Vega TC</i> programmu.
Cietā PU putuplasta ķīmiskā struktūra – <i>FTIR</i>	<i>Thermo Fisher Nicolet iS50</i> spektrometrs ar izšķirtspēju 4 cm ⁻¹ , 32 skenējumi. <i>FTIR</i> spektri tika uzņemti, izmantojot pilnīgo iekšējo atstarošanās metodi ar ZnSe un dimanta prizmu.

2.4. tabulas turpinājums

Nosakāmais parametrs	Iekārta
Stiklošanās temperatūras noteikšana, izmantojot dinamiski mehānisko analīzi (DMA)	<i>Mettler Toledo DMA/SDTA 861e</i> iekārta spiedes režīmā. DMA analīze tika veikta, slogojot paraugu ar konstantu frekvenci 1 Hz un amplitūdu 20 μm . Paraugu sildīja ar ātrumu 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no -50°C līdz 200°C . Stiklošanās temperatūru (T_g) noteica kā tanš pīķi.
Cietā PU putuplasta termiskā stabilitāte izmantojot termogravimetrisko analīzi (TGA).	<i>Discovery TGA</i> iekārta no TA instruments. Cietā PU putuplasta paraugi ar iesvaru $10\text{ mg} \pm 1\text{ mg}$ novietoti plaģina tīģeļos un testēti skābekļa vai skābekļa atmosfērā ar sildīšanas ātrumu 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ temperatūras diapazonā no 25°C līdz 1000°C . Dati apstrādāti ar <i>OriginPro 8.5.1.</i> un <i>TA Instruments Universal Analysis 2000 v4.5A</i> programmām.
Cietā PU putuplasta degamība – Cone kalorimetra tests	Materiāla reakcija uz 35 kW/m^2 lielu siltuma plūsmu tika noteikta, izmantojot <i>Fire Testing Technology Ltd.</i> kalorimetru <i>FTT Dual Cone Calorimeter</i> . Tika noteikts: maksimums ātrumam, ar kuru tiek izdalīts siltums ($p\text{HRR}$, kW/m^2); kopējais izdalīto dūmu daudzums (TSR , m^2/m^2) un maksimālais vidējais siltuma emisijas ātrums (MARHE , kW/m^2) atbilstoši <i>ISO 5660</i> standartam.
Cietā PU putuplasta degamība – reakcija uz liesmu	Reakcijas uz liesmu tests (mazās liesmas aparāts), izgatavots <i>Fire Testing Technologies, UK</i> , testēts atbilstoši <i>ISO 11925-2</i> standartam. Cietā PU putuplasta parauga apakšējā šķautne tika pakļauta propāna liesmai, kas pielikta 45° leņķī uz 15 s. Pēc tam liesmas avots tika noņemts, un paraugs brīvi dega vēl 15 s.

3. GALVENIE REZULTĀTI

3.1. No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūts cietais PU putuplasts

Viens no promocijas darba mērķiem bija izstrādāt cietā PU putuplasta materiālu, izmantojot atjaunojamās vai reciklētas izejvielas, ar salīdzināmām mehāniskām īpašībām, kā alternatīviem materiāliem, kas iegūti no naftas pārstrādes produktiem. Izstrādāto materiālu autobūves industrijā izmanto par trieciena absorbcijas materiālu automašīnas priekšējam bamperim. Tāpēc bija svarīgi noteikt un paredzēt šķietamā blīvuma un deformācijas ātruma ietekmi uz materiāla mehānisko stiprību, kas tika veikts, izstrādājot matemātisko modeli. Visbeidzot, tika izgatavots ar izstrādāto cieto PU putuplastu pildīts priekšējā bampera prototips, kas vēlāk tika pakļauts trieciena testiem.

Augsta blīvuma cietā PU putuplasta receptūra

Kā pamata polioli izstrādātajās receptūrās tika ņemti no atjaunojamām vai reciklētām izejvielām iegūti polioli. Tika izstrādātas četras receptūras ar izocianāta indeksu 160, lai varētu salīdzināt šos materiālus. Izocianāta indekss ir izocināta molārā attiecība pret OH grupām, kas reizināta ar 100. Izstrādātās cietā PU putuplasta receptūras ir redzamas 3.1. tabulā. Norādītais atjaunojamo/reciklēto vielu daudzums ir pieņemts, balstoties uz stehiometriskajām attiecībām, sintezējot biopoliolus un APP poliolus, kā arī tika ņemts vērā sorbitola daudzums *Lupranol 3422* poliolā. Receptūru tehnoloģiskie parametri – starta, gela, putuplasta celšanās un lipīguma laiks tika noteikti, veicot laboratorijas “cup” testus. No šiem testiem tika iegūti paraugi, lai noteiktu brīvā putojuma šķietamo blīvumu un slēgto poru saturu. Papildus tam cietā PU putuplasta receptūrām tika noteikts šķērssaišu blīvums jeb molekulmasas garums starp šķērssaišu punktiem (M_c), kas tika aprēķināts, balstoties uz reaģējošo poliolu un izocianāta vidējo molekulmasu un funkcionalitāti, izmantojot U. Stirnas u. c. aprakstīto metodi [39].

Salīdzināmo poliolu funkcionalitāte, viskozitāte un reaģētspēja atšķiras, un tas arī ietekmē atšķirības brīvajā šķietamajā PU putuplasta blīvumā. Lai varētu salīdzināt izstrādātos materiālus, cieto PU putuplasts tika iegūts, materiālu formējot slēgtā tērauda formā, kas ļāva iegūt cieto PU putuplastu ar līdzīgu šķietamo blīvumu – ap 200 kg/m^3 . Līdzīga blīvuma sasniegšanai netika mainīts uzputošanās reaģenta daudzums, jo tas izmainītu iegūtās polimēru matricas ķīmisko sastāvu, jo ūdens reaģē ar izociantātu un piedalās polimerizācijas procesā. Atšķirīgas cietā PU putuplasta šķietamā blīvuma vērtības neļautu salīdzināt dažādo poliolu ietekmi uz iegūtā materiāla mehāniskajām īpašībām.

3.1. tabula

PU putuplasta receptūra, atjaunojamo/reciklēto vielu daudzums, brīvais šķietamais PU putuplasta blīvums, slēgto poru daudzums un M_c

Poliola komponente	TO_TEOA poliols	RO_TEOA poliols	NEO 240	NEO 380
Poliols, kas iegūts no ilgtspējīgiām izejvielām, <i>pbw</i>	80,0			
Saūšanas reaģents, <i>Lupranol 3422, pbw</i>	20,0			
Antipirēns, TCPP, <i>pbw</i>	20,0			
Uzputošanās reaģents, ūdens, <i>pbw</i>	1,0			
Katalizators, PC CAT NP 10, <i>pbw</i>	0,3	0,3	1,6	1,6
Virsmas aktīvā viela, <i>NIAX Silicone L6915, pbw</i>	2,0			
Poliizocianāts pMDI, <i>pbw</i>	184	189	150	193
Izocianāta indekss	160	160	160	160
Receptūras raksturīpašības				
Atjaunojamo/reciklēto izejvielu daudzums cietajā PU putulastā, %	26	26	29	25
Cietā PU putuplasta raksturīpašības				
Brīvā putojuma šķietamais blīvums, kg/m ³	140	155	161	145
Slēgto poru saturs, %	96	99	91	99
Šķietamais PU putuplasta blīvums paraugiem, kas iegūti izmantojot, slēgtu tērauda formu, kg/m ³	203	203	208	210
M_c , g/mol	552	536	499	453

No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūto polioliu ietekme uz cietā PU putuplasta morfoloģiju

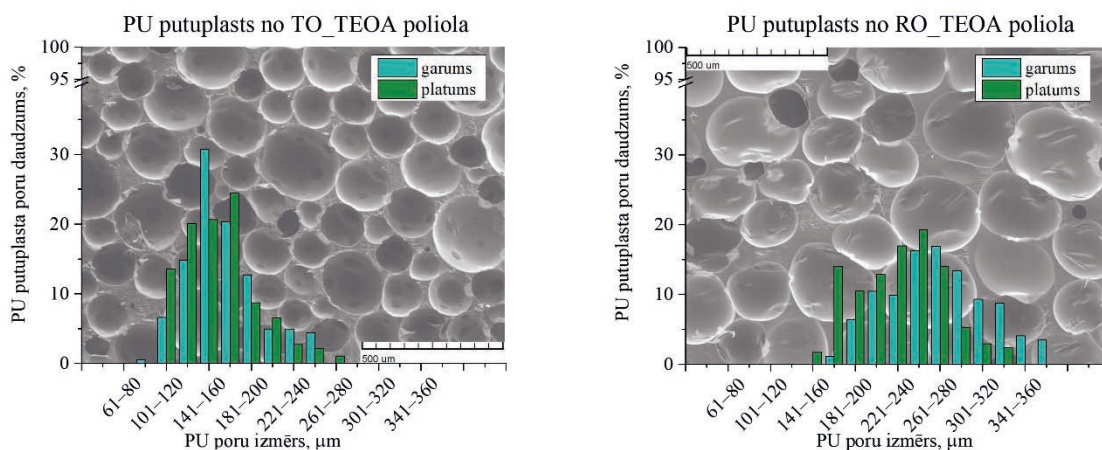
Iegūtie augsta blīvuma cietā PU putuplasta paraugi tika pētīti, izmantojot *SEM*, ar kuras palīdzību tika noteikts vidējais poru garums, platums un anizotropijas indekss, kas ir apkopoti 3.2. tabulā. Dažādie polioli neietekmēja cietā PU putuplasta morfoloģijas izotropiju, un iegūtie materiāli tika raksturoti ar vidējo anizotropijas indeksu $0,98 \pm 0,03$. Tas ir galvenokārt materiāla iegūšanas veida dēļ, jo slēgtā tipa forma neļauj PU putuplasta reaģējošai masai izstiepties putuplasta augšanas virzienā. Salīdzinot dažādos poliolus, ir redzams, ka no APP polioliem iegūtais PU putuplasts ir raksturojams ar stipri smalkāku poru struktūru un augstāku putuplasta poru blīvumu. Vismazākā izmēra poras bija paraugiem, kas iegūti, izmantojot *NEO 380* polioliu. Iegūtā cietā PU putuplasta poru izmēru histogrammas kopā ar *SEM* attēliem redzamas 3.1. un 3.2. attēlā.

3.2. tabula

No atjaunojamām un reciklētām izejvielām iegūto cietā PU putuplasta poru izmēri, anizotropijas indekss un poru blīvums

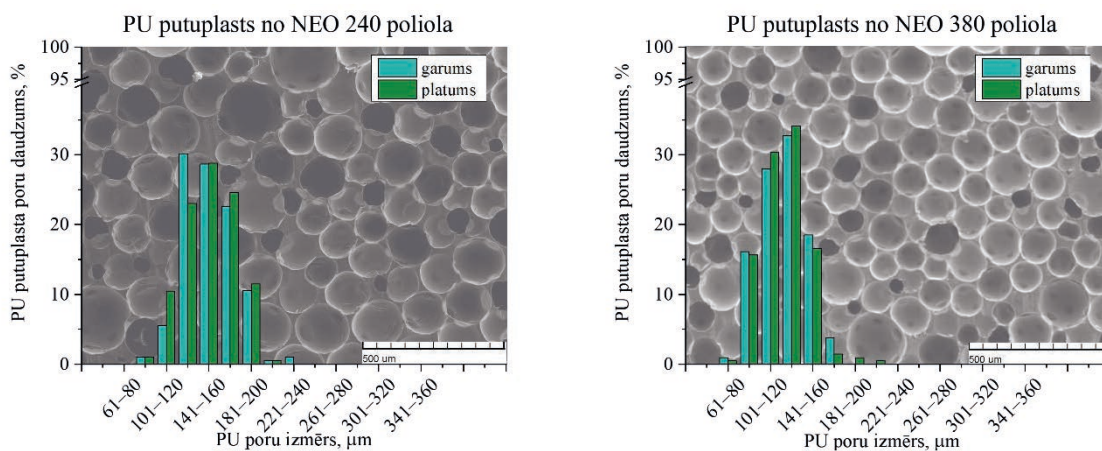
Poliols	Poru garums, μm	Poru platums, μm	Anizotropijas koeficients	Poru blīvums, poras uz $\text{cm}^3 \cdot 10^{12}$
TO TEOA	160 ± 30	170 ± 30	$0,96 \pm 0,02$	1,360
RO TEOA	250 ± 40	270 ± 50	$0,94 \pm 0,02$	0,323
NEO 240	160 ± 20	150 ± 20	$1,01 \pm 0,02$	1,550
NEO 380	120 ± 20	120 ± 20	$1,00 \pm 0,02$	5,180

No cietā PU putuplasta, kas iegūts no biopolioliem, poru izmēru histogrammām var redzēt, ka materiālam, kas iegūts no *RO*_TEOA poliola, ir vislielākais poru izmēra sadalījums un visnevienmērīgākā poru struktūra. Turpmākie rezultāti norādīs, ka lielais poru izmērs ir viens no iemesliem, kāpēc no *RO*_TEOA poliola izgatavotajam cietajam PU putuplastam ir zema mehāniskā stiprība. Ķīmiskā struktūra *TO*_TEOA un *RO*_TEOA polioliem ir līdzīga. Atšķirības, kas var ietekmēt iegūtā putuplasta poru izmēru, ir dažādās viskozitātes, kas attiecīgi ir 280 mPa·s un 190 mPa·s, kā arī tas, ka *RO*_TEOA poliola struktūrā ir glicerīns, kas ir radies transesterifikācijas reakcijas rezultātā poliola sintēzes laikā. *RO*_TEOA poliola struktūrā var būt arī taukskābju diglicerīdi, kuru funkcionalitāte ir $f_n = 1$, kas darbojas kā polimerizācijas ķēdes apturošs elements.



3.1. att. No biopolioliem iegūto augsta blīvuma PU putuplasta SEM attēli un poru izmēru histogrammas.

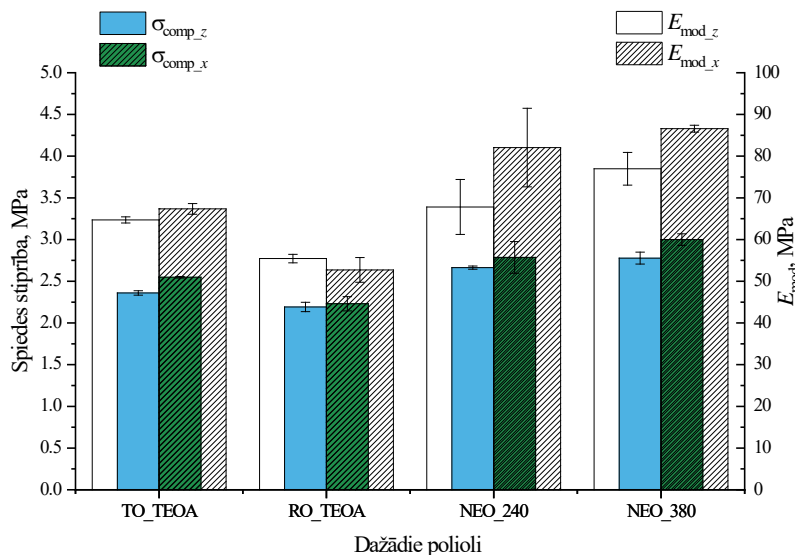
Salīdzinot cietā PU putuplasta poru izmērus, kas iegūti no reciklētajiem APP polioliem, ar PU putuplastiem, kas iegūti no biopolioliem, skaidri redzams, ka poru izmēru sadalījums ir šaurāks, poras ir regulārāka izmēra, kā arī tās ir mazākas (3.2. att.). Strādājot ar APP polioliem, izdevās iegūt materiālus ar vairāk atkārtojamām īpašībām, kas ir viens no iemesliem, kāpēc šie polioli tika izvēlēti turpmākai trieciena absorbcijas materiāla izstrādāšanai



3.2. att. No APP polioliem iegūto augsta blīvuma PU putuplasta SEM attēli un poru izmēru histogrammas.

No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūtā cietā PU putuplasta spiedes stiprība

Cietā PU putuplasta spiedes stiprība tika mērīta gan paralēli (z virziens), gan perpendikulāri (x virziens) putuplasta putošanās virzienam, lai pārlicinātos par materiāla īpašību izotropiju. Cietais PU putuplasts tika iegūts slēgta tipa formā, kuras augstums bija 5 cm, un tas arī nodrošināja materiāla izotropiskās īpašības. Iegūtā cietā PU putuplasta spiedes stiprība un spiedes modulis redzami 3.3. attēlā. Visu paraugu šķietamais blīvums bija $206 \text{ kg/m}^3 \pm 3 \text{ kg/m}^3$ un $202 \text{ kg/m}^3 \pm 5 \text{ kg/m}^3$ paralēli un perpendikulāri putošanās virzienam. Noteiktās mehāniskās īpašības uzrādīja izstrādāto materiālu izotropiju, kas sakrīt ar PU putuplasta poru izmēru rezultātiem, kas redzami 3.1. un 3.2. attēlā. Mazās atšķirības starp paraugu īpašībām atkarībā no putošanās virziena ir izskaidrojamas ar nelielajām atšķirībām paraugu blīvumos. Cietā PU putuplastam piemīt materiāla blīvuma gradients atkarībā no tā, no kuras vietas paraugs ir izzāgēts. Pie formas sienām materiāls būs blīvāks nekā parauga centrā. Tas arī rada relatīvi lielās materiāla mehānisko īpašību izkliedes [49].



3.3. att. No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūto cietā PU putuplasta spiedes stiprība un spiedes modulis, materiālu testējot paralēli (z) un perpendikulāri (x) putošanās virzienam.

Salīdzinot dažādos poliolus, tika novērota atšķirīga cietā PU putuplasta mehāniskā stiprība. Cietā PU putuplasta, kas iegūts no reciklētajiem APP polioliem, spiedes stiprība un spiedes modulis bija attiecīgi par $\sim 15\text{--}21\%$ un $\sim 22\text{--}39\%$ augstāka, salīdzinot ar cieto PU putuplastu, kas iegūts no atjaunojamām izejvielām. Galvenā atšķirība starp šiem materiāliem bija poliolu ķīmiskā struktūra, jo pārējie mehānisko īpašību ietekmējošie faktori (šķietamais blīvums, izocianāta indekss, uzputošanās reaģenta daudzums, putošanās un materiāla cietēšanas parametri) bija konstanti. APP tipa poliolu struktūrā ir aromātiskie gredzeni, kas nodrošina iegūtās PU polimēru matricas mazāku mobilitāti un lielāku cietību, kas savukārt nodrošina lielāku Junga moduli un lielāku materiāla mehānisko stiprību. Atšķirības iegūtā cietā PU putuplasta mehāniskajā stiprībā ir skaidrojamas arī ar lielāku PU polimēru matricas šķērssienu blīvumu APP poliolu gadījumā [50].

No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūtā cietā PU putuplasta termiskās īpašības

Viena no visbūtiskākajām polimēru raksturīpašībām ir to stiklošanās temperatūra (T_g), kas ir temperatūras reģions, kurā materiāls pāriet no cieta stiklveida stāvokļa uz mīkstu, superelastīgu stāvokli. T_g nav izteikts termodinamisks process kā kušana/kristalizācija, bet temperatūras reģions, kas var būt pat līdz 50 K plats. PU materiālu T_g var ietekmēt dažādi faktori – cieto segmentu daudzums, PU polimēra matricas šķērssiāšu blīvums, dažādu plastifikatoru klātbūtne, kā arī izejvielu (poliolu) ķīmiskā struktūra [51].

Promocijas darbā iegūto PU polimēru materiālu T_g tika noteikta, izmantojot divas dažādas instrumentālās analīžu metodes: DMA un DSC. Iegūtie T_g rezultāti ir apkopoti 3.3. tabulā. Diemžēl biopoliolu gadījumā ir relatīvi liela atšķirība starp T_g vērtībām, kas noteiktas ar DMA un DSC. Parasti T_g vērtību atšķirība starp šīm divām metodēm ir ap 10–20 K [51]. Analizējot DSC un DMA līknes cietajam PU putuplastam, kas iegūts no atjaunojamām izejvielām, tika konstatēta nehomogēna polimēra matrica, DSC līknēs ir vāji redzamas polimēra īpatnējās siltumietilpības izmaiņas, DMA līknēs ir redzami vairāki tanδ maksimumi, kas savstarpēji pārklājās (skat. promocijas darba pilnu tekstu). Nehomogēnā cietā PU putuplasta polimēra matrica izskaidro lielo atšķirību starp T_g DSC un DMA testos. Cietā PU putuplasta paraugiem, kas iegūti no APP polioliem, T_g bija daudz izteiktāka abos testos. Būtiski ir atzīmēt arī E' moduļa pārliekuma punktu, kas liecina par materiāla mehānisko īpašību noturību atkarībā no temperatūras. Pirms E' moduļa pārliekuma punkta tiek norādīta tā sauktā materiāla darba temperatūra. Abu veidu cietā PU putuplasta gadījumā materiāls būs stiklveida stāvoklī materiāla ekspluatācijas temperatūras diapazonā līdz 100 °C. Palielināt T_g nav nepieciešams, jo 150–200 °C temperatūrā jau sākas PU polimēru matricas termiskā destrukcija. Cietais PU putuplasts, kas iegūts no NEO_380 poliola, uzrāda labākās termiskās īpašības, jo tā mehāniskā stiprība sāk samazināties tikai temperatūrā virs 90 °C.

3.3. tabula

No atjaunojamām/reciklētām izejvielām iegūto cietā PU putuplasta stiklošanās temperatūra

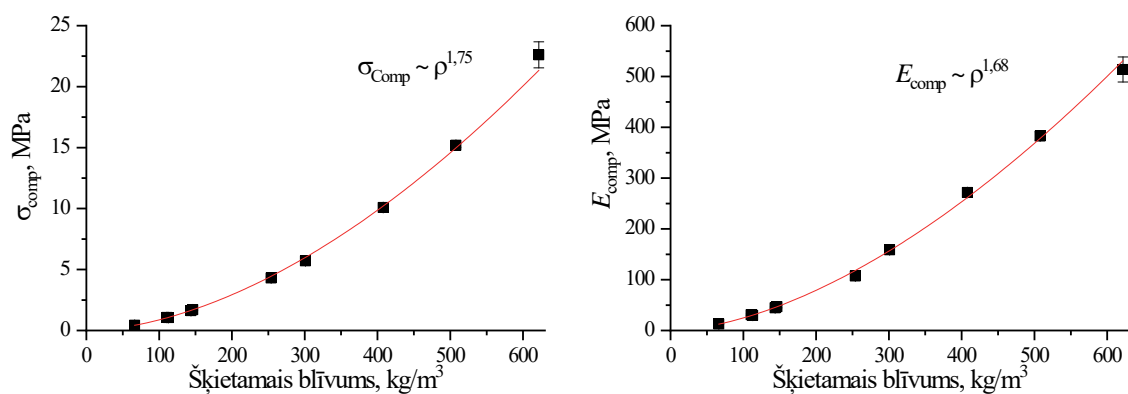
Poliolu tips	E' pārliekuma punkts, °C	tanδ, °C	DSC T_g , °C
TO TEOA	51,2	142,3	104,8
RO TEOA	76,6	145,7	108,8
NEO 240	71,0	112,7	102,5
NEO 380	90,5	136,3	108,0

Cietā PU putuplasta ar dažādu šķietamo blīvumu mehāniskā stiprība

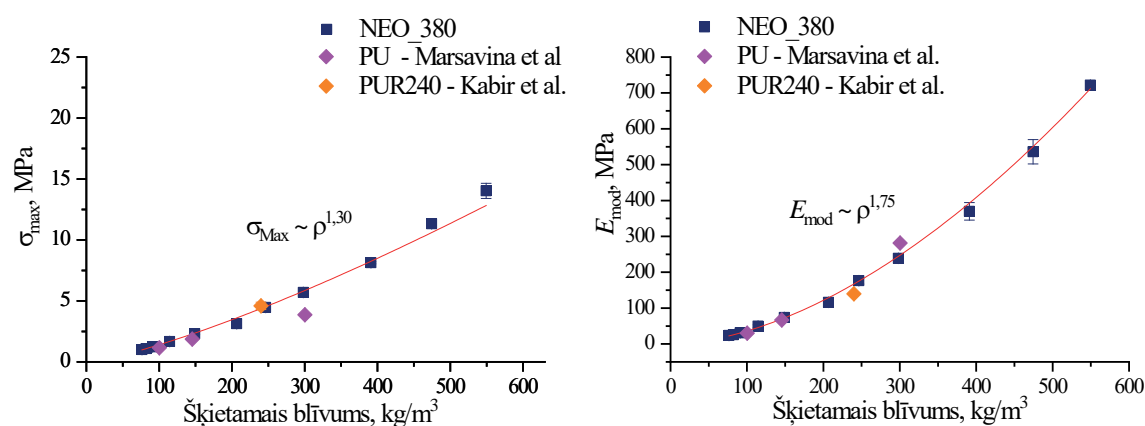
Autobūves industrijā cietais PU putuplasts tiek izmantots kā trieciena absorbcijas materiāls tā relatīvi zemā blīvuma un augstās enerģijas absorbcijas spējas dēļ. Materiāla augstā mehāniskā stiprība un zemais blīvums ļautu samazināt automašīnas svaru un vienlaikus izpildīt trieciena drošības parametrus. Cieto PU putuplastu lieto kā trieciena absorbcijas materiālu ar ļoti plašu šķietamā blīvuma diapazonu – 30–400 kg/m³ [52], [53]. Lai varētu modelēt un paredzēt automašīnas detaļas deformāciju, kas rodas trieciena rezultātā, ir

nepieciešams veikt cietā PU putuplasta mehānisko pārbaudi un iegūt sprieguma un deformācijas līknes.

Promocijas darbā tika izstrādāts cietā PU putuplasta materiāls ar ļoti plašu šķietamā blīvuma diapazonu 50–600 kg/m³. Cietā PU putuplasta receptūra, kas balstīta uz *NEO380* poliolu un norādīta 3.1. tabulā, tika modificēta, lai varētu iegūt materiālu ar dažādu blīvumu. Lai iegūtu blīvumu, kas ir zemāks par brīvā putojuma blīvumu – 145 kg/m³, poliola komponentei tika pievienots fizikālais uzpūšanās aģents *Solkane 87/13* aptuveni 4–10 pbw. Fizikālais uzpūšanās aģents tika izmantots, lai saglabātu konstantu PU polimēra matricu, jo, izmainot ūdens daudzumu, tā mainītos. Augstāka blīvuma materiāls tika iegūts, izmantojot lielāku formas pārpildījuma koeficientu, tērauda formā ielejot vairāk reaģējošās masas. Spiedes stiprības un spiedes moduļa atkarību no PU putuplasta šķietamā blīvuma var relatīvi tuvu aproksimēt ar pakāpes funkciju, kur $\sigma_{\text{comp}} \sim \rho^{1,75}$ un $E_{\text{comp}} \sim \rho^{1,68}$, kas redzama 3.4. attēlā. Iegūtā aproksimācija ir līdzīga tai, ko iepriekš publicēja *M. C. Hawkins* u. c. [54] un *S. H. Goods* [55].



3.4. att. Cietā PU putuplasta ar dažādu šķietamo blīvumu, kas iegūts no *NEO_380* poliola, spiedes stiprība un modulis.



3.5. att. Cietā PU putuplasta ar dažādu šķietamo blīvumu, kas iegūts no *NEO_380* poliola, stiepes stiprība un Junga modulis.

Šķietamā blīvuma ietekme uz cietā PU putuplasta stiepes stiprību un Junga moduli ir redzama 3.5. attēlā. Līdzīgi kā spiedes stiprības gadījumā, to var relatīvi precīzi aproksimēt ar

pakāpes funkciju, kur $\sigma_{\max} \sim \rho^{1,30}$ un $E_{\text{mod}} \sim \rho^{1,75}$. Iegūtie rezultāti sakrīt vai pat ir nedaudz labāki par cieto PU putuplastu, kas iegūts no naftas pārstrādes produktiem un tiek ražots rūpnieciski, ja salīdzina ar cieto PU putuplastu, ko ražo *NECUMER GmbH*, Vācija [56], un *PUR 240, Utah Foam Products, Inc.* [57].

Cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas modelēšana

Cietā PU putuplasta mehānisko stiprību ietekmē tā ķīmiskā struktūra, šķietamais blīvums, kā arī deformācijas ātrums, ar kuru materiāls tiek slogots. Automašīnu strukturālās detaļas, kas paredzētas trieciena absorbcijai, tiek izstrādātas, izmantojot galīgo elementu modelēšanu (*FEM*), lai modelētu trieciena radītās deformācijas. *FEM* modelēšanai ir nepieciešami ievades dati, cietā PU putuplasta sprieguma un deformācijas līknes pie dažādiem deformācijas ātrumiem. Ir iespējams izstrādāt matemātisku modeli, lai varētu paredzēt cietā PU putuplasta sprieguma deformācijas līknes dažādiem materiāla blīvumiem un deformācijas ātrumiem. Paredzot materiāla mehāniskās īpašības, tas ļautu samazināt eksperimentu skaitu materiāla izstrādāšanas laikā. Cietā PU putuplasta spiedes stiprību var izteikt kā funkciju no materiāla deformācijas ε , kā arī ir iespējams paredzēt deformācijas ātruma $\dot{\varepsilon}$ ietekmi uz materiāla mehāniskajām īpašībām:

$$\sigma(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\dot{\varepsilon}). \quad (3.1.)$$

Avalle M. u. c. un *Liu Q.* u. c. ir noteikuši analītisku sakarību starp putota polimēra spiedes sprieguma undeformācijas funkcijas $f(\varepsilon) = f(\dot{\varepsilon}, \rho)$ parametriem un materiāla šķietamo blīvumu [58], [59]. Šāda pieeja ļauj paredzēt cita blīvuma materiāla spiedes stiprību, ja modelis tiek kalibrēts.

Lai piemērotu 3.1. vienādojumu cietā PU putuplasta spiedes stiprības modelēšanai, ir jādefinē $g(\dot{\varepsilon})$ funkcija, kā arī ir jānosaka $f(\varepsilon)$ funkcijas atkarība no materiāla blīvuma. $f(\varepsilon)$ funkcijas analītiskā forma ir norādīta 3.2. vienādojumā [53], kurā parametri E , A un B tiek interpretēti kā Junga modulis, plastiskās deformācijas plato un putuplasta sablīvēšanās. Eksponenti m un n raksturo cieto PU putuplastu, un tie ir neatkarīgi no materiāla blīvuma.

$$f(\varepsilon) = A \left(1 - e^{-\frac{E}{A}\varepsilon(1-\varepsilon)^m} \right) + B \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^n. \quad (3.2.)$$

Parametru E , A un B atkarību no cietā PU putuplasta šķietamā blīvuma izsaka ar pakāpes funkcijām:

$$E(\rho) = C_E \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{k_E}; \quad A(\rho) = C_A \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{k_A}; \quad B(\rho) = C_B \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{k_B}, \quad (3.3.; 3.4.; 3.5.)$$

kur C_E , C_A un C_B ir pirms eksponenta konstantes, k_E , k_A un k_B – funkciju eksponenti, ρ_S – monolīta polimēra blīvums.

Cietā PU putuplasta spiedes stiprības atkarību no testēšanas deformācija ātruma aprakstījis *Nagy* u. c. [60], un to izsaka 3.6. vienādojums.

$$g(\dot{\varepsilon}) = \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{a+b\varepsilon}. \quad (3.6.)$$

Parametrus a un b relatīvi maz ietekmē materiāla blīvums, un tos var aprakstīt ar lineāru sakarību:

$$a(\rho) = C_a + k_a \frac{\rho}{\rho_s}; b(\rho) = C_b + k_b \frac{\rho}{\rho_s} \quad (3.7.; 3.8.)$$

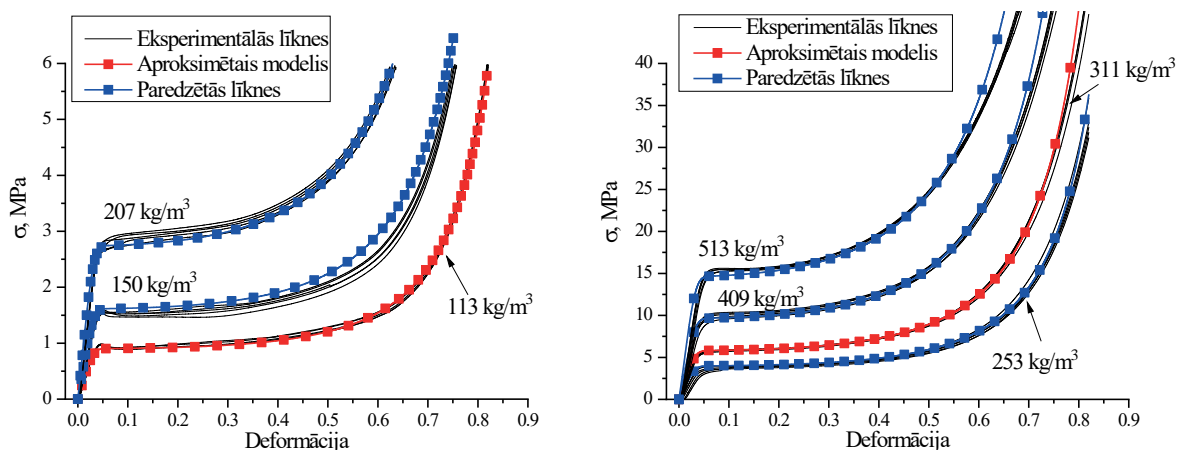
Ievietojot 3.2. un 3.6. vienādojumus 3.1. vienādojumā, iegūst cietā PU putuplasta spiedes stiprības funkciju atkarībā no materiāla šķietamā blīvuma un testēšanas deformācijas ātruma:

$$\sigma(\varepsilon) = \left[A \left(1 - e^{-\frac{E}{A} \varepsilon (1-\varepsilon)^m} \right) + B \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^n \right] \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right)^{a+b\varepsilon} \quad (3.9.)$$

3.9. vienādojumā ir septiņi dažādi parametri: pieci, kas apraksta funkciju, izmantojot references deformācijas ātrumu $\dot{\varepsilon}_0$ (3.2. vienādojums), un divi, kas apraksta deformācijas ātruma ietekmi (3.6. vienādojums). Visi parametri, izņemot m un n eksponentus, ir atkarīgi no materiāla blīvuma un tiek aprakstīti ar pakāpes vai lineāru funkciju, kurā ir divas konstantes C_i un k_i (vairāk informācijas pilnā promocijas darba tekstā). Lai varētu paredzēt cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas līknes dažādiem materiāla blīvumiem un testēšanas deformācijas ātrumiem, ir jāveic šādi eksperimenti. Divi testi ar dažādiem materiāla šķietamajiem blīvumiem, un vēl divi testi ar dažādiem deformācijas ātrumiem.

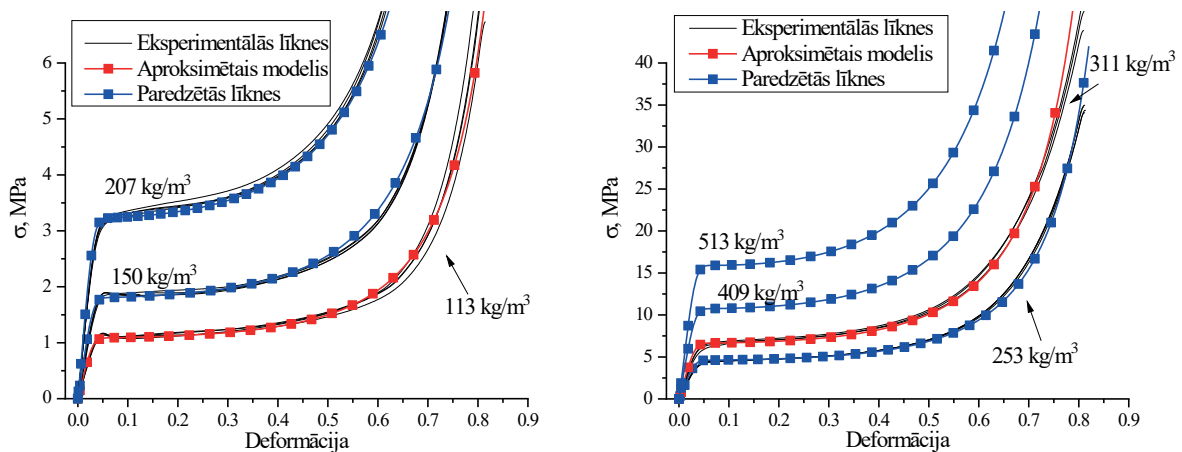
Tika noteiktas cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas līknes, ja šķietamais blīvums $113 \text{ kg/m}^3 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ un $311 \text{ kg/m}^3 \pm 3 \text{ kg/m}^3$ un kvazistatiskais deformācijas ātrums $\dot{\varepsilon}_0 = 0,00167 \text{ s}^{-1}$ (10 %/min; 2 mm/min), ņemot vērā *ISO 844* standartu. No iegūtajiem datiem tika noteikti 3.2. vienādojuma parametri, interpolējot funkciju pēc mazāko kvadrātu metodes.

Iegūtā funkcija relatīvi labi atbilst eksperimentālajām spiedes stiprības līknēm, kas redzamas 3.6. attēlā (sarkanā līnija). Šo funkciju var arī izmantot, lai paredzētu materiāla spiedes sprieguma un deformācijas līknes dažādiem šķietamajiem blīvumiem ($113\text{--}513 \text{ kg/m}^3$; zilās līnijas).

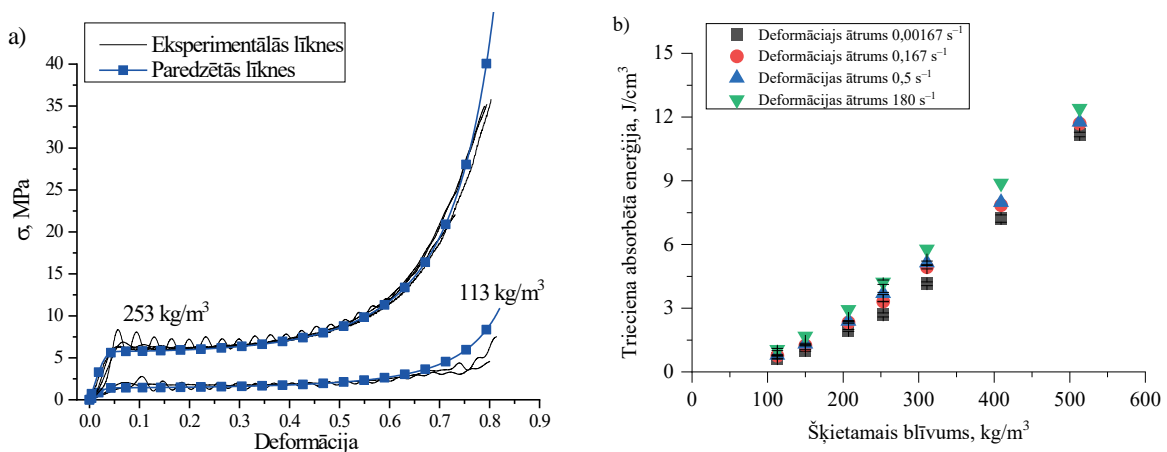


3.6. att. Eksperimentāli iegūtās cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas līknes pie dažādiem materiāla blīvumiem testējot pie konstanta deformācijas ātruma $\dot{\varepsilon} = 0,00167 \text{ s}^{-1}$ (10 %/min) un interpolēts modelis – 3.2. vienādojums.

Pēc tam, kad 3.2. vienādojuma parametri bija noteikti, izmantojot to pašu materiāla šķietamo blīvumu, cietais PU putuplasts tika testēts ar lielāku deformācijas ātrumu $\dot{\epsilon} = 0,167 \text{ s}^{-1}$ (1000 %/min; 200 mm/min). No šiem datiem tika iegūti funkcijas parametri, kas nosaka deformācijas ātruma ietekmi uz PU putuplasta spiedes stiprību. 3.9. vienādojuma aproksimācija relatīvi labi sakrīt ar eksperimentālajiem datiem, kas noteikti, izmantojot deformācijas ātrumu $\dot{\epsilon} = 0,167 \text{ s}^{-1}$ (1000 %/min). Arī paraugiem ar šķietamo blīvumu 150 kg/m^3 ; 207 kg/m^3 ; 253 kg/m^3 ; 409 kg/m^3 un 513 kg/m^3 bija iespējams paredzēt spiedes sprieguma un deformācijas līknes, kas redzamas 3.7. attēlā.



3.7. att. Eksperimentāli iegūtās cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas līknes dažādiem materiāla blīvumiem, testējot ar konstantu deformācijas ātrumu $\dot{\epsilon} = 0,167 \text{ s}^{-1}$ (1000 %/min) un interpolēts modelis – 3.9. vienādojums.



3.8. att. a) Eksperimentāli iegūtās cietā PU putuplasta spiedes sprieguma un deformācijas līknes pie dažādiem materiāla blīvumiem, testējot pie konstanta deformācijas ātruma $\dot{\epsilon} = 180 \text{ s}^{-1}$ (3,6 m/s) un interpolēts modelis – 3.9. vienādojums; b) absorbētā trieciena enerģija līdz 60 % deformācijai.

Arī ļoti liela deformācijas ātruma spiedes sprieguma un deformācijas līknes bija iespējams aproksimēt ar 3.9. vienādojumu, iegūtie dati ir redzami 3.8. a attēlā. *CEAST 9340 Drop Tower* iekārta, ar kuru tika veiktas materiāla pārbaudes, nav paredzēta šādiem mērījumiem, tāpēc bija relatīvi grūti optimizēt testēšanas ātrumu un atbilstošu spēka mērierīci. Neņemot vērā to, bija iespējams iegūt spiedes sprieguma un deformācijas līknes pie deformācijas ātruma līdz pat

180 s⁻¹ (3,6 m/s) ar relatīvi mazu trokšņu signālu daudzumu. Šādu deformācijas ātrumu nav iespējams sasniegt, izmantojot standarta mehānisko īpašību testēšanas iekārtu, kas var materiālu var slogot ar maksimāli 1000 mm/min lielu ātrumu. Izstrādāto cietā PU putuplasta spiedes stiprības modeli var izmantot *FEM* analizē, lai izvēlētos materiālu ar optimālu blīvumu automašīnas trieciena absorbcijas detaļas ražošanai [53]. Lai salīdzinātu materiāla šķietamā blīvuma un deformācijas ātruma ietekmi uz cietā PU putuplasta absorbēto trieciena enerģiju, tika veikta sprieguma un deformācijas līkņu integrēšanas līdz 60 % deformācijai, iegūtie dati ir redzami 3.8. b attēlā. Ir redzams, ka deformācijas ātrums relatīvi maz ietekmē cietā PU putuplasta absorbēto trieciena enerģiju un vislielākā ietekme ir materiāla šķietamajam blīvumam.

Trieciena absorbcijas demonstratora, kas paredzēts autobūves industrijai, izstrādne

Autobūves industrija lielu uzmanību velta zemas masas kompozītu lietošanai, lai samazinātu automašīnu radīto CO₂ piesārņojumu, kā arī lai palielinātu automašīnu efektivitāti. Eiropas Komisija ir definējusi ambiciozus mērķus – līdz 2020. gadam samazināt jaunu automašīnu radītos CO₂ izmešus līdz 95 g/km, kā arī līdz 2030. gadam samazināt CO₂ izmešus līdz 75 g/km [61]. To var panākt, samazinot automašīnas svaru, izmantojot vieglus kompozītmateriālus. Papildu CO₂ izmešu samazinājums var tikt iegūts, izmantojot polimērus, kas iegūti no atjaunojamām/reciklētām izejvielām, piemēram, cietā PU putuplasta [62].

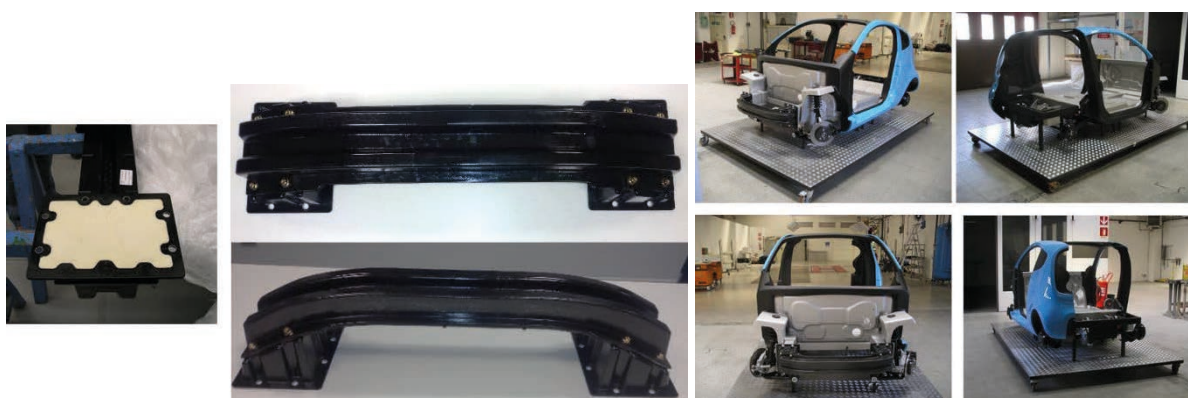
Svara samazināšana ir īpaši svarīga elektriskajām automašīnām, kuru ieviešana ir kritiska CO₂ izmešu samazinājuma sasniegšanai. Šobrīd akumulatora lielā cena un elektrisko automašīnu īsā nobraukuma distance ir faktori, kas kavē pāriešanu uz pilnībā elektriskiem automobiļiem (*FEV*). Aptuvenus 2015. gada akumulatoru cenu aprēķins norāda, ka ir iespējams ietaupīt ~500 EUR uz auto, ja automašīnas svars tiek samazināts par 50 kg. Šāds ietaupījums var kompensēt automašīnas cenas pieaugumu, kas rodas, ja tiek lietoti jauni kompozītmateriāli [63].

Automašīnas smagākā daļa ir tās korpuss jeb “*The Body in White*” (*BiW*), kas var būt pat līdz 40 % no automašīnas svara. Eiropas Savienības FP7 programmas finansētā projekta “*EVolution*” mērķis bija izstrādāt vieglus kompozītmateriālus no atjaunojamiem resursiem, ko varētu izmantot *FEV* ražošanā. Projektā sadarbojās 24 partneri no 11 dažādām Eiropas valstīm ar mērķi radīt 600 kg smagu elektromašīnas prototipu. Projekta koncepta pamatā ir Itālijas kompānijas “*Pininfarina*” elektroautomašīna “*NidoEV*”, kas ir A-segmentēta automašīna ar multifunkcionālu šasiju [64], [65]. “*NidoEV*” attēls un *BiW* šasijas koncepts ir redzams 3.9. attēlā.



3.9. att. “*NidoEV*” elektriskā automašīna un tās *BiW*.

Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts bija viens no “EVb u in ” projekta partneriem. Projektā tika izstrādāts cietā PU putuplasta trieciena absorbcijas materiāls. Cieto PU putuplastu izmantoja kā pildījumu priekšējā bampera detaļai. Priekšējā bampera koncepts tika modelēts, izmantojot *FEM* metodes, kā arī tika izgatavots demonstrators reāliem trieciena testiem. Promocijas darba autors bija LV KĶI galvenais projekta izpildītājs, un autora izgatavotais *Nido EV* bamperis ir redzams 3.10. attēlā. Projekta “EVb u in ” priekšējā bampera koncepta pamatā ir divas daļas, priekšējais un aizmugurējais bampera apvalks, kas izgatavots no PP un cietā PU putuplasta pildījuma. Bamperim tiek pievienoti trieciena absorbcijas elementi (*crash boxes*), kas arī izgatavoti no PP un pildīti ar cietā PU putuplasta pildījumu. Šāda bampera svara samazinājums, salīdzinot ar tērauda ekvivalentu, bija virs 50 %. Sistēmas trieciena testi demonstrēja šo materiālu potenciālu autobūves industrijā.



3.10. att. “EVb u in ” projektā izstrādātais polimēra priekšējais bamperis un citi projekta produkti.

“EVb u in ” projekts veiksmīgi pierādīja, ka ir iespējams izmantot ilgtspējīgas izejvielas autobūves industrijā, lai izgatavotu strukturālas, slodzi nesošas automašīnas komponentes. Cietais PU putuplasts, kas iegūts no pārstrādāta PET, uzrādīja augstu materiāla īpašību stabilitāti un augstu mehānisko stiprību. Polioli, kas iegūti no pārstrādāta PET, var izmantot, lai aizstātu no naftas pārstrādes produktiem iegūtos APP polioli.

3.2. Cietā PU putuplasta nanokompozītu izstrādāšana

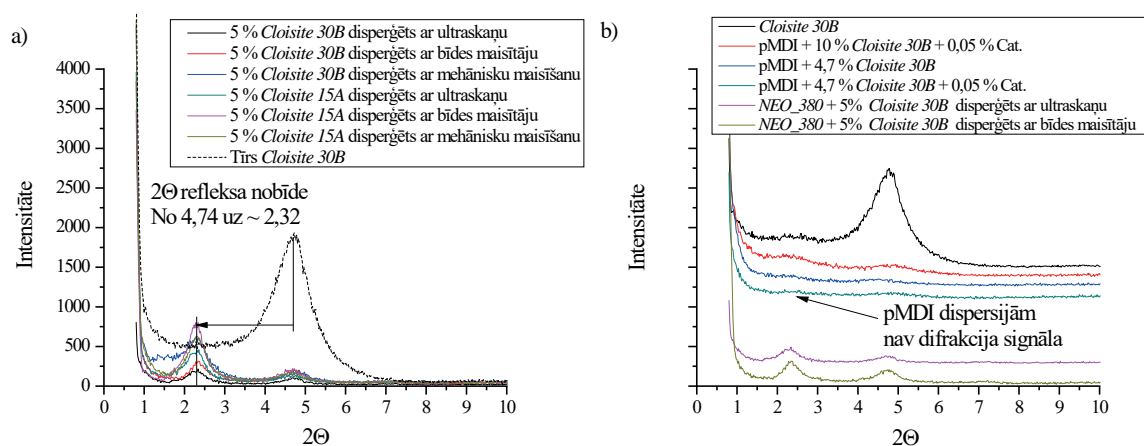
Polimēra materiālā ievadot nanodaļiņas, var iegūt kompozīta materiālu ar citām īpašībām, nekā bija sākotnējam materiālam. Parasti tas tiek darīts, lai uzlabotu polimēra mehāniskās īpašības vai arī lai iegūtu citas vērtīgas īpašības. Ievadot nanomālu daļiņas cietajā PU putuplastā, tiek izmainīta gan materiāla morfoloģija, kā arī tiek paaugstināta tā mehāniskā izturība. Ja nanomālu daļiņas ir disperģētas kādā no cietā PU komponentiem, tad, materiālam reaģējot, tās darbojas kā nukleācijas centri, uz kuriem putošanās procesā veidojas gāzu mikroburbuliši. Tas savukārt palielina radušos poru skaitu un samazina poru izmēru [66], [67].

Šajā nodaļā aprakstīts cietā PU putuplasta un nanomālu kompozīta materiāls, lai palielinātu tā mehānisko stiprību. Nanomāli ar dažādām metodēm tika disperģēti gan poliola komponentē, gan izocianāta (pMDI) komponentē, tika novērtētas nanomālu starpplakņu attāluma izmaiņas (interkalācija vai eksfoliācija) un to ietekme uz cietā PU putuplasta mehāniskajām īpašībām.

Divi dažādi organomāli (*Cloisite 15A* un *Cloisite 30B*) tika disperģēti *NEO 380* polirolā, izmantojot trīs dažādas metodes – mehānisku maisīšanu, disperģēšanu ar ultraskaņu un disperģēšanu ar bīdes maisītāju. Iegūtie rezultāti pierādīja, ka šīs trīs disperģēšanas metodes, kā arī nanomālu veids neietekmē nanomālu interkalāciju/eksfoliāciju. Nanomālu starpplakņu attālums palielinājās no 31,5 Å līdz 37,9 Å *Cloisite 15A* gadījumā un no 18,5 Å līdz 37,6 Å *Cloisite 30B* gadījumā. Vienīgā atšķirība starp nanomālu veidiem tika novērota *Cloisite 30B* gadījumā – dispersija bija daudz stabilāka, un nanomālu izgulsnēšanās notika daudz lēnāk. Tas ir skaidrojams ar *Cloisite 30B* organiskā modifikatora struktūru, jo tā OH grupas var veidot ūdeņraža saites ar polioliu. Rentgenstaru difraktometrijas spektri nanomālu dispersijām *NEO 380* polirolā ir redzami 3.11. a attēlā. Visi spektri ir samērā līdzīgi ar vienādiem nanomālu difrakcijas refleksiem, kas norāda, ka ir notikusi nanomālu interkalācija, jo nanomālu plātņu reflekss ir nobīdījies uz kreiso pusi. Tas arī liecina, ka nav notikusi nanomālu eksfoliācija, kas ir nepieciešama, lai iegūtu maksimālo cietā PU putuplasta mehānisko īpašību uzlabojumu.

Nanomālu eksfoliāciju var panākt, ja tiek ievadīti lieli mehāniskie spriegumi starp nanomālu plāksnēm, kas var pārspēt starpplakņu elektrostātiskos un Van der Valsa spēkus. To var panākt, ja veic ķīmisku reakciju ar molekulmasas palielināšanos starp nanomālu plāksnēm [68]. *Cloisite 30B* struktūrā ir brīva OH grupa, ko var izmantot, lai veiktu reakciju ar poliizocianātu. *P. Mondal* un *D. Khakhar* publicētajā pētījumā ir veiksmīgi eksfoliēti *Cloisite 30B* nanomāli, tos disperģējot poliizocianāta komponentā [67]. Šādi modificēti organomāli tiek eksfoliēti vēl tālāk, kad tiek veikta polimerizācijas reakcija un oligomēra garums starp nanomālu plātnēm pieaug [69].

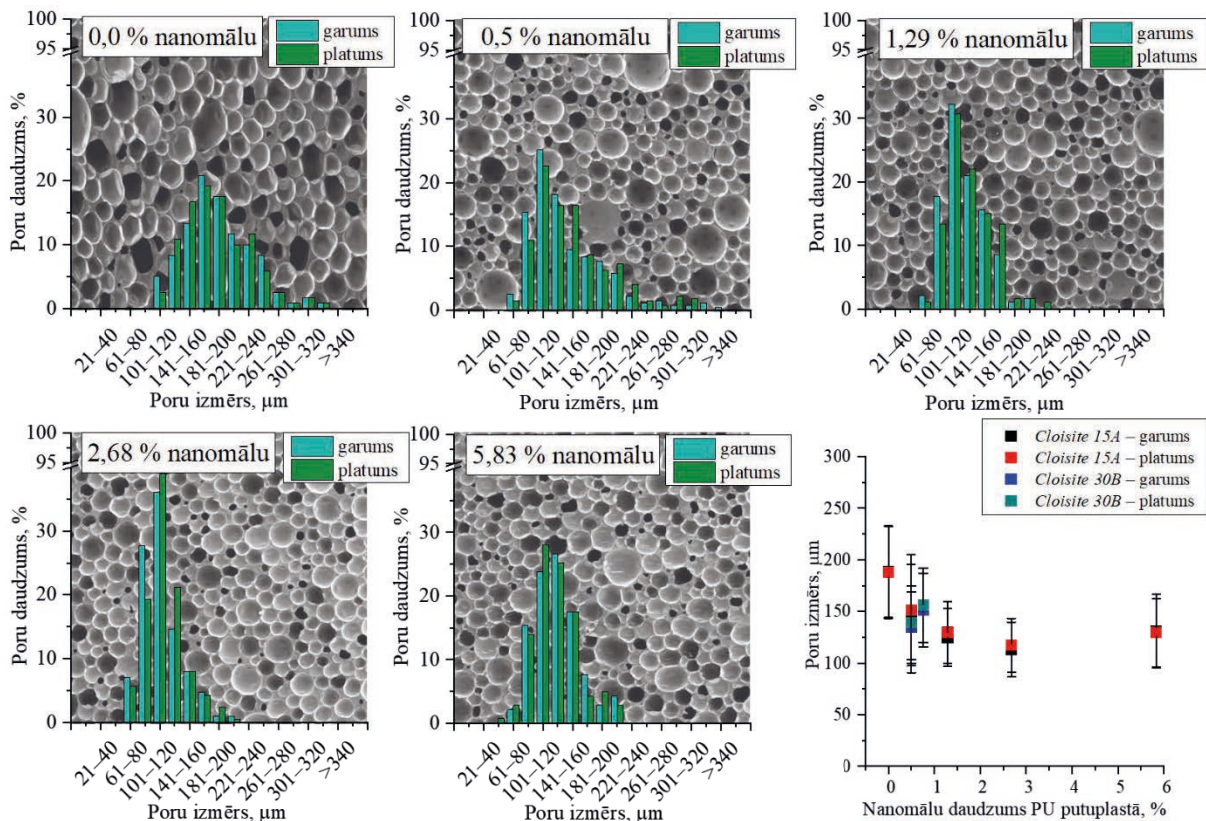
Cloisite 30B nanomāli tika eksfoliēti, tos ievadot poliizocianāta komponentā. Divas *Cloisite 30B* koncentrācijas tika ievadītas 4,7 % (masas) un 10 % (masas), kā arī papildus kā OH un NCO grupu katalizators tika pievienots 0,05 % (masas) dibutil-alvas-dilaurāts. Nanomālu un poliizocianāta *XRD* spektri redzami 3.11. b attēlā, kuros ir skaidri ieraugāma atšķirība starp *Cloisite 30B* dispersiju *NEO 380* polirolā. Pat pie divreiz lielākas nanomālu koncentrācijas 10 % (masas) poliizocianātā nanomālu difrakcijas reflekss ir pazudis vai arī tas ir ļoti vāji redzams. Tas norāda, ka nanomālu eksfoliācija ir notikusi veiksmīgi.



3.11. att. Rentgenstaru difraktometrijas spektri; a) 5 % (masas) *Cloisite 15A* un *Cloisite 30B* dispersija *NEO 380* polirolā; b) *Cloisite 30B* dispersija poliizocinātā.

Nanomālu ietekme uz cietā PU putuplasta morfoloģiju

Cietajā PU putuplastā tika ievadīti 0,00 %; 0,50 %; 1,29 %; 2,68 % un 5,83 % (masas) *Cloisite 15A* organomālu, kā arī 0,50 % (masas) un 0,75 % (masas) *Cloisite B* organomālu no putuplasta masas. Nanomālus disperģēja ar ultraskaņas palīdzību, un tika noteikta to ietekme uz cietā PU putuplasta poru izmēru un poru izmēru sadalījumu, kas ir redzams 3.12. attēlā. Nanomālu ievadīšana cietajā PU putuplastā neizjauc materiāla izotropiskās īpašības, jo anizotropijas koeficients visiem paraugiem bija robežās $0,9 \leq 1,02$. Pie 2,68 % (masas) nanomālu koncentrācijas tika samazināts cietā PU putuplasta poru izmērs no 188 μm līdz 113 μm , kas ir skaidrojams ar uzputošanās reaģenta nukleāciju uz nanomālu virsmas. Poru izmēra izmaiņas *Cloisite 15A* un *Cloisite 30B* nanomālu pildvielām ir līdzīgas, kas norāda, ka pildvielas veids neietekmē cietā PU putuplasta poru izmērus. Pēc 2,68 % (masas) nanomālu koncentrācijas tika novērots poru izmaiņu plato, kas sakrīt ar *M. Thirumala* u. c. publicētajiem rezultātiem, kur kā cietā PU putuplasta pildviela arī tika izmantots *Cloisite B* [70]. Nanomālu ievadīšana poliola komponentā palielināja tās viskozitāti, kas ir nevēlams efekts. Viskozitātes pieaugums padara cietā PU putuplasta ražošanas procesu sarežģītāku, kā arī tas var traucēt cietā PU putuplasta putošanās procesu, kas var radīt materiāla defektus [71]. Iegūto cietā PU putuplasta mehānisko īpašību uzlabojumu ir jānovērtē, ņemot vērā tehnoloģiskos apgrūtinājumus, ko rada nanomālu ievadīšana un disperģēšana.

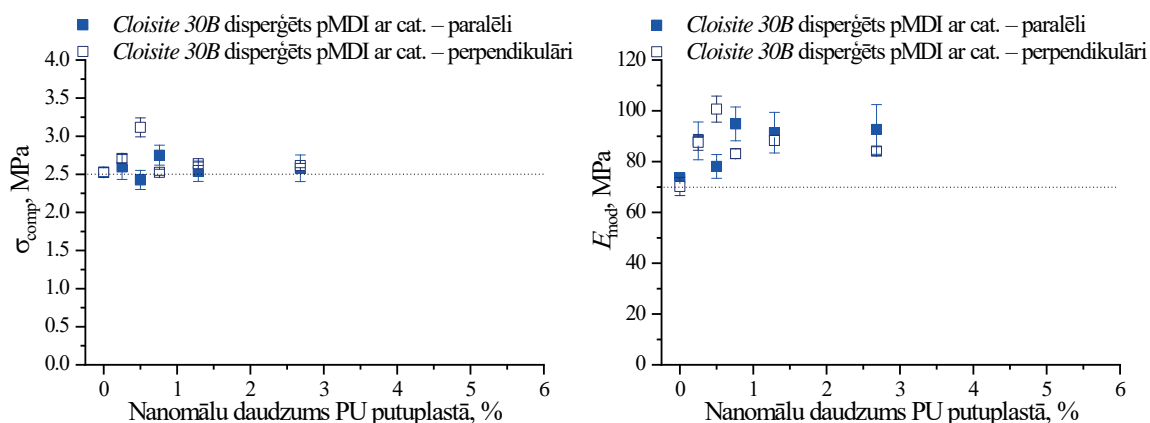


3.12. att. Poru izmēru sadalījums cietajam PU putuplastam, kas pildīts ar *Cloisite 15A* nanomāliem.

Cietā PU putuplasta nanomālu kompozītu mehāniskās īpašības

Nanomālu pildvielas ietekme uz cietā PU putuplasta mehāniskajām īpašībām tika novērtēta, nosakot materiāla spiedes un stiepes stiprību, izmantojot kvazistatisku deformācijas ātrumu. XRD spektru analīze (3.11. b att.) parādīja, ka *Cloisite 30B* nanomāli tika eksfoliēti poliizocianāta komponentē, kas arī tika izmantots, lai iegūtu cietā PU putuplasta un nanomālu kompozītu. Slēgtajā tērauda formā tika iegūti cietā PU putuplasta paraugi ar vidējo šķietamo blīvumu $200 \text{ kg/m}^3 \pm 15 \text{ kg/m}^3$. Paraugi tika iegūti ar relatīvi lielu blīvuma izkliedi, tāpēc mehāniskās stiprības rezultāti tika normalizēti uz vidējo blīvumu 200 kg/m^3 , izmantojot iepriekš iegūto pakāpes funkcijas aproksimāciju.

Visas nanomālu disperģēšanas metodes nodrošināja līdzīgu materiāla spiedes stiprības pieaugumu. Lielākais spiedes stiprības pieaugums tika novērots *Cloisite 30B* pildvielai, visticamākais, organiskā modifikatora struktūrā esošo OH grupu dēļ, kas var palīdzēt disperģēt nanomālu pildvielu PU masā. Izmantojot 1,29–2,68 % (masas) *Cloisite 30B* nanomālu koncentrāciju, tika iegūts 15–24 % spiedes stiprības pieaugums un 13–29 % spiedes moduļa vērtības pieaugums. Nanomālu eksfoliācijai vajadzētu nodrošināt lielāku mehānisko īpašību uzlabojumu mazākas nanomālu koncentrācijas gadījumā [69], [72]. Tas arī tika novērots, tika iegūts ~7–10 % spiedes stiprības pieaugums un 12–36 % spiedes moduļa vērtības pieaugums, izmantojot zemākas nanomālu koncentrācijas ~0,25–0,76 % (masas) (3.13. att.). Iegūtais spiedes stiprības pieaugums sakrīt ar literatūrā pieejamo informāciju. Tomēr šāds uzlabojums nevar tikt uzskatīts par būtisku, lai atsvērtu tehnoloģiskos apgrūtinājumus, ko rada nanomālu ievadīšana cietā PU putuplasta struktūrā.



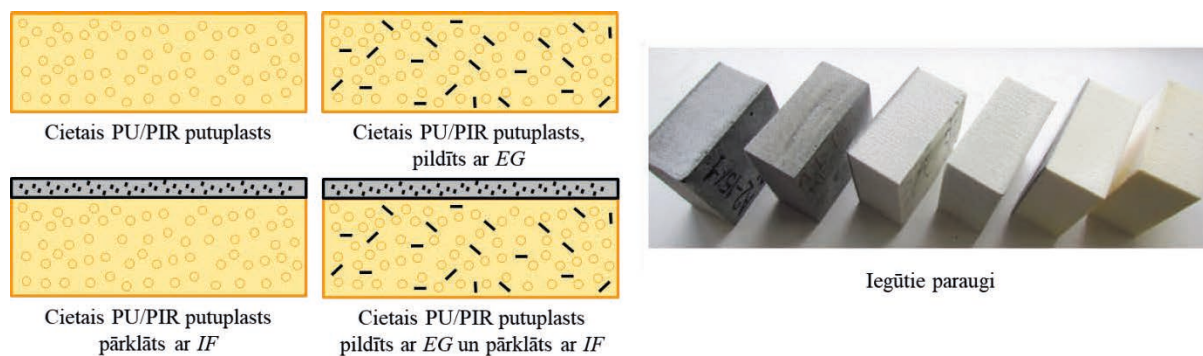
3.13. att. Cietā PU putuplasta spiedes stiprība un spiedes modulis, kas pildīts ar *Cloisite 30B* nanomāliem, tos eksfoliējot poliizocianāta komponentē.

3.3. No tallu eļļas iegūta cietā PU putuplasta siltumizolācija ar pazeminātu degamību

Viens no promocijas darba mērķiem bija no no tallu eļļas iegūt cietā PU putuplasta siltumizolācijas materiālu ar pazeminātu degamību. Materiālu degamību parasti samazina, tā struktūrā ievadot antipirēnus. PU materiālos visbiežāk tiek izmantoti halogēnus saturoši antipirēni, jo tie ir ļoti efektīvi. Taču to izmantošana ir saistīta ar potenciāliem draudiem

cilvēka veselībai un apkārtējai videi, jo halogenētie organiskie savienojumi parasti ir kaitīgas vielas. Šajā pētījumā plaši izmantotais tri(hloropropil)fosfāts (TCPP) tika aizvietots ar mazāk bīstamo dimetil-propil-fosfātu (DMPP). Līdztekus tika pārbaudīts cits veids, kā samazināt cietā PU putuplasta degamību, izmantojot intumescentu antipirēnu, kas ir viela, kas materiāla degšanas laikā siltuma ietekmē izplešas un veido nedegošu aizsargkārtu virs degošā polimēra, tādējādi slāpējot liesmas. Kā intumescentu antipirēns var tikt izmantota speciāla grafīta pildviela (EG), kas ir modificēta, lai degšanas laikā grafīts izplestos. Tika apskatīts vēl viens veids, kā samazināt cietā PU putuplasta degamību, izveidojot kompozīta materiālu ar nedegošu, intumescentu neausto materiālu (*intum escent flm e retu dat no -wo en fb ic – IF*). Kā receptūras galvenais poliols tika izmantots poliols, kas iegūts tallu eļļas amidēšanas reakcijā ar dietanolamīnu (*TO_DEOA*). Izstrādātās cietā PU putuplasta receptūras tika modificētas, lai pārbaudītu jauno nehalogenēto antipirēnu ietekmi uz materiāla degamību. Iegūtie rezultāti parādīja, ka ir iespējams aizstāt halogenētos antipirēnus ar mazāk kaitīgām alternatīvām un būtiski samazināt cietā PU putuplasta degamību, izmantojot tikai intumescentus antipirēnus.

Cietajā PU putuplasta receptūrā tika izmantoti 7 % (masas) tradicionālo aditīvo antipirēnu: TCPP un DMPP. Papildus tam tika pievienota EG pildviela ar koncentrāciju 0 %; 3 %; 9 % un 15 % (masas). Sinerģijas efekts starp EG un poliizociānūrāta (PIR) grupām tika pārbaudīts, izstrādājot cieto PU putuplastu ar dažādiem izocianāta indeksiem (110; 150; 200 un 250). Visbeidzot tika izstrādāts oriģināls cietā PU putuplasta un neaustā materiāla IF kompozīts, iegūstot “*Sandwich*” tipa struktūru, kur siltumizolācijas materiāls ir pasargāts ar IF pārklājumu. Šajā nodaļā aparakstīti pētītie cietā PU putuplasta kompozītu veidi (3.14. att.).

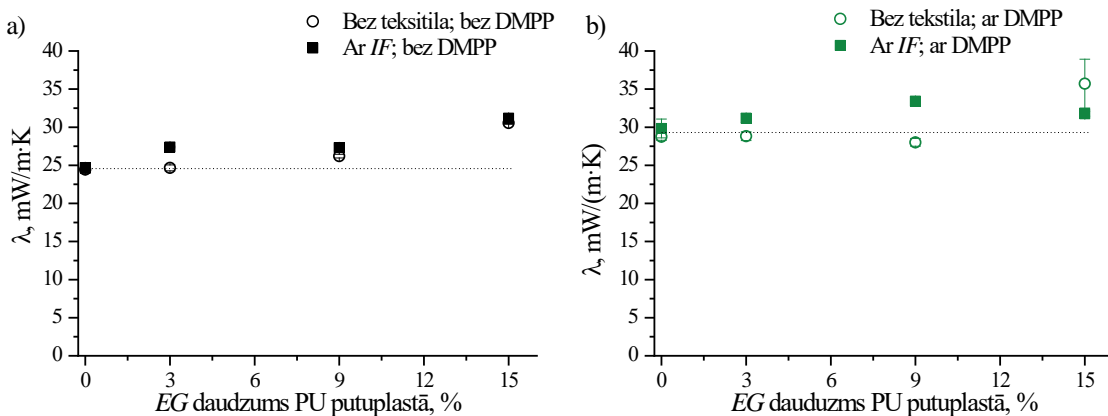


3.14. att. Cietā PU putuplasta siltumizolācijas kompozīti ar pazeminātu degamību.

Izstrādātā cietā PU putuplasta siltumizolācijas siltumvadītspēja

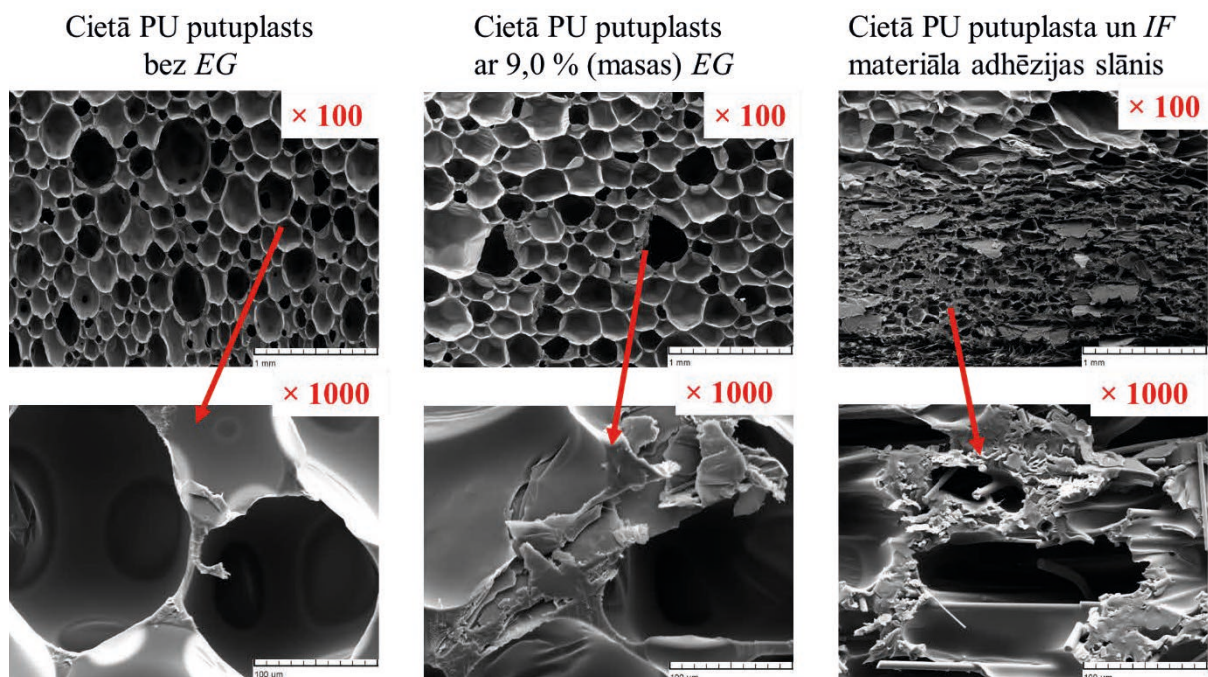
Jebkura siltumizolācijas materiāla galvenā raksturīpašība ir siltumvadītspējas koeficients (λ), un tam ir jābūt pēc iespējas zemākam. Grafīts ir relatīvi labs siltuma vadītājs, tāpēc ir sagaidāms, ka pēc EG ievadīšanas cietā PU putuplasta struktūrā būs λ vērtības pieaugums, kas arī tika pierādīts 3.15. attēlos redzamos grafikos. Cietā PU putuplasta materiāls ar izocianāta indeksu 110 bez DMPP aditīvā antipirēna (3.15. a att.) tika salīdzināts ar paraugiem, kuru sastāvā ir 7 % (masas) DMPP (3.15. b att.). Papildus tam tika salīdzināta IF aizsargpārklājuma ietekme uz materiāla λ . IF aizsargpārklājums neietekmēju cietā PU putuplasta λ vērtības. EG pildvielas koncentrācijai pieaugot, tika novērots λ vērtības

pieaugums. Tas ir skaidrojams ar grafitā relatīvi labo siltuma vadāmību, kā arī ar to, ka *EG* pildvielas ir relatīvi liela izmēra un tās ietekmē cietā PU putuplasta poru morfoloģiju, izjaucot to. Cietā PU putuplasta λ bez pildvielām un bez DMPP bija 24,44 mW/(m·K), kas ir pieņemama vērtība standarta siltumizolācijas materiālam. Pievienojot 7 % (masas) DMPP, λ vērtība palielinājās līdz 28,74 mW/(m·K), kas ir skaidrojams ar to, ka DMPP plastificē PU polimēra matricu, ļaujot uzpuošānās aģentam brīvāk izkļūt no cietā PU putuplasta slēgto poru struktūras. Tas nav pārsteidzoši, jo vairums aditīvo antipirēnu plastificē cietā PU putuplasta polimēra matricu [73]. Slēgto poru struktūrā esošās gāzes tiek aizstātas ar gaisu, kam ir augstāka siltumvadītspēja. Parasti šis process norisinās ļoti lēni, līdz pat vairākiem gadiem [74]. 28,74 mW/(m·K) tipiskam cietā PU putuplasta siltumizolācijas materiālam ir relatīvi augsta vērtība, bet tas joprojām ir salīdzināms ar *XPS/EPS* siltumizolāciju. Neskatoties uz relatīvi augsto λ vērtību, šāds materiāls joprojām var tikt uzskatīts par efektīvu siltumizolācijas materiālu, ko var izmantot celtniecības nozarē. Līdzīgu λ pieaugumu (no 26 mW/(m·K) līdz 28 mW/(m·K)) novēroja *L. Gao* u. c., kad cietā PU/PIR putuplasts tika pildīts ar *EG* un dietil-etil-fosfātu [75].



3.15. att. *EG* ietekme uz cietā PU putuplasta siltumvadītspējas koeficientu: a) bez DMPP; b) ar 7 % (masas) DMPP.

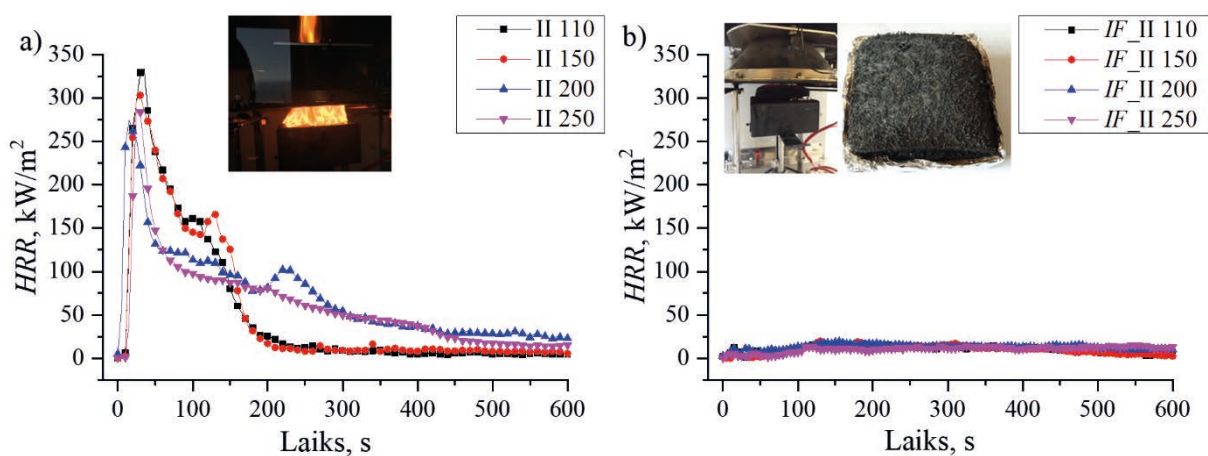
EG daļiņām tika novērota laba adhēzija starp PU polimēru, kas ir redzams 3.16. attēlā. Grafiki 3.16. attēlā parāda arī to, ka *EG* daļiņas izjauc regulāro cietā PU putuplasta struktūru. Viens no promocijas darba mērķiem bija iegūt cietā PU putuplasta kompozītu ar pazeminātu degamību, kas tika panākts, izveidojot “*Sandwich*” tipa kompozītu ar *IF* (3.14. att.). Iegūtā kompozīta *SEM* attēli parāda to, ka reagējošā PU masa ir iekļuvusi *IF* struktūrā, izveidojot ciešu adhēzijas slāni (3.16. att.). Šādam materiālam nav nepieciešams izmantot papildu līmi, kā arī *IF* materiāls var tikt izmantots “*Sandwich*” tipa paneļu ražošanas līnijās, aizstājot papīru vai alumīniju.



3.16. att. Nepildīta, pildīta ar 9 % (masas) EG cietā PU putuplasta un cietā PU putuplasta un IF materiāla adhēzijas slāņa SEM attēli.

Cietā PU/PIR putuplasta degamība

Cone Calorimeter ir plaši lietota materiālu degamības testēšanas ierīce, kas pakļauj paraugu konstantai siltuma plūsmai robežās $q_{ext} = 0-100 \text{ kW/m}^2$. Celtniecības materiālus parasti testē 35 kW/m^2 vai 50 kW/m^2 konstantā siltuma plūsmā [75]–[77]. Testēšanas relatīvi mazie parauga izmēri – $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ – ļauj pārbaudīt materiālu, pirms tiek veikts *Single Burning Item (EN 13823)* tests, kam ir nepieciešami daudz lielāki paraugi [78]. *Cone Calorimeter* testa rezultātā iegūst lielu datu daudzumu, no kuriem parasti tiek salīdzinātas *pHRR* vērtības dažādiem materiāliem, ja pārējie parametri ir konstanti (parauga biezums, parauga turētāja tips, attālums līdz sildelementam, testēšanas siltuma plūsma, gaisa plūsma utt.). *HRR* kinētiskās līknes ļauj iegūt priekšstatu par to, kas notiks ar materiālu ugunsgrēka gadījumā.



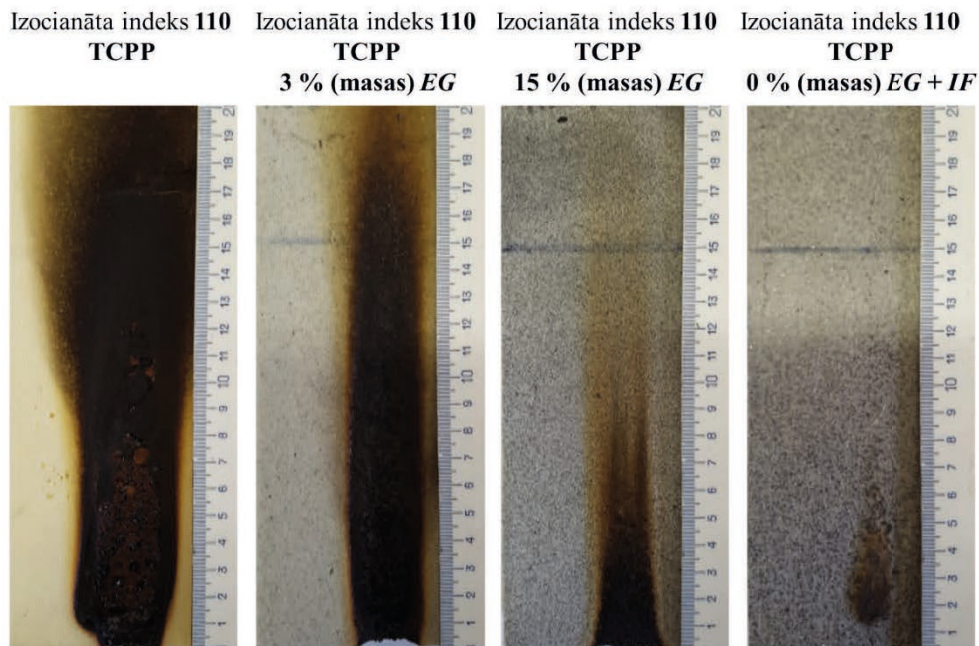
3.17. att. Cietā PU/PIR putuplasta *HRR* līknes paraugiem: a) ar dažādiem izocienāta indeksiem; b) paraugiem ar IF aizsargkārtu.

Palielinot poliizocianurāta grupu daudzumu PU/PIR kopolimērā, tiek palielināta tā termiskā stabilitāte, kas samazina materiāla degamību, kas ir redzama kā mazāks laukums zem *HRR* līknēm (3.17. a att.). Palielinot izocianāta indeksu no 110 līdz 250, *pHRR* tika samazināts no 5 kW/m² līdz 305 kW/m². Lielāks cietā PU/PIR putuplasta izocianāta indekss paildzināja materiāla degšanu, bet tas dega ar mazāku intensitāti. 3.17. b attēlā ir redzamas *HRR* līknes paraugiem, kas tika aizsargāti ar *IF* pārklājumu. Kā redzams, *HRR* līknes ir tuvu nulles vērtībai, jo paraugi neaizdegās 35 kW/m² lielā siltuma plūsmā. 3.17. attēlā ir redzamai paraugi bez un ar *IF Cne Ch o imeter* testēšanas laikā. Pakļaujot paraugu siltuma ietekmei, *IF* pārklājums izveidoja biezu, nedegošu aizsargkārtu.

Cietā PU/PIR putuplasta reakcija uz uguni

Viens no vienkāršākajiem materiālu degamības testēšanas standartiem ir *EN 11925-2*, kur materiāls tiek pakļauts tiešai liesmas iedarbībai. Testa laikā tiek novērots laiks līdz parauga aizdegšanai, vai veidojas degoši materiāla pilieni, un tiek reģistrēts laiks, kad liesma uz parauga virsmas sasniedz 150 mm atzīmi. Šis tests ir nepieciešams, lai iegūtu vienu no zemākajām būvmateriālu uguns reakcijas klasēm – E klasi – atbilstoši *EN 13501-1* standartam. Šādi materiāli uz īsu laiku neizplatīs liesmas un var tikt izmantoti celtniecībā [77], [79].

EG un *IF* ietekmi uz cietā PU putuplasta degamību vislabāk raksturo 3.18. attēls, kur redzams paraugs ar TCPP un paraugi ar TCPP un 3 % (masas) un 15 % (masas) *EG* pildījumu, kā arī cietais PU putuplasta materiāls, kas ir pārklāts tikai ar *IF* aizsargkārtu. Paraugs bez *EG* nav izpildījis testa parametrus, bet, ievadot cietā PU putuplasta struktūrā, *EG* to var panākt. Paraugs, kas pārklāts ar *IF*, visuzskatāmāk parāda šāda kompozīta ietekmi uz cietā PU putuplasta degamības samazināšanu.



3.18. att. Cietā PU/PIR putuplasta paraugi pēc reakcijas uz liesmu testa.

3.4. Augsti funkcionālu poliolu sintēze no rapšu eļļas

Visvienkāršākais veids, kā iegūt polioliem no rapšu eļļas (*RO*) un tallu eļļas (*TO*), ir izmantot vienkāršu transamidēšanas/transesterificēšanas vai amidēšanas/esterificēšanas metodi ar DEOA vai TEOA [80]. No šādiem polioliem iegūtais cietais PU putuplasts, kas tika raksturots 3.1. nodaļā, uzrādīja zemākas mehāniskās īpašības nekā no APP polioliem iegūtais materiāls. Cieto PU putuplastu mehāniskās īpašības, kas iegūtas no *RO* poliola, kas iegūts oksirāna gredzenu atvēršanas reakcijā ar dietilēnglikolu (DEG), ir lielākas par PU putuplastu, kas iegūts no *RO*_DEOA vai *RO*_TEOA polioliem [81]. *RO* dubultsaišu epoksidēšana un oksirāna gredzenu atvēršana ar polifunkcionāliem spirtiem ir plaši pētīts paņēmieni, kā iegūt augstas kvalitātes polioliem [24].

Viens no promocijas darba mērķiem bija uzlabot biopoliolu sintēzes metodi, lai iegūtu polioliem ar augstu funkcionalitāti, lai uzlabotu cietā PU putuplasta īpašības. Tas tika panākts, apvienojot vienkāršes transamidēšanas/transesterificēšanas procesu ar oksirāna gredzenu atvēršanas reakciju. Šajā reakcijā ar DEOA vai TEOA iespējams iegūt augstas funkcionalitātes polioliem, kuru struktūrā ir trešējās amīna grupas, kas padara polioliem autokatalītiskus PU materiāla iegūšanas procesā. A. Fridrihsone u. c. pētīja līdzīgu *RO* poliolu autokatalītiskās īpašības [82].

No rapšu eļļas iegūtu augsti funkcionālo poliolu īpašības

Deviņiem sintezētajiem *RO* polioliem, kas redzami 2.3. attēla shēmā, tika noteikts OH skaitlis, viskozitāte, skābes skaitlis, mitruma saturs, blīvums, vidējā funkcionalitāte (f_n), vidējā molekulmasa (M_n), polidispersitātes pakāpe (p_d) un *RO* saturs poliolā. Šie dati ir apkopoti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

No *RO* iegūto augsti funkcionālo poliolu OH skaitlis, viskozitāte, skābes skaitlis, mitruma saturs, blīvums, vidējā funkcionalitāte (f_n), vidējā molekulmasa (M_n), polidispersitātes pakāpe (p_d) un *RO* saturs poliolā

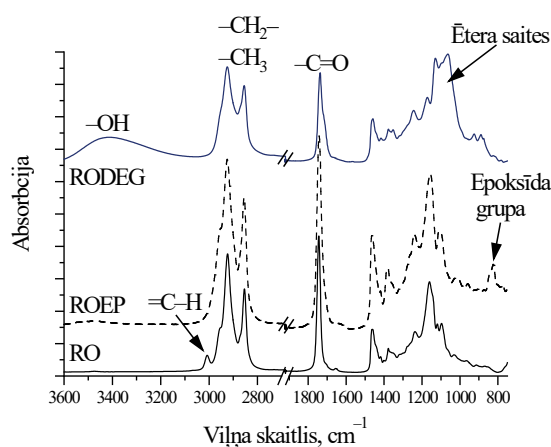
Poliols	OH val., mg _{KOH} /g	Viskozitāte (20 °C), mPa·s	Sk. sk., mg _{KOH} /g	W _{H₂O} , % (masas)	Blīvums (20 °C), g/cm ³	f_n	M_n	p_d	<i>RO</i> saturs poliolā, % (masas)
RODEG	242	6500	8,6	0,322	1,025	3,0	695	1,36	70,8
RODEA 0	471	22 000	<2,0	0,046	1,022	4,4	520	1,15	71,0
RODEA 1.5	603	23 400	<2,0	0,041	1,029	5,5	508	1,11	63,5
RODEA 2.0	614	23 600	<2,0	0,044	1,035	5,7	518	1,09	61,3
RODEA 2.5	635	23 400	<2,0	0,055	1,041	5,8	511	1,06	59,3
ROTEA 0	430	1800	<2,0	0,026	1,031	3,6	467	1,22	63,4
ROTEA 1.5	528	2400	<2,0	0,028	1,037	4,9	524	1,33	55,1
ROTEA 2.0	550	2400	<2,0	0,039	1,045	5,5	560	1,33	52,8
ROTEA 2.5	557	2400	<2,0	0,044	1,053	5,2	528	1,25	50,7

RODEG poliola OH skaitlis bija 242 mg_{KOH}/g, kas sakrīt ar citu autoru darbu [37]. RODEG poliola f_n ir 3,0, kas ir pietiekami, lai iegūtu cietā PU putuplasta materiālu. Šī pētījuma novitāte ir saistīta ar polioliem RODEA 0; 1,5; 2,0 un 2,5, kā arī ROTEA 0; 1,5; 2,0 un 2,5, kas tika iegūti epoksidētas *RO* oksirāna gredzenu atvēršanas reakcijas ar DEOA

vai TEOA. Pēc tam process tika turpināts, lai veiktu *RO* triglicerīdu transamidēšanas/transesterificēšanas reakciju. Iegūtajiem polioliem bija daudz augstākas OH skaitļa vērtības, RODEA – 471–635 mg_{KOH}/g, ROTEA – 430–557 mg_{KOH}/g. Arī vidējā poliolu funkcionalitāte ir daudz lielāka – $f_n = 4,4\text{--}5,8$ –, salīdzinot ar RODEG poliolu. Poliolu funkcionalitāte palielinājās, palielinoties molārajām attiecībām starp *RO* un DEOA vai TEOA. Poliolus raksturo relatīvi augsta viskozitāte 22 000–23 600 mPa·s, bet tā joprojām ir pieņemama, lai iegūtu cieto PU putuplastu. Polioli ar tik augstu f_n gandrīz nekad netiek izmantoti kā vienīgie polioli cietā PU putuplasta receptūrās. Tos izmanto kā šķērssaistīšanās reaģentus, un to masas daļa poliola komponentā parasti ir ap 10–30 *pbw* [1].

No rapšu eļļas iegūto augsti funkcionālo poliolu FTIR analīze

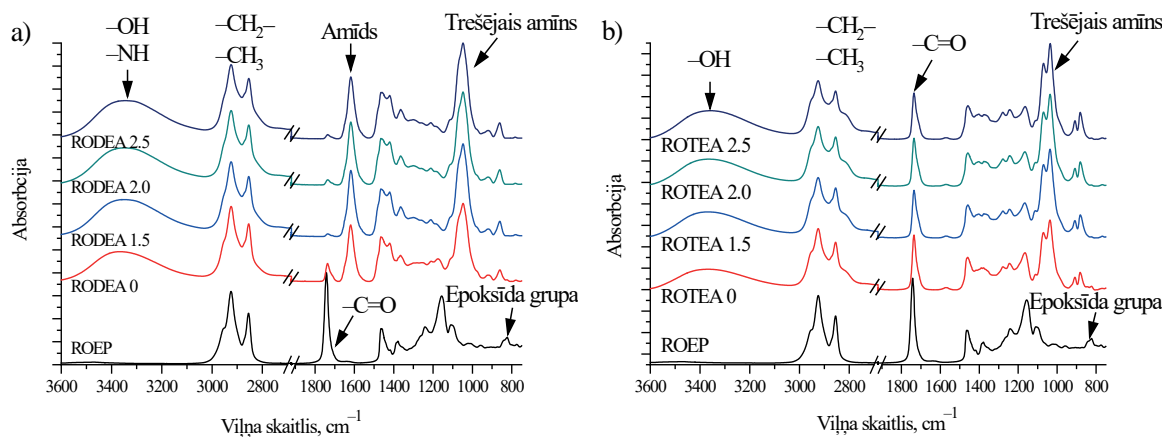
Sintezēto poliolu ķīmiskā struktūra tika pēfīta, izmantojot FTIR spektroskopiju. Nemodificētas *RO*, epoksidētas rapšu eļļas (*ROEP*) un RODEG poliola FTIR spektri ir redzami 3.19. attēlā: pie 3416–3370 cm⁻¹ ir redzama OH grupu absorbcijas josla, kas parādās RODEG poliolam. Nemodificētas *RO* dubultsaites =C–H deformācijas pīķis pie 3008 cm⁻¹ pazūd pēc epoksidācijas procesa, bet parādās C–O–C oksirāna gredzena deformācijas vibrācija pie 823 cm⁻¹, kas savukārt pazūd pēc oksirāna gredzena atvēršanas ar DEG. Pēc oksirāna gredzena atvēršanas tiek ievadītas ētera saites, kuru deformācija ir redzama pie 1103 cm⁻¹. Šīm vielām tika identificēta C=O estera saites deformācija pie 1742–1736 cm⁻¹ un simetriskā un asimetriskā –C–H₂– saites deformācija pie ~2930 cm⁻¹ un ~2860 cm⁻¹.



3.19. att. *RO*, *ROEP* un RODEG FTIR spektri.

ROEP un RODEA 0–2.5 poliolu FTIR spektri ir redzami 3.20. a attēlā, *ROEP* un ROTEA 0–2.5 poliolu FTIR spektri – 3.20. b attēlā. O–H un N–H grupu deformācijas ir identificētas pie 3500–3100 cm⁻¹, un to intensitāte palielinājās, palielinoties DEOA un TEOA molārajai attiecībai, kas tieši korelē ar OH skaitļa pieaugumu. Līdzīgi kā RODEG poliola gadījumā, *ROEP* oksirāna grupas deformācijas maksimums pie 823 cm⁻¹ pazuda pēc poliolu sintēzes. RODEA poliolu gadījumā tika novērota C=O estera signāla izmaiņa, kur parādījās jauns reflekss pie 1615 cm⁻¹, kas ir raksturīgs amīda grupām. *RO* transamidēšanas procesā ar DEOA iegūst amīdu un esteri maisījumu, kur abos gadījumos ir OH funkcionālās grupas, kas var reaģēt ar izocianātu. ROTEA poliolu gadījumā tika novērota trešējā amīna grupas

deformācijas vibrācija pie 1036 cm^{-1} , kā arī C=O saites nobīde no 1742 cm^{-1} uz 1735 cm^{-1} ir izskaidrojama ar RO triglicerīdu esteru pāreju par RO_TEOA esteriem. Trešējo amīnu grupa var katalizēt PU iegūšanas reakciju un iegūtie polioli var tikt pielietoti cietā PU putuplasta katalizatoru aizstāšanai [83].



3.20. att. ROEP; a) RODEA 0–2.5 un b) ROTEA 0–2.5 polioliu FTIR spektri.

No rapšu eļļas augsti funkcionāliem polioliem iegūto cietā PU putuplasta īpašības

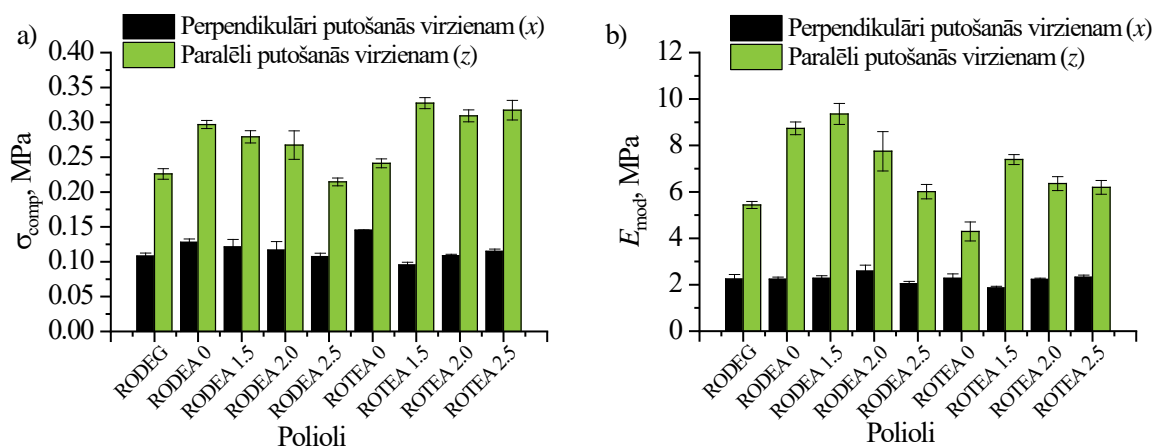
Sintezētie polioli tika izmantoti cietā PU putuplasta receptūru izstrādāšanai, tām ir noteiktas materiāla būtiskākās tehnoloģiskās raksturīpašības, kas ir redzamas 3.5. tabulā. Cietā PU putuplasta receptūras tika izstrādātas, lai demonstrētu sintezēto polioliu potenciālo lietojumu siltumizolācijas materiālu izstrādāšanai. Visām cietā PU putuplasta sērijām bija slēgta poru struktūra ar slēgto poru saturu virs 95 % un tipisks materiāla šķietamais blīvums $36\text{--}41\text{ kg/m}^3$. ROTEA polioli uzrādīja īpaši augstu autokatalītisku efektu, jo to reaktivitāte bija augstāka par pārējiem polioliem. Ir jāpiemin, ka sistēma tika putota bez katalizatoriem, kā arī pirms putošanas tā tika papildus atdzesēta līdz $14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tas ir pozitīvs efekts, kas varētu sekmēt kaitīgo katalizatoru izslēgšanu no cietā PU putuplasta receptūru sastāva.

3.5. tabula

Cietā PU putuplasta tehnoloģiskie parametri (starta, gela, lipīguma un putošanās beigu laiks) šķietamais blīvums, slēgto poru saturs un materiāla siltumvadītspējas koeficients.

Polioli	RO DEG	RODEA 0	RODEA 1.5	RODEA 2.0	RODEA 2.5	ROTEA 0	ROTEA 1.5	ROTEA 2.0	ROTEA 2.5
<i>Tehnoloģiskie parametri</i>									
Starta laiks, s	17	15	15	17	18	20	17	16	15
Gela laiks, s	40	37	35	37	38	43	35	35	35
Lipīguma laiks, s	47	47	41	42	43	60	42	41	41
Putošanās beigu laiks, s	44	42	45	48	50	55	47	46	45
Komponenšu temperatūra pirms putošanas, $^{\circ}\text{C}$	21	21	21	21	21	14	14	14	14
Cietā PU putuplasta šķietamais blīvums, kg/m^3	36,3	38,2	37,9	37,2	39,9	35,1	40,9	39,4	39,4
Slēgto poru saturs, %	98	95	98	98	96	93	98	98	96
Siltumvadītspēja, $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	21,58	23,47	21,67	22,27	23,11	23,29	21,46	21,71	21,93

Iegūtā cietā PU putuplasta normalizēta spiedes stiprība un spiedes modulis ir redzami 3.21 attēlā. Visi iegūtie paraugi uzrādīja augstākas mehāniskās īpašības par industrijā pieņemto spiedes stiprību 0,2 MPa, mērot paralēli putošanās virzienam cietajam PU putuplastam ar šķietamo blīvumu 40 kg/m³. Arī iegūto materiālu siltumvadītspēja bija ļoti zema – ap 22,0 mW/(m·K) (3.5. tabula), kas ir labs rādītājs šāda tipa materiālam.



3.21. att. No RO augsti funkcionāliem polioliem iegūto cietā PU putuplasta a) spiedes stiprība un b) spiedes modulis.

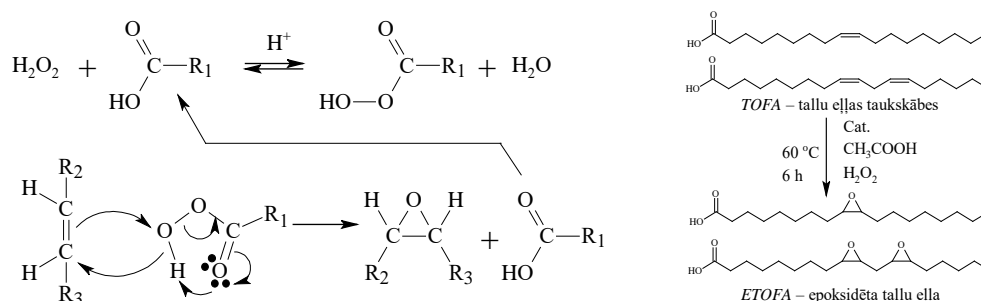
3.5. Augsti funkcionālu poliolu sintēze no tallu eļļas

Cietais PU putuplasts, kas iegūts no tallu eļļas polioliem, kas iegūti vienpakāpes sintēzē ar DEOA vai TEOA, uzrādīja zemākas mehāniskās īpašības par cieto PU putuplastu, kas iegūts no APP tipa polioliem (skat. 3.1. nodaļu). Cieto PU putuplasta zemo mehānisko īpašību galvenais iemesls ir *TO*_DEOA un *TO*_TEOA poliolu zemā funkcionalitāte. Līdzīgi kā *RO* poliolu gadījumā, no *TO* iegūtu poliolu funkcionalitāti varētu palielināt, veicot dubultsaišu epoksidācijas reakciju, kur rezultējošo oksirāna gredzenu varētu atvērt ar dažādiem polifunkcionāliem spirtiem. Augu eļļu, taukskābju triglicerīdu epoksidācija tiek relatīvi plaši pētīta, savukārt par tīru taukskābju epoksidācija ir relatīvi maz publikāciju. *TO* un *TOFA* tiek iegūtas kā blakusprodukts celulozes iegūšanā no koksnes biomasas [84], [85]. Neattīrītu – jēltallu – eļļu visbiežāk izmanto siltuma iegūšanai turpat celulozes rūpnīcā [86]. Tomēr ir atrodami pētījumi, kas apraksta dažādu pievienotās vērtības produktu iegūšanu no tallu eļļas, tai skaitā: biodīzeļa iegūšana [87], [88], no koksnes iegūtu olefīnu, kas lietojami ķīmijas industrijā [89], nejonu virsmas aktīvās vielas [90], urbšanas šķidrums kalnrūpniecībā [91]. Tallu eļļu izmanto arī polimēru materiālu iegūšanā dažādu polimēru sveķu iegūšanā [92], kā plastifikatoru un kā PU materiālu izejvielu [43], [93]. Tallu eļļas augstais nepiesātināto grupu daudzums ļauj to izmantot kā izejvielu epoksidācijas reakcijā, kur pēc tam var ievadīt dažādas funkcionālās grupas uz taukskābju C-C saišu ķēdes, izmantojot oksirāna atvēršanas reakciju.

TOFA epoksidācija, izmantojot skābes katalizatoru

TOFA epoksidācija tika veikta ar *in-situ* iegūtu peroksietilskābi pēc 3.22. attēlā redzamās shēmas [94], [95]. Galvenais skābes katalizētas *TOFA* epoksidācijas trūkums ir blakusreakciju

norise, jo skābe katalizē arī oksirāna gredzenu atvēršanos [31]. Tas rada zemu oksirāna gredzenu konversijas pakāpi. Šajā darbā tika apskatīti divi dažādi skābes katalizatori: homogēnas fāzes katalizators – sērskābe (H_2SO_4); heterogēnās fāzes katalizators – skābie jonapmaiņas sveķi (*Amberlite IR 120 H*). Lai gan katalizatoru veids ir atšķirīgs, to darbības princips ir tāds pats, jo tiek *in-situ* veidota peroksietīķskābe.

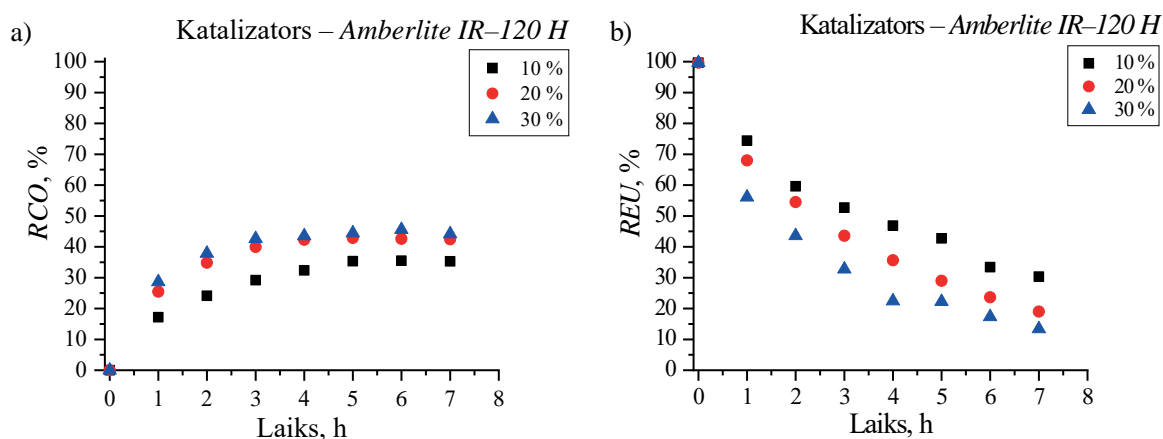


3.22. att. *TOFA* epoksidācijas mehānisms.

***TOFA* epoksidācija ar *Amberlite IR-120 H* jonapmaiņas sveķiem**

Heterogēnās fāzes katalizatoriem piemīt vairākas priekšrocības, salīdzinot ar homogēnās fāzes katalizatoriem. Maza izmēra karbonskābes, piemēram, etiķskābe, relatīvi viegli disociē katalizatora tilpumā, kur tiek iegūta peroksietīķskābe. Savukārt lielākas molekulas vielas, piemēram, *TOFA*, netiek ievadītas katalizatora tilpumā. Līdz ar to iegūtā *ETOFA* ir pasargāta no katalizatora aktīvajiem centriem, kas atrodas katalizatora iekšienē, un tiek samazināts oksirāna gredzenu atvēršanās blakusreakciju daudzums. Papildus tam heterogēnas fāzes katalizatoru var relatīvi viegli atdalīt no sintēzes produkta ar filtrāciju atkārtotai tā izmantošanai.

TOFA epoksidācijas procesā ar *Amberlite IR-120 H* jonapmaiņas sveķiem relatīvā konversija uz oksirānu (*RCO*) pakāpeniski palielinājās, savukārt relatīvais dubultsaitu daudzums (*REU*) samazinājās (3.23. att.). Ātrums, ar kādu *REU* samazinājās, bija salīdzināms ar eksperimentiem, kas tika veikti, izmantojot H_2SO_4 katalizatoru. Pēc septiņu stundu sintēzes 81,0 % un 86,6 % no *TOFA* struktūrā esošajām dubultsaitēm bija izreaģējušās, kad tika izmantoti 20 % (masas) un 30 % (masas) *Amberlite IR 120 H* katalizatora.



3.23. att. *TOFA* epoksidācijas kinētiskās līknes pie dažādiem *Amberlite IR 120 H* katalizatora daudzumiem, a) *RCO* b) *REU*.

Iegūto rezultātu kopsavilkums *TOFA* epoksidācijai ar dažādajiem skābes katalizatoriem ir apkopots 3.6. tabulā. Izmantojot H_2SO_4 katalizatoru, vislielākā *RCO* vērtība tika sasniegta pēc 1–2 stundām sintēzes laika. Pēc tam *RCO* lielums sāka kristies, jo notika oksirāna gredzenu atvēršanas blakusreakcijas. Ar H_2SO_4 katalizatoru tika sasniegts divas reizes zemāks vēlamā produkta iznākums nekā *Aberlite IR 120 H* gadījumā, kur tika iegūts 3,82 % un 4,05 % (*Amberlite IR 120 H* = 20 % (masas) un 30 % (masas)) oksirāna skābekļa daudzums *ETOFA* molekulā, kas ir salīdzināms ar dažādu augu eļļu epoksidācijas rezultātiem [23], [92], [96], [97]. *Aberlite IR 120 H* jonapmaiņas sveķi pilnībā neizslēdza oksirāna blakusreakcijas, līdz ar to maksimālā *RCO* vērtība bija tikai 45,5 %, bet tas joprojām ir pietiekami, lai *ETOFA* varētu izmantot poliolu sintēzei. Turpmākiem pētījumiem 20 % (masas) *Amberlite IR 120 H* katalizatora daudzums tika uzskatīts par optimālu, jo atšķirība starp 20 un 30 % (masas) nebija pietiekami būtiska.

3.6. tabula

Visaugstāk sasniegtā relatīvā oksirāna konversija un relatīvā dubultsaišu konversija pie attiecīgā sintēzes laika

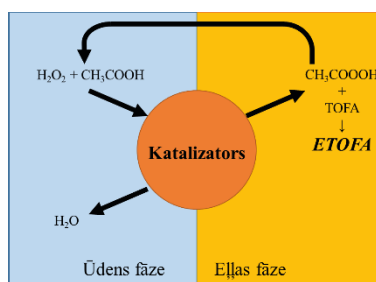
	Sintēzes laiks, h	$OO_{ex},\%$	<i>RCO</i> ,%	Joda skaitlis, g ₁₂ uz 100 g	<i>UBC</i> , %	Selektivitāte, %
Katalizatora daudzums	<i>TOFA</i> epoksidācija izmantojot H_2SO_4 katalizatoru					
0,25 % (masas)	7	1,76	19,7	87,1	43,8	45,1
0,50 % (masas)	4	1,50	16,9	88,0	48,9	39,0
0,75 % (masas)	2,5	1,65	18,5	108,3	30,1	61,6
1,00 % (masas)	2	1,60	18,0	92,8	39,5	45,6
1,25 % (masas)	1	1,63	18,4	106,1	31,5	58,2
1,50 % (masas)	1	1,54	17,4	98,7	36,3	47,8
Katalizatora daudzums	<i>TOFA</i> epoksidācija izmantojot <i>Amberlite IR-120 H</i> jonapmaiņas sveķu katalizatoru					
10 % (masas)	6	3,16	35,5	51,8	66,6	53,3
20 % (masas)	5	3,82	42,9	45,0	71,0	60,4
30 % (masas)	6	4,05	45,5	26,8	82,7	55,1

***TOFA* epoksidācijas reakcijas modelēšana – virsmas reakcijas modelis**

TOFA epoksidācija, izmantojot *Amberlite IR 120 H* jonapmaiņas sveķu katalizatoru, tika modelēta, balstoties uz *Eley-Rideal* virsmas reakciju modeli. Šo modeli 1938. gadā izstrādāja *D. Eley* un *E. K. Rideal*, un tas ir līdzīgs *Langmuir-Hinshelwood* virsmas reakciju modelim. *Langmuir-Hinshelwood* virsmas reakciju modelis paredz vielas virsmas lādiņa nesēja iedarbību ar molekulām, kas adsorbētas uz virsmas, bet *Eley-Rideal* mehānisms paredz molekulu iedarbību ar virsmas/katalizatora aktīvo centru, kura rezultātā notiek ķīmiska reakcija [98]. *Langmuir-Hinshelwood* modelī divas reaģējošās vielas tiek adsorbētas uz katalizatora virsmas, lai notiktu reakcija, savukārt *Eley-Rideal* mehānismā viena molekula tiek adsorbēta, aktivēta un pēc tam reaģē ar otru molekulu.

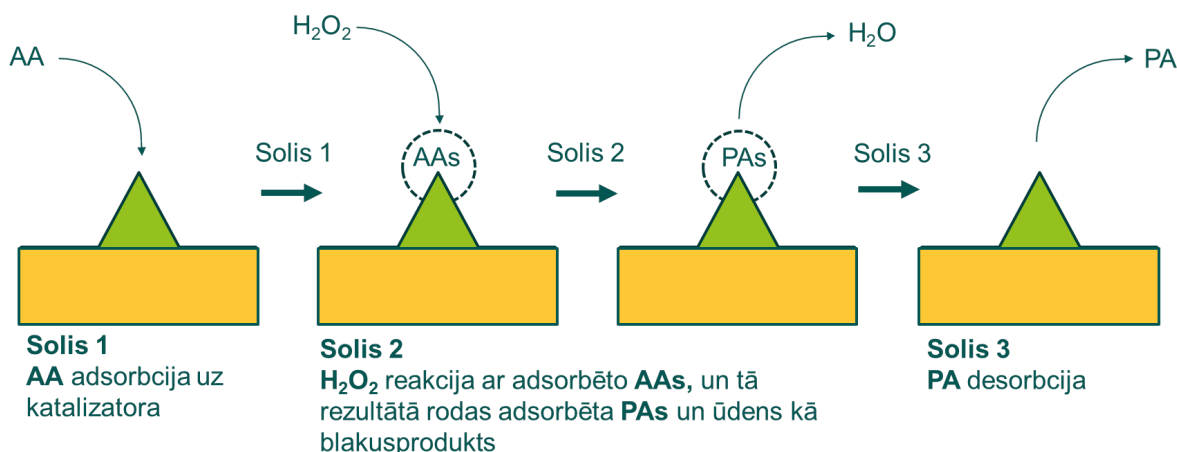
Kopējais *TOFA* epoksidācijas process ir relatīvi sarežģīts, jo vienlaikus notiek vairākas ķīmiskās reakcijas. Lai vienkāršotu notiekošo procesu, tiek ieviesti vairāki pieņēmumi, kas atvieglo matemātiskā modeļa izveidi. Tiek pieņemts, ka *TOFA* nedisociē katalizatora tilpumā un netiek adsorbēta uz katalizatora aktīvajiem centriem. Tikai etiķskābe (AA) disociē

katalizatora tilpumā, tiek adsorbēta uz katalizatora virsmas un reaģē ar ūdeņraža peroksīdu (H_2O_2), veidojot peroksietilskābi (PA). Pēc tam PA tiek desorbēta no katalizatora virsmas, un tā reaģē ar *TOFA* dubultsaitēm (*EU*), veidojot oksirāna gredzenus (*OO*). Šīs reakcijas rezultātā tiek izdalīta AA, līdz ar to AA koncentrācijai sistēmā nevajadzētu mainīties. Tiek pieņemts, ka *TOFA* epoksidācijas reakcijas ātruma ierobežojošais solis ir reakcija, kas notiek uz katalizatora virsmas. Tiek pieņemts, ka notiekošo blakusreakciju ātrumi ir relatīvi mazi un jaunizveidotie *ETOFA* oksirāna gredzeni tiek atvēri ar ūdeni (H_2O) un AA, veidojot glikolu (*G*) un acil-glikolu (*AG*). Tiek pieņemts, ka AA un H_2O_2 disociācijas ātrumi uz katalizatoru un PA un H_2O disociācija no katalizatora ir relatīvi ātri procesi, kas notiek ātrāk par virsmas reakciju. Idealizētā *TOFA* epoksidācijas sistēma ir redzama 3.24. attēlā, kurā tiek parādītas trīs sistēmas fāzes: ūdens, eļļas un katalizatora fāzes un notiekošās reakcijas.



3.24. att. Idealizēta *TOFA* epoksidācijas shēma, izmantojot heterogēnas fāzes katalizatoru.

Uz katalizatora notiekošo reakciju var turpmāk iedalīt trīs soļos, kā tas ir redzams 3.25. attēlā. Pirmajā solī AA tiek adsorbēta uz katalizatora aktīvā centra, veidojot adsorbētu etiķskābi (AAs). Otrajā solī H_2O_2 reaģē ar AAs, izdalot H_2O un veidojot adsorbētu peroksietilskābi (PAs). Trešajā virsmas reakcijas solī PAs tiek desorbēta no katalizatora virsmas un disociē atpakaļ reakcijas šķīdumā.

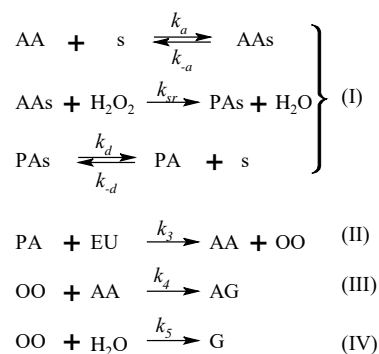


3.25. att. *Eley-Rideh* virsmas reakcijas mehānisms peroksietilskābes veidošanās procesam.

***TOFA* epoksidācijas reakcijas modeļa kopsavilkums**

Kopējais *TOFA* epoksidācijas process ir raksturojams ar vairākām paralēli notiekošām ķīmiskajām reakcijām, kas ir redzamas 3.26. attēlā. Izstrādātais modelis apraksta PA

veidošanos uz katalizatora virsmas (I), ko uzskata par pirmās pakāpes heterogēnas fāzes reakciju [25]. Vēlamā *TOFA* epoksidācijas reakcija (II) un divas oksirāna gredzena atvēršanas blakusreakcijas (III un IV) tiek uzskatītas kā pseidohomogēnās fāzes otrās pakāpes reakcijām. Galvenie modeļa pieņēmumi ir: uz katalizatora virsmas ir adsorbēta tikai AA, kas pārtop par PA; tā ir ātruma limitējošā reakcija.



3.26. att. *TOFA* epoksidācijas procesā notiekošās reakcijas un to ātruma konstantes.

Dažādo reaģentu koncentrāciju izmaiņa *TOFA* epoksidācijas procesā ir atkarīga no vairākām vienlaikus notiekošām reakcijām. Tāpēc *TOFA* epoksidācijas ātruma vienādojums ir nelineāra diferenciālvienādojumu sistēma, kas ir izteikta ar 3.10. vienādojumu. Šis modelis paredz dažādo reaģentu koncentrāciju izmaiņu procesa laikā. Lai noteiktu katra reaģenta koncentrāciju sintēzes laikā, vispirms ir jānosaka dažādo reakciju ātruma konstantes.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= -\frac{k_{sr}C_tW_{cat}K_{AA}[\text{AA}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_{AA}[\text{AA}] + K_{PA}[\text{PA}]}; \\
 \frac{d[\text{AA}]}{dt} &= -\frac{k_{sr}C_tW_{cat}K_{AA}[\text{AA}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_{AA}[\text{AA}] + K_{PA}[\text{PA}]} + k_3[\text{PA}][\text{EU}] - k_4[\text{OO}][\text{AA}]; \\
 \frac{d[\text{PA}]}{dt} &= \frac{k_{sr}C_tW_{cat}K_{AA}[\text{AA}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_{AA}[\text{AA}] + K_{PA}[\text{PA}]} - k_3[\text{PA}][\text{EU}]; \\
 \frac{d[\text{EU}]}{dt} &= -k_3[\text{PA}][\text{EU}]; \\
 \frac{d[\text{OO}]}{dt} &= k_3[\text{PA}][\text{EU}] - k_4[\text{OO}][\text{AA}] - k_5[\text{OO}][\text{H}_2\text{O}]; \\
 \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= \frac{k_{sr}C_tW_{cat}K_{AA}[\text{AA}][\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + K_{AA}[\text{AA}] + K_{PA}[\text{PA}]} - k_5[\text{OO}][\text{H}_2\text{O}]; \\
 \frac{d[\text{AG} + \text{G}]}{dt} &= k_4[\text{OO}][\text{AA}] + k_5[\text{OO}][\text{H}_2\text{O}].
 \end{aligned} \tag{3.10.}$$

3.10. vienādojuma ātruma konstantes tika noteiktas, izmantojot eksperimentāli iegūtos datus dubultsaišu daudzuma samazinājumam ($[\text{EU}_{\text{ex}}]$, mol uz 100 g eļļas) un oksirāna gredzena skābekļa pieaugumam ($[\text{OO}_{\text{ex}}]$, mol uz 100 g eļļas) sintēzes laikā. Tika izmantots ierobežots nelineārs vairāku argumentu algoritms, lai piemeklētu *TOFA* epoksidācijas procesa ātruma konstantes. Sākumā tika pieņemtas aptuvenās procesa ātruma konstantes ($k_{sr}C_t$; k_3 ; k_4 ; k_5 ; K_{PA} ; K_{AA}), balstoties uz literatūras datiem [25], [99], [100]. Pēc tam tika atrisināts

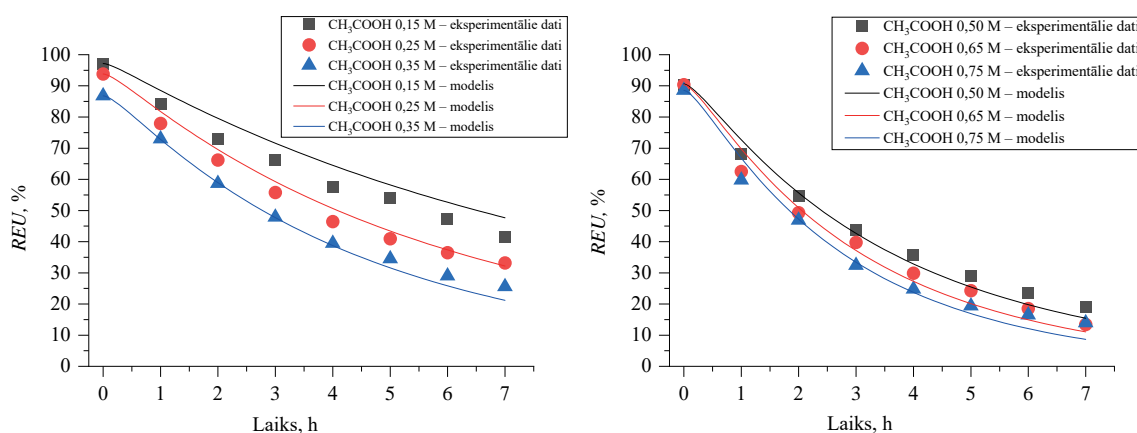
3.10. vienādojums, izmantojot ceturtais pakāpes *Runge-Kutta* metodi nelineāru diferenciālvienādojumu atrisināšanai, kas tika veikts, izmantojot *MatLab 2019a* programmas “*ode45*” funkciju. Pēc tam iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar eksperimentāli iegūtajiem datiem un tika meklētas procesa ātruma konstanšu optimālās vērtības pēc mazāko kvadrātu metodes. Dažādās ātruma konstantes tika mainītas, izmantojot funkciju “*fmincon*”, kas ir balstīta *Levenberg-Marquardt* algoritmā. Noteiktās ātruma konstanšu vērtības ir apkopotas 3.7. tabulā.

3.7. tabula

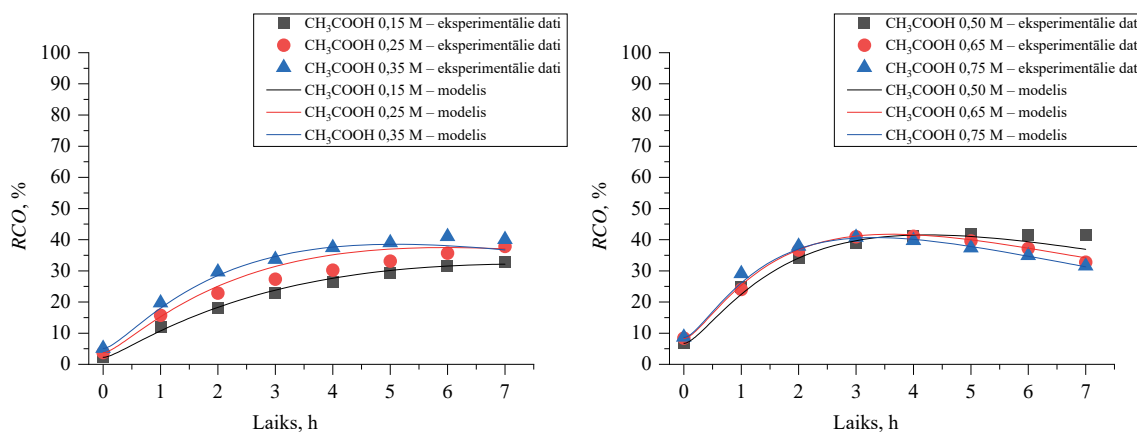
Ātruma konstantes *TOFA* epoksidācijas procesam izmantojot jonapmaiņas sveķu katalizatoru

Ātruma konstantes		Mērvienība	Vērtības
$k_{sr}C_t$	Virsmas reakcijas ātruma konstante un katalizatora aktīvo centru koncentrācija	mol/(s·g(cat))	1,08
k_3	Epoksidācijas reakcija ātruma konstante	100 g eļļas uz s·mol	1,50
k_4	Oksirāna gredzena atvēršanas ar etiķskābi blakusreakcijas ātruma konstante	100 g eļļas uz s·mol	0,99
k_5	Oksirāna gredzena atvēršanas ar ūdeni blakusreakcijas ātruma konstante	100 g eļļas uz s·mol	0,032
K_{PA}	Peroksietiķskābes adsorbcijas procesa līdzsvara konstante	mol/L	49,99
K_{AA}	Etiķskābes adsorbcijas procesa līdzsvara konstante	mol/L	0,80

Lai noteiktu 3.7. tabulā uzskaitītās *TOFA* epoksidācijas ātruma konstantes, tika izmantoti dati sintēzēm, kuru parametri bija šādi: sintēzes temperatūra – 60 °C; maisīšanas ātrums – 600 rpm; molārās attiecības starp dubultsaitēm un ūdeņraža peroksīdu – 1,0/1,5, *Amberlite IR 120 H* katalizatora daudzums – 20 % (masas) no *TOFA* eļļas masas. Tika mainīts etiķskābes sākotnējais daudzums ar šādām molārajām attiecībām starp dubultsaišu daudzumu un etiķskābes daudzumu: 1,00/1,15; 1,00/0,25; 1,00/0,35; 1,00/0,50; 1,00/0,65; 1,00/0,75. Procesu ātruma konstantēm nevajadzētu būt atkarīgām no dažādajām etiķskābes koncentrācijām. Iegūtā modeļa līknes tika salīdzinātas ar eksperimentāli iegūtajiem datiem, *REU* izmaiņas procesa laikā ir redzamas 3.27. attēlā, *RCO* izmaiņas kopā ar modeļa līknēm – 3.28. attēlā.

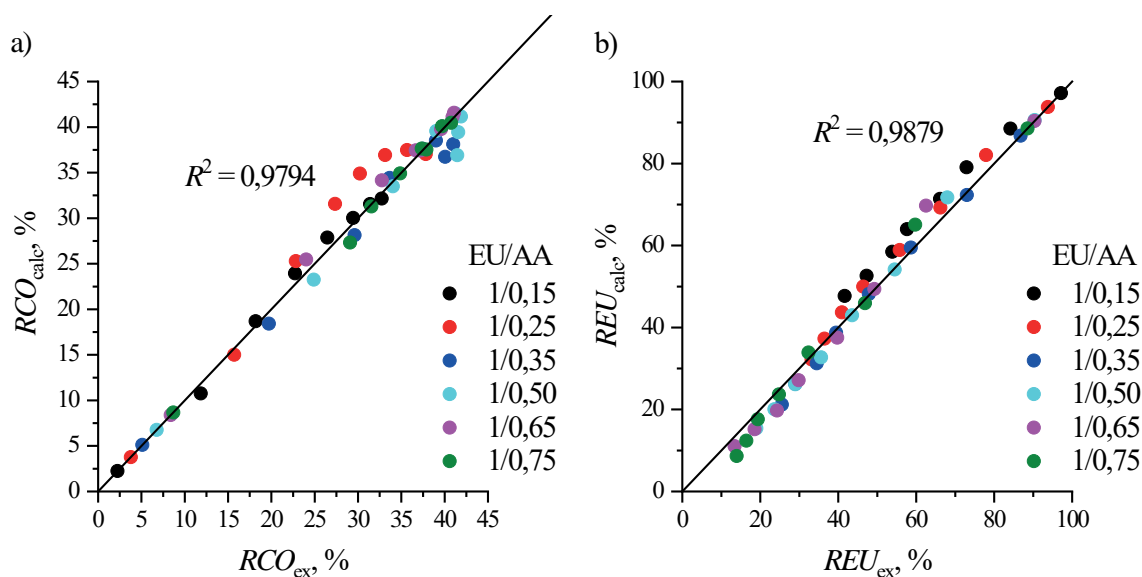


3.27. att. *TOFA* epoksidācijas procesa *REU* kinētiskās līknes, izmantojot dažādu AA daudzumu.



3.28. att. *TOFA* epoksidācijas procesa *RCO* kinētiskās līknes, izmantojot dažādu AA daudzumu.

Iegūtais *TOFA* epoksidācijas modelis (3.10. vienādojums) relatīvi labi sakrīt ar eksperimentālajiem *RCO* un *REU* datiem, un 3.29. attēlā ir salīdzinātas pēc modeļa noteiktās vērtības ar eksperimentālajiem datiem. Iegūtā modeļa aproksimācijas labuma koeficienti *RCO* un *REU* gadījumā ir 0,979 un 0,988, noteiktās *TOFA* epoksidācijas ātruma konstanšu vērtības (3.7. tab.) ir līdzīgas ar literatūrā noteiktajām vērtībām [25], [99], [100]. Līdz ar to var secināt, ka šo modeli var izmantot *TOFA* epoksidācijas procesa parametru optimizācijai, lai piemērlētu augstāko *RCO* vērtību. Tomēr šim modelim ir vairāki trūkumi. Nav iespējams garantēt, ka mazāko kvadrātu funkcijas minimums ir vienīgais, kas tika atrasts, kā arī pastāv iespēja, ka eksistē citi mērķa funkcijas minimumi ārpus noteiktajiem ierobežojumiem, kas tika definēti, optimizējot modeļa ātruma konstantes. Ir jāuzsver, ka šim *TOFA* epoksidācijas modelim tika definēti vairāki pieņēmumi, kas var neatbilst reālajam procesam. Epoksidācijas ātruma konstante ir līdzīga ar oksirāna gredzenu atvēršanas ar etiķskābi blakusreakcijas ātruma konstanti. Tas ļauj secināt, ka tomēr notiek *TOFA* disociācija katalizatora tilpumā, kur tiek katalizēta oksirāna atvēršana. Šis modelis iepriekš tika izstrādāts dažādu augu eļļu epoksidācijai – jatropha, sojas pupiņu un kaņepju eļļām [25], [99], [100], kuru ķīmiskā struktūra ir dažādu taukskābju triglicerīdi, savukārt *TOFA* ir tīras taukskābes, kuru molekulas ir aptuveni trīs reizes mazāka. Tāpēc var secināt, ka *TOFA* taukskābes tomēr disociē katalizatora tilpumā. Pastāv iespēja, ka *TOFA* pārtop par peroksikarbonskābēm un notiek pašepoksidācija. Šāds pieņēmums vēl vairāk sarežģītu *TOFA* epoksidācijas modeli, taču tas promocijas darbā netika apskatīts.

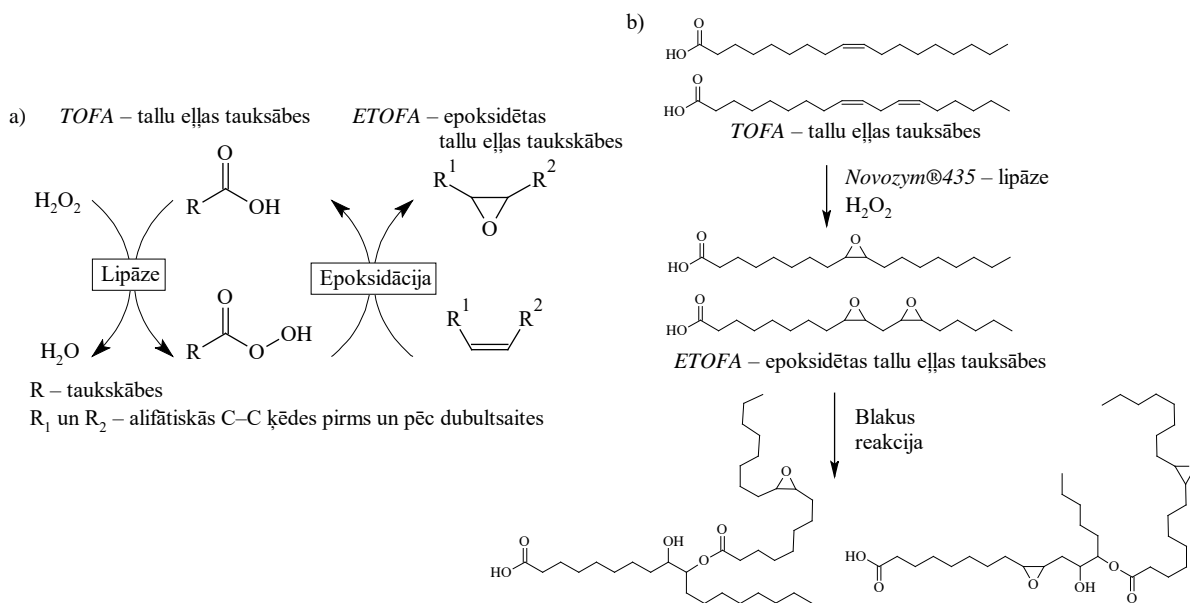


3.29. att. Eksperimentāli noteiktās *RCO* un *REU* vērtības pret noteiktajām pēc modeļa.

Enzimātiska *TOFA* epoksidācija

Promocijas darbā tika pētīts vēl viens inovatīvs *TOFA* epoksidācija katalizators, kas samazinātu skābes katalizēto oksirāna gredzenu atvēršanas blakusreakciju daudzumu [31]. Papildus tam etiķskābes kā skābekļa nesēja izmantošana nav vēlama no “zaļās” ķīmijas viedokļa, jo tā ir jāattīra no produkta, kas prasa papildu laiku un resursus. Peroksiskudrskābes vai peroksietiķskābes izmantošana vielu epoksidācijā var izraisīt nekontrolējamas reakcijas vides sasilšanu, jo epoksidēšanas reakcija ir eksotermiska, un tas tiek saistīts ar papildu riskiem, procesu mērogojot industriālā līmenī [32]–[34]. Pēdējos gados dažādi enzimatiski procesi ir pētīti kā alternatīva klasiskajiem katalizatoriem. Lipāzes enzīms var tikt izmantots dubultsaišu epoksidācijai, jo tas veicina peroksikarbonskābju *in-situ* veidošanos [31], [101]. Visefektīvākais lipāzes enzīma epoksidācijas katalizators ir uz akrilsveķiem immobilizēts lipāzes enzīms, kas iegūts no *Candida Antarctica* mikroorganismiem [102]. Šo katalizatoru ražo rūpnieciski, tā komerciālais nosaukums ir *Novozym® 435*. Galvenās enzīmu katalizētās epoksidācijas priekšrocības ir relatīvi zemā procesa temperatūra 30–50 °C, salīdzinot ar klasisko procesu 60–100 °C temperatūrā, relatīvi augstā *RCO* – virs 90 %, kā arī iespēja izmantot enzīma katalizatoru atkārtoti [103], [104]. Lipāzes enzīms veicina peroksistearīnskābes [105], [106] un peroksioleīnskābes [107] veidošanos, kas ļauj atteikties no skudrskābes vai etiķskābes izmantošanas epoksidācijas procesā. Lipāzes enzīma katalizēta epoksidācija ir zināma jau relatīvi sen, taču šī procesa izmantošana poliolu un poliuretānu izejvielu sintēzei šobrīd ir pētīta relatīvi maz.

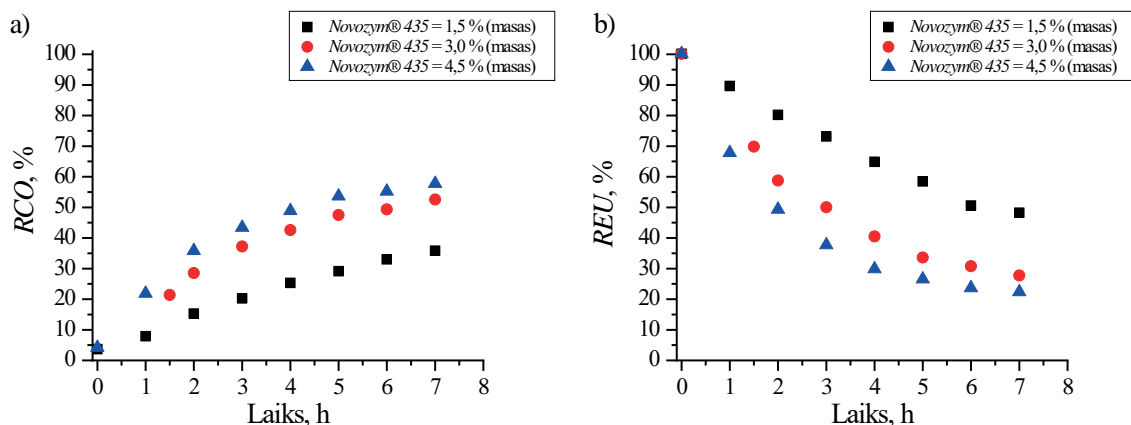
Promocijas darbā *TOFA* epoksidācija tika veikta ar peroksi taukskābēm, kas tika iegūtas *in-situ* no *TOFA* un ūdeņraža peroksīda lipāzes enzīma klātbūtnē. Idealizēta enzimatiska *TOFA* epoksidācijas reakcijas shēma ir redzama 3.30. a attēlā. *TOFA* struktūrā esošās karbonskābes tomēr var izraisīt blakusreakcijas, kuru rezultātā var rasties oligomerizācijas produkti (3.30. b att.).



3.30. att. a) Idealizēta enzimatiska dubultsaišu epoksidācija, b) enzimatiska *TOFA* epoksidācija un iespējamās blakusreakcijas.

Pārskats par enzimatisku *TOFA* epoksidāciju

Iegūto enzimatiskas *TOFA* epoksidācijas rezultātu kopsavilkums ir apkopots 3.8. tabulā, enzimatiskas *TOFA* epoksidācijas kinētiskās – 3.31. attēlā. Lai iegūtu vislielāko *RCO* konversijas pakāpi, sintēzes procesā ir nepieciešams izmantot nelielu H_2O_2 pārākumu, kur $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ molārās attiecības ir 1,0/1,1. Tikai 3,0 % (masas) *Novozym@435* katalizatora daudzums uz *TOFA* masu ir pietiekami, lai veiktu veiksmīgu *TOFA* epoksidāciju. Pie lielākas *Novozym@435* koncentrācijas tika iegūts nebūtisks *RCO* pieaugums. Šim procesam ir būtiski izmantot pēc iespējas mazāku katalizatora daudzumu, jo enzīma katalizators ir visdārgākā procesa sastāvdaļa. Ir ieteicams izmantot H_2O_2 ar koncentrāciju 20–30 %, jo lielāka H_2O_2 koncentrācija varētu izraisīt lipāzes enzīma destruktīvu. Šajā promocijas darbā lipāzes enzīma reģenerācija netika pētīta. Ir būtiski reģenerēt šo katalizatoru, jo citādi procesam nav jēgas, jo iegūtais produkts būtu pārāk dārgs, lai to ieviestu ražošanā. Enzimatiska *TOFA* epoksidācija ļāva iegūt *ETOFA* ar relatīvi augstu oksirāna skābekļa daudzumu – 4,49–6,00 %, kas ir pietiekami daudz, lai šo savienojumu izmantotu augstifunkcionālu polioliu sintēzē, kā arī citu no epoksīdiem iegūtu produktu ražošanā. Iegūtās *RCO* vērtības ir virs 60 %, kas sakrīt ar *C. Orellana-Coca* u. c. publicēto pētījumu par bez šķīdinātāja enzimatisku oleīnskābes epoksidāciju [108]. Šie rezultāti ir labāki par *G. D. Yadav* un *K. Manjula Devi* publicētiem rezultātiem, kur enzimatiska oleīnskābes epoksidācija tika veikta toluola vidē, turklāt šajā pētījumā tika izmantots daudz lielāks H_2O_2 pārākums (1,6–3,7 H_2O_2 moli uz 1,0 moliem oleīnskābes) [109]. Iegūtie rezultāti ir līdzīgi *Orellana Coca* u. c. veiktajam pētījumam par enzimatisku linolēnskābes epoksidāciju, kur tika sasniegti 70 % *RCO* [110]. Šajā pētījumā tika sasniegtas arī 90–100 % *RCO* vērtības, izmantojot ļoti lielu H_2O_2 pārākumu (3,5–8,0 moli H_2O_2 uz 1,0 moliem linolēnskābes). Tas liecina, ka izstrādātā *TOFA* epoksidācijas metode varētu tikt uzlabota, izmantojot lielāku H_2O_2 pārākumu, kas ir turpmāko pētījumu uzdevums.



3.31. att. Enzimātiskas *TOFA* epoksidācijas kinētiskās līknes a) *RCO* b) *REU* pie dažādiem *Novozym*® 435 katalizatora daudzumiem ($T_{\text{synth}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 20\text{ }%$; $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,0/1,1$).

3.8. tabula

Enzimātiskas *TOFA* epoksidācijas rezultātu apkopojums, augstākās *RCO* vērtības ar attiecīgajām *REU* vērtībām un sintēzes laika

	Sintēzes laiks, h	$\text{OO}_{\text{ex}},\%$	<i>RCO</i> ,%	Joda skaitlis, g ₁₂ uz 100 g	<i>UBC</i> , %	S, %
$\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2$ molārās attiecības	Enzimātiska <i>TOFA</i> epoksidācija ar <i>Novozym</i> ®435 = 3,0 % (masas); H_2O_2 % (masas) = 20 %					
1.0/1.0	7	4,65	52,2	50,6	67,4	77,5
1.0/1.1	7	4,49	50,5	43,0	72,3	69,9
1.0/1.2	7	4,02	45,1	52,1	66,4	68,0
<i>Novozym</i> ®435 % (masas)	Enzimātiska <i>TOFA</i> epoksidācija ar $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,0/1,1$; H_2O_2 % (masas) = 20 %					
1.5 %	7	3,19	35,9	74,8	51,8	69,3
3.0 %	7	4,49	50,5	43,0	72,3	69,9
4.5 %	7	5,14	57,8	34,7	77,6	74,4
H_2O_2 % (masas)	Enzimātiska <i>TOFA</i> epoksidācija ar $\text{C}=\text{C}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,0/1,1$; <i>Novozym</i> ®435 = 3,0 % (masas)					
15 %	7	3,76	42,2	63,8	58,8	58,8
20 %	7	4,49	50,5	43,0	72,3	69,9
25 %	7	5,54	62,2	45,0	71,0	87,7
30 %	7	6,00	67,4	37,0	76,1	76,1
35 %	6	5,07	57,0	30,4	80,4	70,9

SECINĀJUMI

- Biopolioli un no reciklēta PET iegūti APP polioli tika izmantoti, lai iegūtu cietā PU putuplasta materiālu. No APP polioliem iegūtais cietais PU putuplasts uzrādīja augstākas mehāniskās īpašības, salīdzinot ar cieto PU putuplastu, kas iegūts no biopolioliem.
- APP poliols NEO 380 tika izmantots, lai izstrādātu cietā PU putuplasta materiālu, kas tika lietots kā triecienu absorbcijas materiāls automašīnas detaļas izgatavošanā.
- Izstrādātā cietā PU putuplasta spiedes stiprības atkarība no materiāla šķietamā blīvuma un deformācijas ātruma tika aprakstīta ar matemātisku modeli, kas ļauj paredzēt materiāla īpašības šķietamā blīvuma diapazonā ($50\text{--}600\text{ kg/m}^3$) un deformācijas ātruma diapazonā ($0,00167\text{--}180\text{ s}^{-1}$).
- Izstrādātā cietā PU putuplasta mehāniskās īpašības tika uzlabotas, tā struktūrā ievadot nanomālu pildvielu. Disperģējot nanomālus, NEO_380 poliola tika interkalēta nanomālu struktūrā, jo nanomālu starp plakņu attālums palielinājās no $31,5\text{ \AA}$ (*Cloisite 15A*) un $18,5\text{ \AA}$ (*Cloisite 30B*) līdz $\sim 38\text{ \AA}$, bet, disperģējot nanomālus, pMDI poliizocianāta komponentā nanomāli tika pilnībā eksfoliēti.
- Ievadot $1,29\text{--}2,68\%$ (masas) nanomālu cietā PU putuplasta struktūrā, tika paaugstināta materiāla spiedes stiprība par $\sim 15\text{--}20\%$. Eksfoliējot nanomālus, līdzīgs spiedes stiprības pieaugums tika novērots, izmantojot zemāku nanomālu koncentrāciju $0,25\text{--}0,76\%$ (masas).
- No tallu eļļas poliola *TO_DEOA* tika izstrādāts cietā PU/PIR putuplasta siltumizolācijas materiāls ar zemu siltumvadītspējas koeficientu $22,80\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, un tā degamība tika samazināta, izmantojot halogēnus nesaturošs antipirēnus. Grafīta intumescents antipirēns samazināja cietā PU putuplasta degamību labāk par tradicionāli industrijā izmantoto TCPP.
- Vienas pakāpes biopoliolu sintēzes process tika apvienots ar epoksidācijas un oksirāna gredzenu atvēršanas reakciju, lai no rapšu eļļas iegūtu polioli ar vidējo funkcionalitāti $f_n = 3,6\text{--}5,8$. No šiem polioliem iegūtais cietais PU putuplasts tika raksturots ar slēgtu poru struktūru $> 95\%$, šķietamo blīvumu $\sim 40\text{ kg/m}^3$, zemu siltumvadītspēju $21,5\text{--}23,3\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, izcilu spiedes stiprību $\sim 0,20\text{ MPa}$ un spiedes moduli $\sim 5\text{ MPa}$. Iegūtos polioli var izmantot kā šķērssaistīšanās reaģentus cietā PU putuplasta receptūrām, kur nepieciešama augsta reaģētspēja, piemēram, ar izsmidzināšanas paņēmieni iegūta siltumizolācija.
- Tika izstrādāta unikāla *TOFA* epoksidācijas metode, kas atbilst “zaļās” ķīmijas pamatprincipiem, jo sintēzē netiek izmantots šķīdinātājs, kā arī process tiek vienkāršots, jo nav jāiegūst starpprodukti, piemēram, taukskābju metilesteri. Aizstājot H_2SO_4 epoksidācijas katalizatoru ar jonapmaiņas sveķiem – *Amberlite IR 120 H*, tika sasniegts relatīvi augsts *RCO* līmenis, attiecīgi $19,7\%$ un $45,5\%$.

- *TOFA* epoksidācijas process tika aprakstīts ar matemātisku modeli, kas balstīts uz *Eley-Rideal* virsmas reakcijas mehānismu. Šis modelis norādīja, ka jonapmaiņas sveķi tomēr katalizē nevēlamās oksirāna gredzenu atvēršanās reakcijas un šo procesu turpmāk būtu vēlams optimizēt.
- *TOFA* epoksidācijas procesā tika lietots inovatīvs lipāzes enzīma katalizators, un tas ļāva sasniegt visaugstāko *RCO* līmeni 67,4 %, izmantojot zemu katalizatora koncentrāciju 3 % (masas). *Novozym®435* lipāzes enzīma katalizators ir visperspektīvākais *TOFA* epoksidācijai, jo tas ļauj veikt selektīvu taukskābju epoksidāciju relatīvi zemās temperatūrās ($T_{\text{sint}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$), neizmantojot šķīdinātāju un papildu skābekļa nesēja vielu – skudrskābi vai etiķskābi.

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, First Edit, CRC Press, 1999.
- [2] M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.*, 2007. doi:10.1002/pi.2159.
- [3] Grand View Research Inc. Report ID: 5741307, *Polyols Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application And Segment Forecasts, 2018–2025*, 2018.
- [4] S. Fu, Y. Qin, L. Qiao, X. Wang, F. Wang, Propylene oxide end-capping route to primary hydroxyl group dominated CO₂-polyol, *Polymer (Guildf)*. 153 (2018) 167–172. doi:10.1016/j.polymer.2018.08.014.
- [5] S. Liu, X. Wang, *Polymers from carbon dioxide: Polycarbonates, polyurethanes*, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 3 (2017) 61–66. doi:10.1016/j.cogsc.2016.08.003.
- [6] R. A. Sheldon, *Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art*, *Green Chem.* 16 (2014) 950–963. doi:10.1039/C3GC41935E.
- [7] J. Philp, *The bioeconomy, the challenge of the century for policy makers*, *N. Biotechnol.* 40 (2018) 11–19. doi:10.1016/j.nbt.2017.04.004.
- [8] C. Zhang, T. F. Garrison, S. A. Madbouly, M. R. Kessler, *Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites*, *Prog. Polym. Sci.* 71 (2017) 91–143. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009.
- [9] L. Montero De Espinosa, M. A. R. R. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!*, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 837–852. doi:10.1016/j.eurpolymj. 2010.11.020.
- [10] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry*, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 3854–3871. doi:10.1002/anie.201002767.
- [11] Z. S. Petrovic, *Polyurethanes from Vegetable Oils*, *Polym. Rev.* 48 (2008) 109–155. doi:10.1080/15583720701834224.
- [12] J. G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2014. doi:10.1016/B978-0-323-22136-8.00006-5.
- [13] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, *Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes*, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 440–453. doi:10.3390/polym2040440.
- [14] U. Stirna, A. Fridrihsone, M. Misane, D. Vilsons, L. State, W. Chemistry, *Rapeseed Oil as Renewable Resource for Polyol Synthesis*, *Environ. Clim. Technol.* 6 (2011) 85–90. doi:10.2478/v10145-011-0012-4.
- [15] M. Kirpluks, U. Cābulis, M. Kurańska, A. Prociak, *Three Different Approaches for Polyol Synthesis from Rapeseed Oil*, *Key Eng. Mater.* 559 (2013) 69–74. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.559.69.
- [16] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, *From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products*, *Polym. Rev.* 52 (2012) 38–79. doi:10.1080/15583724.2011.640443.
- [17] S. G. Tan, W. S. Chow, *Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review*, *Polym. – Plast. Technol. Eng.* 49 (2010) 1581–1590. doi:10.1080/03602559.2010.512338.
- [18] T. Saurabh, M. Patnaik, S. L. Bhagt, V. C. Renge, *Epoxidation of vegetable oils.*, *A Rev. Int. J. Adv. Eng. Technol.* 2 (2011) 491–501.

- [19] M. M. Patel, B. P. Patel, N. K. Patel, Utilization of soya-based polyol for High solid PU-coating application, *Int. J. Plast. Technol.* 16 (2012) 67–79. doi:10.1007/s12588-012-9030-8.
- [20] R. Mungroo, N. C. Pradhan, V. V. Goud, A. K. Dalai, Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 887–896. doi:10.1007/s11746-008-1277-z.
- [21] T. S. Omonov, E. Kharraz, J. M. Curtis, The epoxidation of canola oil and its derivatives, *RSC Adv.* 6 (2016) 92874–92886. doi:10.1039/c6ra17732h.
- [22] M. Kirpluks, D. Kalnbunde, Z. Walterova, U. Cabulis, Rapeseed Oil as Feedstock for High Functionality Polyol Synthesis, (2017) 1–23.
- [23] S. Sinadinovic-Fiser, M. Jankovi, O. Borota, Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 62 (2012) 106–113. doi:10.1016/j.cep.2012.08.005.
- [24] A. S. A. Hazmi, M. M. Aung, L. C. Abdullah, M. Z. Salleh, M. H. Mahmood, Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening, *Ind. Crops Prod.* 50 (2013) 563–567. doi:10.1016/j.indcrop.2013.08.003.
- [25] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, S. Dinda, N. C. Pradhan, Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 4065–4076. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.038.
- [26] P. D. Meshram, R. G. Puri, H. V. Patil, Epoxidation of Wild Safflower (*Carthamus oxyacantha*) Oil with Peroxy acid in presence of strongly Acidic Cation Exchange Resin IR- 122 as Catalyst, *Int. J. ChemTech Res.* 3 (2011) 1152–1163.
- [27] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, N. C. Pradhan, Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1365–1371. doi:10.1016/j.biortech.2005.07.004.
- [28] S. Dinda, A. V. Patwardhan, V. V. Goud, N. C. Pradhan, Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3737–3744. doi:10.1016/j.biortech.2007.07.015.
- [29] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, S. Dinda, N. C. Pradhan, Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109 (2007) 575–584. doi:10.1002/ejlt.200600298.
- [30] J. C. de Haro, I. Izarra, J. F. Rodríguez, Á. Pérez, M. Carmona, J. F. Rodríguez, Ángel Pérez, M. Carmona, J.F. Rodríguez, Á. Pérez, M. Carmona, Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid, *J. Clean. Prod.* 138 (2016) 70–76. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.015.
- [31] A. E. V Hagström, U. Törnvall, M. Nordblad, R. Hatti-Kaul, J. M. Woodley, Chemo-enzymatic epoxidation-process options for improving biocatalytic productivity, *Biotechnol. Prog.* 27 (2011) 67–76. doi:10.1002/btpr.504.
- [32] H. Rakotondramaro, J. Wärnå, L. Estel, T. Salmi, S. Leveneur, Cooling and stirring failure for semi-batch reactor: Application to exothermic reactions in multiphase reactor, *J. Loss Prev. Process Ind.* 43 (2016) 147–157. doi:10.1016/j.jlp.2016.05.011.
- [33] J. V. de Quadros, R. Giudici, Epoxidation of soybean oil at maximum heat removal and single addition of all reactants, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 100 (2016) 87–93. doi:10.1016/j.cep.2015.11.007.
- [34] V. Casson Moreno, V. Russo, R. Tesser, M. Di Serio, E. Salzano, Thermal risk in semi-batch reactors: The epoxidation of soybean oil, *Process Saf. Environ. Prot.* 109 (2017) 529–537. doi:10.1016/j.psep.2017.05.001.

- [35] N. E. Marcovich, M. Kurańska, A. Prociak, E. Malewska, K. Kulpa, Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol, *Ind. Crops Prod.* 102 (2017) 88–96. doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.025.
- [36] P. Rojek, A. Prociak, Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 2936–2945. doi:10.1002/app.36500.
- [37] M. Kurańska, A. Prociak, The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethane foams, *Ind. Crops Prod.* 89 (2016) 182–187. doi:10.1016/j.indcrop.2016.05.016.
- [38] M. Zieleniewska, M. K. Leszczyński, M. Kurańska, A. Prociak, L. Szczepkowski, M. Krzyzowska, J. Ryszkowska, M. Krzyżowska, J. Ryszkowska, M. Krzyzowska, J. Ryszkowska, M. Krzyżowska, J. Ryszkowska, Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol, *Ind. Crops Prod.* 74 (2015) 887–897. doi:10.1016/j.indcrop.2015.05.081.
- [39] U. Stirna, A. Fridrihsone-Girone, V. Yakushin, D. Vilsone, Processing and properties of spray-applied, 100% solids polyurethane coatings from rapeseed oil polyols, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 409–420. doi:10.1007/s11998-013-9545-8.
- [40] C. Tu, Yuan, P. Kiatsimkul, G. Suppes, F.-H. Hsieh, Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 453–459. doi:10.1002/app.26060.
- [41] M. Kirpluks, U. Cabulis, A. Ivdre, M. Kuranska, M. Zieleniewska, M. Auguscik, Mechanical and Thermal Properties of High-Density Rigid Polyurethane Foams from Renewable Resources, *J. Renew. Mater.* 4 (2016) 86–100. doi:10.7569/JRM.2015.634132.
- [42] M. Acar, S. Çoban, B. Hazer, Novel Water Soluble Soya Oil Polymer from Oxidized Soya Oil Polymer and Diethanol Amine, *J. Macromol. Sci. Part A.* 50 (2013) 287–296. doi:10.1080/10601325.2013.755443.
- [43] K. Pietrzak, M. Kirpluks, U. Cabulis, J. Ryszkowska, Effect of the addition of tall oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 201–211. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.038.
- [44] U. Cabulis, M. Kirpluks, U. Stirna, M. J. J. Lopez, M. C. D. C. D. C. Vargas-Garcia, F. Suarez-Estrella, J. Moreno, M. Del Carmen Vargas-Garcia, F. Suárez-Estrella, J. Moreno, M. C. D. C. D. C. Vargas-Garcia, F. Suarez-Estrella, J. Moreno, M. Del Carmen Vargas-Garcia, F. Suárez-Estrella, J. Moreno, Rigid polyurethane foams obtained from tall oil and filled with natural fibers: Application as a support for immobilization of lignin-degrading microorganisms, *J. Cell. Plast.* 48 (2012) 500–515. doi:10.1177/0021955X12443142.
- [45] S. Tan, T. Abraham, D. Ference, C. W. Macosko, Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol, *Polymer (Guildf).* 52 (2011) 2840–2846. doi:10.1016/j.polymer.2011.04.040.
- [46] Y. Li, X. Luo, S. Hu, *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, Springer, 2015.
- [47] H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang, G. Shi, Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethanediol and 1,2-Propanediol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 86 (2009) 261–267. doi:10.1007/s11746-008-1342-7.
- [48] C.-S. S. C. S. Wang, L.-T. T. L. T. Yang, B.-L. L. Ni, G. Shi, H. Dai, L.-T. T. L. T. Yang, B. Lin, C.-S. S. C. S. Wang, S. Guang, L.-T. T. L. T. Yang, B.-L. L. Ni, G. Shi, Polyurethane networks from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, glycol, and 1,2-propanediol, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 125–131. doi:10.1002/app.30493.

- [49] R. Rao, L. Mondy, D. Noble, V. Brunini, K. Long, C. Roberts, N. Wyatt, M. Celina, K. Thompson, J. Tinsley, Density predictions using a finite element/level set model of polyurethane foam expansion and polymerization, *Comput. Fluids*. 175 (2018) 20–35. doi:10.1016/j.compfluid.2018.08.010.
- [50] M. Kirpluks, L. Stiebra, A. Trubaca-Boginska, U. Cabulis, J. Andersons, A. Trubaca-Boginska, U. Cabulis, J. Andersons, Rigid closed-cell PUR foams containing polyols derived from renewable resources: The effect of polymer composition, foam density, and organoclay filler on their mechanical properties, in: K. Thakur, Vijay, M. K. Thakur, M. R. Kessler (Eds.), *Handb. Compos. from Renew. Mater.*, Scrivener Publishing LLC, 2017: pp. 313–339. doi:10.1002/9781119441632.ch31.
- [51] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, 1999. doi:10.1201/9781420049183.ch2.
- [52] F. V Billotto, M. M. Mirdamadi, B. A. Pearson, Design, Application Development, and Launch of Polyurethane Foam Systems in Vehicle Structures, *SAE Tech. Pap.* (2003). doi:10.4271/2003-01-0333.
- [53] M. Kirpluks, U. Cabulis, J. Andersons, G. Japins, K. Kalnins, Modeling the Effect of Foam Density and Strain Rate on the Compressive Response of Polyurethane Foams, *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 11 (2018). doi:10.4271/05-11-02-0014.
- [54] M. C. Hawkins, B. O'Toole, D. Jackovich, Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam, *J. Cell. Plast.* 41 (2005) 267–285. doi:10.1177/0021955X05053525.
- [55] S. H. Goods, C. L. Neuschwanger, C. C. Henderson, D. M. Skala, Mechanical properties of CRETE, a polyurethane foam, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 1045–1055. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980516)68:7<1045::AID-APP2>3.0.CO;2-F.
- [56] L. Marsavina, D.M. Constantinescu, E. Linul, D. A. Apostol, T. Voiconi, T. Sadowski, Refinements on fracture toughness of PUR foams, *Eng. Fract. Mech.* 129 (2014) 54–66. doi:10.1016/j.engfracmech.2013.12.006.
- [57] M. E. Kabir, M. C. Saha, S. Jeelani, Tensile and fracture behavior of polymer foams, *Mater. Sci. Eng. A*. 429 (2006) 225–235. doi:10.1016/j.msea.2006.05.133.
- [58] M. Avalle, G. Belingardi, A. Ibba, Mechanical models of cellular solids: Parameters identification from experimental tests, *Int. J. Impact Eng.* 34 (2007) 3–27. doi:10.1016/j.ijimpeng.2006.06.012.
- [59] Q. Liu, G. Subhash, X.-L. Gao, A Parametric Study on Crushability of Open-Cell Structural Polymeric, *J. Porous Mater.* 12 (2005) 233–248. doi:10.1007/s10934-005-1652-1.
- [60] A. Nagy, W. L. ko, U. S. Lindholm, Mechanical Behavior of Foamed Materials Under Dynamic Compression, *J. Cell. Plast.* 10 (1974) 127–134. doi:10.1177/0021955X7401000306.
- [61] M. Schulz, D. Kourkoulas, Regulation (EU) No 333/2014, *Off. J. Eur. Union.* (2014) 15–21. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0333&from=EN>.
- [62] R. K. Helling, D. a. Russell, Use of life cycle assessment to characterize the environmental impacts of polyol production options, *Green Chem.* 11 (2009) 380. doi:10.1039/b815833a.
- [63] R. K. Helling, D. a. Russell, Investigation of the Trade-off Between Lightweight and Battery Cost for an Aluminium-intensive, *Green Chem.* 11 (2009) 380. doi:10.1039/b815833a.
- [64] E. Cischino, F. Di Paolo, E. Mangino, D. Pullini, C. Elizetxea, C. C. C. C. Maestro, E. Alcalde, J. D. Christiansen, An Advanced Technological Lightweighted Solution for a Body in White, *Transp. Res. Procedia*. 14 (2016) 1021–1030. doi:10.1016/j.tpro.2016.05.082.

- [65] E. Cischino, Z. Vuluga, C. E. Ezeiza, I. L. Benito, E. Mangino, J. De Claville Christiansen, C.-G. Sanporean, F. Di Paolo, M. Kirpluks, P. Cabulis, A Concrete and Viable Example of Multimaterial Body: The Evolution Project Main Outcomes, in: *Procedia CIRP*, 2017: pp. 300–305. doi:10.1016/j.procir.2017.03.292.
- [66] S. Pardo-Alonso, E. Solórzano, L. Brabant, P. Vanderniepen, M. Dierick, L. Van Hoorebeke, M. A. Rodríguez-Pérez, 3D Analysis of the progressive modification of the cellular architecture in polyurethane nanocomposite foams via X-ray microtomography, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 999–1006. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.01.005.
- [67] P. Mondal, D. V. Khakhar, Rigid Polyurethane–Clay Nanocomposite Foams: Preparation and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 2802–2809. doi:10.1002/app.
- [68] J. H. Park, S.C. Jana, Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Macromolecules*. 36 (2003) 2758–2768. doi:10.1021/ma021509c.
- [69] M. Joshi, B. Adak, B. S. Butola, Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications, *Prog. Mater. Sci.* 97 (2018) 230–282. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.05.001.
- [70] M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, Y. P. Naik, Effect of a nanoclay on the mechanical, thermal and flame retardant properties of rigid polyurethane foam, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* 46 (2009) 704–712. doi:10.1080/10601320902939101.
- [71] P. Mondal, D. V. Khakhar, Regulation of Cell Structure in Water Blown Rigid Polyurethane Foam, *Macromol. Symp.* 216 (2004) 241–254. doi:10.1002/masy.200451223.
- [72] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
- [73] L. Wu, J. Van Gemert, R. E. Camargo, Rheology Study in Polyurethane Rigid Foams, Huntsman Corp. Tech. Pap. (2009) 12.
- [74] A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materialy poliuretanowe*, 1st ed., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warsaw, 2014.
- [75] L. Gao, G. Zheng, Y. Zhou, L. Hu, G. Feng, M. Zhang, Synergistic effect of expandable graphite, diethyl ethylphosphonate and organically-modified layered double hydroxide on flame retardancy and fire behavior of polyisocyanurate-polyurethane foam nanocomposite, *Polym. Degrad. Stab.* 101 (2014) 92–101. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.025.
- [76] C. N. Hoang, C. T. Pham, T. M. Dang, D. Hoang, P. Lee, S. Kang, J. Kim, Novel Oligo-Ester-Ether-Diol Prepared by Waste Poly (ethylene terephthalate) Glycolysis and Its Use in Preparing Thermally Stable and Flame Retardant Polyurethane Foam, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–17. doi:10.3390/polym11020236.
- [77] J. G. Quintiere, *Fundamentals of Fire Phenomena*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, 2006.
- [78] A. S. Hansen, Prediction of heat release in the single burning item test, *Fire Mater.* 26 (2002) 87–97. doi:10.1002/fam.789.
- [79] L. Stefan, European fire classification of construction products, new test method “SBI”, and introduction of the European classification system into German building regulations, *Otto-Graf-Journal Vol. 16* (2005) 151–166.
- [80] M. Kirpluks, *Dabas izcelsmes pildvielu ietekme uz talleļlas poliolu putupoliuretānu īpašībām*, Riga Technical University, 2012.

- [81] A. Prociak, M. Kurańska, U. Cabulis, M. Kirpluks, Rapeseed oil as main component in synthesis of bio-polyurethane-polyisocyanurate porous materials modified with carbon fibers, *Polym. Test.* 59 (2017) 478–486. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.03.006.
- [82] A. Fridrihsone-Girone, U. Stirna, M. Misane, B. Lazdiņa, L. Deme, Spray-applied 100 % volatile organic compounds free two component polyurethane coatings based on rapeseed oil polyols, *Prog. Org. Coatings.* 94 (2016) 90–97. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.11.022.
- [83] E. Žagar, J. Grdadolnik, An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol, *J. Mol. Struct.* 658 (2003) 143–152. doi:10.1016/S0022-2860(03)00286-2.
- [84] T. Aro, P. Fatehi, Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities, *Sep. Purif. Technol.* 175 (2017) 469–480. doi:10.1016/j.seppur.2016.10.027.
- [85] F. Balo, Feasibility Study of “Green” Insulation Materials Including Tall Oil: Environmental, Economical and Thermal Properties, *Energy Build.* 86 (2014) 161–175. doi:10.1016/j.enbuild.2014.09.027.
- [86] J. G. Speight, *Gasification for Synthetic Fuel Production*, 2014. doi:10.1016/B978-0-85709-802-3.00010-2.
- [87] A. Keskin, A. Yaşar, M. Gürü, D. Altıparmak, Usage of methyl ester of tall oil fatty acids and resinic acids as alternative diesel fuel, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 2863–2868. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.025.
- [88] K. White, N. Lorenz, T. Potts, W. Roy Penney, R. Babcock, A. Hardison, E. A. Canuel, J. A. Hestekin, Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction, *Fuel.* 90 (2011) 3193–3199. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.017.
- [89] S. P. Pyl, T. Dijkmans, J. M. Antonykuty, M.-F. Reyniers, A. Harlin, K. M. Van Geem, G. B. Marin, Wood-derived olefins by steam cracking of hydrodeoxygenated tall oils, *Bioresour. Technol.* 126 (2012) 48–55. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.037.
- [90] B. Hedman, P. Piispanen, E. Alami, T. Norin, Synthesis and Characterization of Surfactants via Epoxidation of Tall Oil Fatty Acid, *J. Surfactants Deterg.* 6 (2003) 47–53.
- [91] J. V. Satur, B. P. Calabria, M. Hoshino, S. Morita, Y. Seo, Y. Kon, T. Takagi, Y. Watanabe, L. Mutele, S. Foya, Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector, *Miner. Eng.* 89 (2016) 52–62. doi:10.1016/j.mineng.2016.01.004.
- [92] U. Törnvall, P. Börjesson, L.M. Tufvesson, R. Hatti-Kaul, ORIGINAL RESEARCH: Biocatalytic production of fatty epoxides from rapeseed & tall oil derivatives: Process & environmental evaluation, *Ind. Biotechnol.* 5 (2009) 184–192. doi:10.1089/ind.2009.3.184.
- [93] K. Mizera, M. Kirpluks, U. Cabulis, M. Leszczyńska, M. Półka, J. Ryszkowska, Characterisation of ureaurethane elastomers containing tall oil based polyols, *Ind. Crops Prod.* 113 (2018) 98–110. doi:10.1016/j.indcrop.2018.01.019.
- [94] P. K. Gamage, M. O’Brien, L. Karunanayake, Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale, *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka.* 37 (2009) 229–240. doi:10.4038/jnsfsr.v37i4.1469.
- [95] N. C. Goud, V. V., Patwardhan, A. V. and Pradha, Kinetics of in-situ epoxidation of natural triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3078–3085.
- [96] N. Sad, K. Polymer, Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin, 78 (2001).
- [97] Z. S. Petrović, A. Zlatanić, C. C. Lava, S. Sinadinović-Fišer, Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - Kinetics and side reactions, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 293–299. doi:10.1002/1438-9312(200205)104:5<293::AID-EJLT293>3.0.CO;2-W.

- [98] R. Liang, A. Hu, M. Hatat-Fraile, Z. N., *Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. In: Hu A., Apblett A. (eds) *Nanotechnology for Water Treatment and Purification.*, Springer, Cham, 2014. doi:10.1007/978-3-319-06578-6.
- [99] T. Cooney, F. Cardona, T. Tran-Cong, Kinetics of in situ epoxidation of hemp oil under heterogeneous reaction conditions: an overview with preliminary results, *Proc. 1st Int. Postgrad. Conf. Eng. Des. Dev. Built Environ. Sustain. Wellbeing*. (2011) 106–111. <http://eprints.usq.edu.au/19247>.
- [100] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z. S. Petrović, Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 725–731. doi:10.1007/s11746-001-0333-9.
- [101] X. Wang, Q. Tang, G. M. Popowicz, B. Yang, Y. Wang, A mechanistic study into the epoxidation of carboxylic acid and alkene in a mono, di-acylglycerol lipase, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 460 (2015) 392–396. doi:10.1016/j.bbrc.2015.03.044.
- [102] F. Björkling, H. Frykman, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, Lipase catalyzed synthesis of peroxy-carboxylic acids and lipase mediated oxidations., *Tetrahedron*. 48 (1992) 4587–4592. doi:10.1016/S0040-4020(01)81232-1.
- [103] M. Rüschen, Klaas, S. Warwel, Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis, *Ind. Crops Prod.* 9 (1999) 125–132. doi:10.1016/S0926-6690(98)00023-5.
- [104] R. de C. S. Schneider, L. R. S. Lara, T. B. Bitencourt, M. da G. Nascimento, M. R. dos S. Nunes, Chemo-enzymatic epoxidation of sunflower oil methyl esters, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1473–1477. doi:10.1590/S0103-50532009000800013.
- [105] S. Sun, X. Ke, L. Cui, G. Yang, Y. Bi, F. Song, X. Xu, Enzymatic epoxidation of *Sapindus mukorossi* seed oil by perstearic acid optimized using response surface methodology, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 676–682. doi:10.1016/j.indcrop.2011.01.002.
- [106] S. Sun, G. Yang, Y. Bi, H. Liang, Enzymatic epoxidation of corn oil by perstearic acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88 (2011) 1567–1571. doi:10.1007/s11746-011-1820-1.
- [107] T. Vlček, Z. S. Petrović, Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 247–252. doi:10.1007/s11746-006-1200-4.
- [108] C. Orellana-Coca, U. Törnvall, D. Adlercreutz, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul, Chemo-enzymatic epoxidation of oleic acid and methyl oleate in solvent-free medium, *Biocatal. Biotransformation*. 23 (2005) 431–437. doi:10.1080/10242420500389488.
- [109] G. D. Yadav, K. Manjula Devi, A kinetic model for the enzyme-catalyzed self-epoxidation of oleic acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 (2001) 347–351. doi:10.1007/s11746-001-0267-2.
- [110] C. Orellana-Coca, S. Camacho, D. Adlercreutz, B. Mattiasson, R. Hatti-Kaul, Chemo-enzymatic epoxidation of linoleic acid: Parameters influencing the reaction, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 864–870. doi:10.1002/ejlt.200500253.