

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0201****Lignín ako kompozitný komponent do fenolformaldehydových živíc a drevoplastu**Zodpovedný riešiteľ **doc. Ing. Dušan Velič, PhD.**Príjemca **Medzinárodné laserové centrum**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

- Medzinárodné laserové centrum, Bratislava
- Chemko, a.s. Slovakia
- Fyzikálny ústav SAV
- Slovenská technická univerzita v Bratislave
- Ústav polymérov SAV

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

- Na projekte nespupracovalo zahraničné pracovisko

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

- Projekt doteraz nemá udelené patenty alebo podané patentové prihlášky

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

- Záverečná konferencia projektu APVV-15-0201, 6.-7.6.2019, Humenné
– Na konferencii boli zástupcami spoluriešiteľských organizácií projektu prednesené a prediskutované výsledky projektu APVV-15-0201
- Záverečná správa k projektu: Lignín ako kompozitný komponent do fenolformaldehydových živíc, Chemko a.s. Slovakia, 2019
– Správa uvádza, že boli naplnené ciele projektu a to optimalizácia výroby fenolformaldehydových (rezolových) živíc s využitím lignínu ako obnoviteľnej suroviny s ohľadom na udržateľný rozvoj a ekologizáciu výroby s dôrazom na zníženie emisií fenolu a formaldehydu do ovzdušia a následná implementácia výsledkov do výroby s cieľom ekonomizácie nákladov výroby.

Na prípravu rezolovej živice na báze depolymerizovaného lignínu bol použitý topoľový lignín z biorafinérie B2G, v ktorej drewná hmota prešla kvasnými a fermentačnými procesmi.

- proces depolymerizácie :

Aparát : autokláv tlakovaný dusíkom z dôvodu eliminácie oxidačných procesov

Tlak : 420 – 480 kPa

Teplota : 150 – 155 °C

Doba depolymerizácie : 1 hodina od dosiahnutia teploty 150 °C

Bol vypracovaný bezodpadový pracovný postup prípravy rezolovej živice na báze depolymerizovaného lignínu, ktorý pozostáva z nasledujúcich štádií :

1. Hydrolýza depolymerizovaného lignínu v kyslom prostredí
2. Hydrolýza makromolekulového zostatku lignínu v alkalickom prostredí
3. Hydroxymetylácia depolymerizovaného lignínu za prítomnosti fenolu, alkalického katalyzátora a formalínu
4. Kondenzácia živice s 50 %-nou náhradou fenolu lignínom

Na základe navrhutej receptúry bola pripravená živica, zodpovedajúca kvalitatívnym požiadavkám, kladeným na živicu, určenú na výrobu brezových preglejovaných dosiek.

• Záverečná správa k projektu: Lignín ako kompozitný komponent do fenolformaldehydových živíc a drevoplastu, Sekcia Drevoplast, Chemko a.s. Slovakia, 2019 – Na prípravu drevoplastového kompozitu boli použité prírodné plnivá (Bunkové steny rastlín sa skladajú z celulózy, hemicelulózy, lignínu, extraktívnych látok, anorganických zlúčenín), polyvinylchlorid suspenzného typu a zmes stabilizátorov, lubrikantov, antioxidantov (najmä CaCO_3).

Plnivá pre miešanie suchej zmesi WPC, vzhľadom na veľkosť častíc PVC, by mali byť v rozmedzí od 100 do 350 μm . Lignín použitý do WPC suchých zmesí bol najskôr voľne vysušený a pomletý na požadovanú veľkosť častí.

Základom WPC je suchá zmes, pričom PVC tvorí približne 43 %, prírodné plnivo 43 %, stabilizátor 4 % a CaCO_3 10% suchej zmesi.

Pracovný postup prípravy WPC pozostáva z nasledujúcich častí :

1. Miešanie WPC suchých zmesí prebiehalo na poloprevádzkovej fluidnej miešačke do 130°C s priemerným časom miešania do 30 minút. Vlhkosť namiešanej suchej zmesi bol vždy do 2%, čo je dôležité pri spracovaní suchých zmesí extrúziou, aby nevznikali defekty materiálu.

2. Extrúzia WPC suchých zmesí. Extrúzia prebiehala v teplotnom profile od 150°C - 180°C na výtlačnom nástroji.

Navrhnutá receptúra na prípravu WPC, zahŕňajúca lignín, umožňuje vytvorenie vzoriek, ktoré sa svojimi kvalitatívnymi vlastnosťami signifikantne neodlišujú od vzoriek WPC pripravených bez prídavku lignínu.

Uplatnenie výsledkov projektu

Projekt aplikovaného výskumu APVV-15-0201, „Lignín ako kompozitný komponent do fenolformaldehydových živíc a drevoplastu“ bol zameraný na inovatívne využitie lignínu pri príprave fenolformaldehydových živíc a drevoplastových kompozitných materiálov. Výsledky projektu ukázali jeho relevantnosť. Oba typy materiálov, či už fenolformaldehydove živice s prídavkom lignínu alebo drevoplastové kompozitné materiály na báze lignínu, nadobudli potenciál stať sa v budúcnosti pevnou a trvalou súčasťou portfólia priemyselného partnera tohoto projektu - firmy Chemko, a. s. Slovakia, so sídlom v Strážskom, ktorá je členom konzorcia ENERGOCHEMICA SE. Zavedenie oboch typov materiálov do portfólia priemyselného partnera, podporí jeho snahu vyhovieť nielen rastúcemu dopytu zákazníkov po produktoch postavených na obnoviteľných zdrojoch, ale navyše podporí jeho súčinnosť pri napĺňaní cieľov EÚ v rámci udržateľného rozvoja. V neposlednom rade, orientácia na využitie obnoviteľných zdrojov ako náhrady základných surovín, v podobe lignínu, získavaného ako ekologický odpadný produkt v plánovanej biorafinérii, ktorá sa stane súčasťou výrobného komplexu Chemko, a. s. Slovakia v Strážskom, by v konečnom dôsledku mala viesť najmä k vyššej efektívnosti výroby a k ušetreniu výrobných nákladov, v dôsledku ktorých Chemko, a. s. Slovakia zvýši svoju trhovú konkurencieschopnosť.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Ciele projektu boli nastavené tak, aby umožnili priemyselnému partnerovi projektu, Chemko a.s. Slovakia, uskutočniť úpravu existujúcich procesov výroby drevoplastu (WPC) a fenolformaldehydových živíc (FŽ), spojenú so zavedením lignínu, ako jednej z hlavných výrobných surovín v oboch výrobných procesoch. Úlohou projektu bolo aplikovať laboratórne poznatky perspektívne do výrobných praxí a spätne overovať výsledky výroby v exaktných laboratórnych podmienkach.

Projekt bol založený na pochopení a objasnení chemických interakcií v procese prípravy a ciele projektu boli zamerané na tri okruhy:

- I. Spektroskopická a mikroskopická charakterizácia základných komponentov, medziproduktov a produktu prípravy fenolformaldehydových živíc a drevoplastového

kompozitu s využitím lignínu

II. Charakterizácia mechanických a chemických vlastností hotových fenolformaldehydových živíc a drevoplastových kompozitov s využitím lignínu prostredníctvom makroparametrov pre optimalizáciu ich výrobných procesov

III. Príprava nových receptúr fenolformaldehydových živíc a drevoplastového kompozitu s využitím lignínu

V počiatočných fázach projektu sa vykonala detailná sumarizujúca charakteristika jednotlivých zložiek tvoriacich fenolformaldehydové živice a drevoplastové kompozity s využitím lignínu. Medzi tieto komponenty patria surový lignín, spracovaný lignín a chemické komponenty pre výrobu živíc a drevoplastu. Medzi medziprodukty prípravy zaraďujeme fragmentovaný a metylolovaný lignín - monoméry výsledného polymérneho reťazca fenolformaldehydovej živice.

V rámci nasledujúcich fáz projektu prebehla detailná sumarizujúca charakterizácia eventuálnych produktov výroby fenolformaldehydových živíc s využitím lignínu, resp. drevoplastových kompozitov s využitím lignínu a na parametre výroby ovplyvňujúce makroparametre drevoplastového kompozitu s využitím lignínu, resp. makroparametre drevoplastového kompozitu s využitím lignínu.

Pre spektroskopické a mikroskopické charakterizácie, ako aj pre charakterizáciu mechanických a chemických vlastností a charakterizáciu vplyvu zmeny parametrov prípravy na výsledné makroparametre, boli použité nasledujúce techniky:

- chemická charakterizácia štruktúr - SIMS, fluoro, FTIR, absorb, XPS
- chemická charakterizácia štruktúr ako funkcia teploty - SIMS, fluoro, FTIR, absorb, XPS
- charakterizácia chemických väzieb v materiáloch – FTIR, absorb
- mikroskopická charakterizácia - AFM, SEM
- optické vlastnosti - fluoro, absorb
- dynamicko–mechanické vlastnosti
- extrúzia
- rázová húževantosť
- meranie v ohybe
- nanointendentácia
- tvrdosť
- pevnosť
- Youngov modul pružnosti
- odolnosť voči poškrabaniu
- teplota máknutia
- Simulácie štruktúry, optických a vibračných spektier monomérov lignínu pomocou DFT kvantových metód
- Modelovanie a simulácie riadenia procesov

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project objectives were set to allow the industrial partner of the project, Chemko a.s. Slovakia, to modify existing processes for the production of wood-based plastics (WPC) and phenol-formaldehyde resins (FZ) associated with the introduction of lignin as one of the main raw materials in both production processes. The task of the project was to apply laboratory knowledge into production practice and to verify the production results in exact laboratory conditions.

The project was based on understanding and elucidation of chemical interactions in the preparation process and the project objectives were focused on three areas:

I. Spectroscopic and microscopic characterization of the basic components, intermediates and product of the preparation of phenol-formaldehyde resins and of the wood-based composite using lignin

II. Characterization of mechanical and chemical properties of finished phenol-formaldehyde resins and wood-plastic composites using lignin by means of macroparameters to optimize their production processes

III. Preparation of new formulas of phenol-formaldehyde resins and wood-plastic composite using lignin

In the early stages of the project, a detailed summarizing characterization of the individual constituents of phenol-formaldehyde resins and wood-plastic composites using lignin was

performed. These components include crude lignin, processed lignin and chemical components for the production of resins and wood-plastic. Intermediates of preparation include fragmented and methylated lignin - monomers of the resulting polymer chain of phenol-formaldehyde resin.

In the following phases of the project was provided, a detailed summarizing characterization of eventual products of phenolformaldehyde resin production using lignin, resp. of lignin-based wood-plastic composites and the production parameters affecting macroparameters of the lignin-based wood-plastic composite; macroparameters of a wood-plastic composite using lignin.

The following techniques were used for spectroscopic and microscopic characterization, as well as for the characterization of mechanical and chemical properties and for the characterization of the effect of the change in the preparation parameters on the resulting macroparameters:

- chemical characterization of structures - SIMS, fluoro, FTIR, absorb, XPS
- chemical characterization of structures as a function of temperature - SIMS, fluoro, FTIR, absorb, XPS
- characterization of chemical bonds in materials - FTIR, absorb
- microscopic characterization - AFM, SEM
- optical properties - fluoro, absorb
- dynamic-mechanical properties
- extrusion
- Impact relevance
- bending measurement
- nanointendation
- hardness
- strength
- Young's modulus of elasticity
- scratch resistance
- softening temperature
- Simulation of structure, optical and vibration spectra of lignin monomers using DFT quantum methods
- Modeling and simulation of process control