



Imię i nazwisko autora rozprawy: Paulina Kosmela  
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Produkty polioliowe otrzymane przez proces upłynniania biomasy z Morza Bałtyckiego

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Polyol products obtained via liquefaction process of Baltic Sea sourced biomass

Promotor
<i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Józef Haponiuk
Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>
dr inż. Łukasz Piszczyk

Gdańsk, rok 2018

Serdecznie dziękuję:

***prof. dr hab. inż. Józefowi Haponiukowi***  
za pomoc, cenne wskazówki oraz bezproblemową współpracę

***dr inż. Łukaszowi Piszczykowi***  
za pomoc, wsparcie i współpracę

***inż. Tobiaszowi Kapusta***  
za pomoc, wsparcie i motywację

***Rodzinie***  
za wsparcie i motywację

***mgr inż. Kamili Gosz, mgr inż. Marcie Przybysz oraz mgr inż. Łukaszowi Zedler***  
za pomoc, wsparcie oraz niepowtarzalną atmosferę w pokoju 207

***dr inż. Aleksandrowi Hejna***  
za pomoc i współpracę

***mgr inż. Janowi Suchorzewskiemu, dr inż. Piotrowi Bruździakowi oraz  
dr inż. Aleksandrze Mielewczyk-Gryń***  
za pomoc w przeprowadzeniu badań

***panu Andrzejowi Stelmasikowi***  
za pomoc i cenne wskazówki

Wszystkim Pracownikom i Doktorantom Katedry Technologii Polimerów oraz innym osobom, które miały wkład w powstanie niniejszej pracy

*Rodzicom  
Rodzeństwu  
Tobiaszowi*

# Spis treści

Streszczenie.....	6
Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń .....	7
Wstęp.....	8
Cel i zakres pracy .....	9
I. Część teoretyczna .....	10
1. Surowce odnawialne lub odpadowe w przemyśle poliuretanów.....	10
1.1. Oleje roślinne .....	10
1.2. Gliceryna odpadowa.....	14
1.3. Biomasa.....	15
2. Biomasa ze środowiska wodnego .....	17
2.1. Biomasa Morza Bałtyckiego .....	19
2.1.1. Mikro- i makroglony .....	19
2.1.2. Rośliny kwiatowe.....	23
3. Możliwości przetwarzania biomasy.....	23
3.1. Zgazowanie .....	24
3.2. Spalanie .....	25
3.3. Piroliza .....	26
3.4. Upłynnianie.....	27
4. Wykorzystanie biomasy pochodzenia morskiego w przemyśle.....	27
4.1. Przemysł spożywczy .....	28
4.2. Przemysł kosmetyczny .....	28
4.3. Przemysł farmaceutyczny .....	28
4.4. Energetyka.....	30
4.5. Biopaliwa .....	31
4.5.1. Biodiesel z mikroglonów .....	31
4.5.2. Bioalkohole z mikroglonów .....	32
4.5.3. Biogaz z makroglonów.....	33
5. Glony w przemyśle tworzyw sztucznych.....	34
5.1. Bezpośrednie wykorzystanie biomasy glonów .....	34
5.2. Pośrednie wykorzystanie biomasy glonów .....	38
5.3. Biopolimery otrzymywane z glonów .....	40
5.3.1. Agar.....	40
5.3.2. Karagen .....	42
5.3.2. Alginian.....	43
6. Podsumowanie .....	44

II. Część eksperymentalna.....	46
A. Otrzymywanie biopolioli w procesie upłynnienia biomasy wodnej oraz ich charakterystyka .....	46
7. Surowce oraz metodyka badawcza.....	46
7.1. Surowce użyte w procesie upłynniania .....	46
7.2. Synteza biopolioli.....	47
7.3. Metodyka badań .....	50
8. Wyniki badań oraz dyskusja .....	51
8.1. Liczba hydroksylowa i konwersja biomasy .....	51
8.1.1. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy.....	51
8.1.2. Wpływ temperatury reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy .....	55
8.1.3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na liczbę hydroksylową i konwersję biomasy.....	56
8.2. Właściwości reologiczne.....	56
8.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) .....	63
8.3.1. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury .....	64
8.4. Zawartość wody oraz pH.....	66
B. Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR z wykorzystaniem biopoliolu powstałego w wyniku upłynnienia biomasy pochodzenia morskiego oraz analiza wpływu biopoliolu na właściwości mechaniczne, termiczne, morfologię oraz strukturę sztywnych pianek PUR-PIR.....	68
9. Surowce oraz metodyka badawcza.....	68
9.1. Surowce użyte do syntezy sztywnych pianek PUR-PIR .....	68
9.2. Synteza sztywnych pianek PUR-PIR .....	69
9.3. Metodyka badawcza.....	71
10. Wyniki badań oraz dyskusja .....	73
10.1. Czasy przetwórcze oraz zmiany temperatury w czasie syntezy .....	73
10.2. Analiza właściwości fizyko-mechanicznych oraz termicznych .....	74
10.3. Analiza termograwimetryczna .....	75
10.4. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) oraz analiza głównych czynników. ....	78
10.4.1. Analiza widm FTIR.....	78
10.4.2. Analiza głównych czynników .....	80
10.5. Analiza mikrostruktury oraz właściwości izolacyjnych.....	84
10.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	84
10.5.2. Mikrotomografia komputerowa .....	87
Podsumowanie i wnioski.....	96
Literatura .....	98
Spis Rysunków .....	104
Spis Tabel.....	105
Dorobek naukowy .....	106

## Streszczenie

Niniejsza praca pt. „Produkty polioliowe otrzymywane poprzez proces upłynniania biomasy z Morza Bałtyckiego”, składa się z dwóch części, teoretycznej oraz eksperymentalnej. W części pierwszej przedstawiono aktualne kierunki badań dotyczące stosowania surowców odnawialnych w produkcji poliuretanów. Omówiono zastosowanie olejów roślinnych, odpadowej gliceryny oraz biomasy do otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych. Przedstawiono rodzaje biomasy występującej w Morzu Bałtyckim oraz omówiono potencjalne możliwości jej zagospodarowania i wykorzystania. Wskazano przykłady zastosowań biomasy glonów w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym oraz energetycznym. Następnie omówiono dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania biomasy glonów w przemyśle polimerowym. Przedstawiono możliwości ekstrakcji związków polimerowych z glonów oraz bezpośredniego zastosowania glonów w kompozycjach polimerowych. Zwrócono uwagę na brak systematycznych badań dotyczących bezpośredniego wykorzystania biomasy pochodzącej ze środowiska wodnego do otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych.

W części eksperymentalnej opisano sposób upłynniania biomasy pochodzenia morskiego z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników. Dokonano analizy wpływu parametrów procesu na właściwości biopolioli. Omówiono strukturę chemiczną, właściwości reologiczne oraz użytkowe otrzymanych produktów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że otrzymane biopoliole mogą być stosowane w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych. W kolejnym etapie przygotowano sztywne pianki poliuretanowo-polizocyjanurowe z wykorzystaniem biopoliolu 50G50P\_150 charakteryzującego się najbardziej korzystnymi właściwościami tj. liczbie hydroksylowej wynoszącej 650 mgKOH/g, konwersji biomasy 78% oraz lepkości 2.24 Pa·s. Określono wpływ zawartości biopoliolu na strukturę chemiczną, właściwości fizyko-mechaniczne, termiczne oraz strukturę komórkową pianek. Stwierdzono, że dodatek biopoliolu spowodował zwiększenie reaktywności układu, zwiększenie wytrzymałości na ściskanie, wzrost temperatury zeszklenia, wzrost stabilności termicznej oraz właściwości termoizolacyjnych pianek, w porównaniu do pianek otrzymanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu.

## Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

LOH – liczba hydroksylowa

f – funkcyjność

$\eta$  – lepkość

Mn – masa molowa

KB – konwersja biomasy

LOI – indeks tlenowy

TTI – czas zapłonu

DBTDL – dilaurynian dibutylocyny

HDI – diizocyjanian heksametylenu

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

PUR – poliuretan

PUR-PIR – pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe

EDTA – kwas wersenowy

zaw. H<sub>2</sub>O – zawartość wody

100G\_120, 75G25P\_120, 50G50P\_120, 25G75P\_120, 100P\_120 – biopoliole otrzymane w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 120°C

100G\_150, 75G25P\_150, 50G50P\_150, 25G75P\_150, 100P\_150 – biopoliole otrzymane w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 150°C

100G\_180, 75G25P\_180, 50G50P\_180, 25G75P\_180, 100P\_180 – biopoliole otrzymane w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 180°C

$\rho$  – gęstość

IISO – indeks izocyjanianowy

PCA – analiza głównych czynników

$\lambda$  – współczynnik przewodności cieplnej

DMA – analiza dynamicznych właściwości mechanicznych

DTG – różnicowa krzywa termograwimetryczna

PEG400 – poli(tlenek etylenu) Mn = 400 g/mol

pMDI – polimeryczny metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

TCCP – fosforan trichloropropylu

Tg – temperatura zeszklenia

TGA – analiza termograwimetryczna

## Wstęp

Przemysł materiałów poliuretanowych obecnie uzależniony jest od paliw kopalnianych, głównie od ropy naftowej. Niestabilny rynek tego surowca, obecnie panujące trendy zrównoważonego rozwoju oraz postanowienia Protokołu z Kioto o ograniczeniu wykorzystywania paliw kopalnych powodują wzrost zainteresowania przemysłu chemicznego surowcami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Dodatkowo duży wpływ na wzrost stosowania takich surowców w przemyśle chemicznym mają dyrektywy Unii Europejskiej oraz przyjęte pakiety klimatyczne. Dla przykładu, Dyrektywa UE2009/28/WE wymusza na sektorze paliwowym 10% udziału biopaliw. Innym przykładem jest pakiet klimatyczny 3x20, który zobowiązuje do redukcji o 20% emisji CO<sub>2</sub> w porównaniu do emisji w roku 1990, obniżenia zużycia energii o 20% oraz udziału 20% energii ze źródeł odnawialnych. Powyższe regulacje prawne zobligowały przemysł oraz naukowców do poszukiwań nowych, przyjaznych środowisku, technologii opartych na odnawialnych źródłach surowcowych. W porównaniu z surowcami ropopochodnymi, surowce ze źródeł odnawialnych są tańsze oraz bardziej dostępne, ponieważ mogą się regenerować.

Przykładem surowca odnawialnego, szeroko stosowanego w przemyśle chemicznym, jest gliceryna odpadowa powstająca w procesie transestryfikacji oleju roślinnego – przy produkcji biodiesla. Jak wskazują doniesienia literaturowe, gliceryna odpadowa może stanowić surowiec do otrzymywania reaktywnych związków hydroksylowych stosowanych w syntezie pianek poliuretanowych. Innym przykładem surowca pochodzącego ze źródeł odnawialnych oraz stosowanego na szeroką skalę w różnych gałęziach przemysłu jest biomasa glonów. Badania nad zastosowaniem glonów w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym czy biotechnologicznym opierają się głównie na ekstrakcji z nich polisacharydów tj. agaru, alginianów oraz karagenów. Interesującą biomasę stanowią również wodne rośliny kwiatowe, głównie *Zostera Marina*, ze względu na zawartość w strukturze celulozy, która w połączeniu z odpadową gliceryną może być wykorzystywana do otrzymywania biopolioli.

Istotą niniejszej pracy jest wykorzystanie biomasy pochodzenia morskiego oraz odpadowej gliceryny do otrzymywania biopolioli stosowanych w produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) oraz pozyskanie nowej wiedzy dotyczącej procesu upłynniania biomasy przez charakterystykę oraz analizę wpływu parametrów procesu otrzymywania biopolioli na strukturę i właściwości użytkowe otrzymywanych materiałów.



## Cel i zakres pracy

Celem badań prowadzonych podczas mojej dysertacji było opracowanie i scharakteryzowanie procesu upłynniania biomasy pochodzącej z Morza Bałtyckiego w celu otrzymania nowych biopolioli i sprawdzenie możliwości ich wykorzystania do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR). W pierwszym etapie prac opracowano oraz zoptymalizowano proces upłynniania biomasy z wykorzystaniem surowców odpadowych, w tym biomasy pochodzenia morskiego oraz gliceryny odpadowej, powstałej podczas produkcji biodiesla. Badano wpływ temperatury, czasu oraz rodzaju rozpuszczalnika na strukturę oraz właściwości użytkowe otrzymanych biopolioli.

Drugi etap prac polegał na zbadaniu możliwości aplikacyjnych otrzymanych biopolioli. W tym celu wybrano biopoliol o najbardziej korzystnych właściwościach i zastosowano go w formułacji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Określono wpływ udziału biopoliolu w mieszaninie polioliowej na właściwości otrzymanych materiałów. Charakterystyka sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych obejmowała badania struktury chemicznej, szczegółowe badania morfologii, właściwości mechanicznych oraz termicznych.

# I. Część teoretyczna

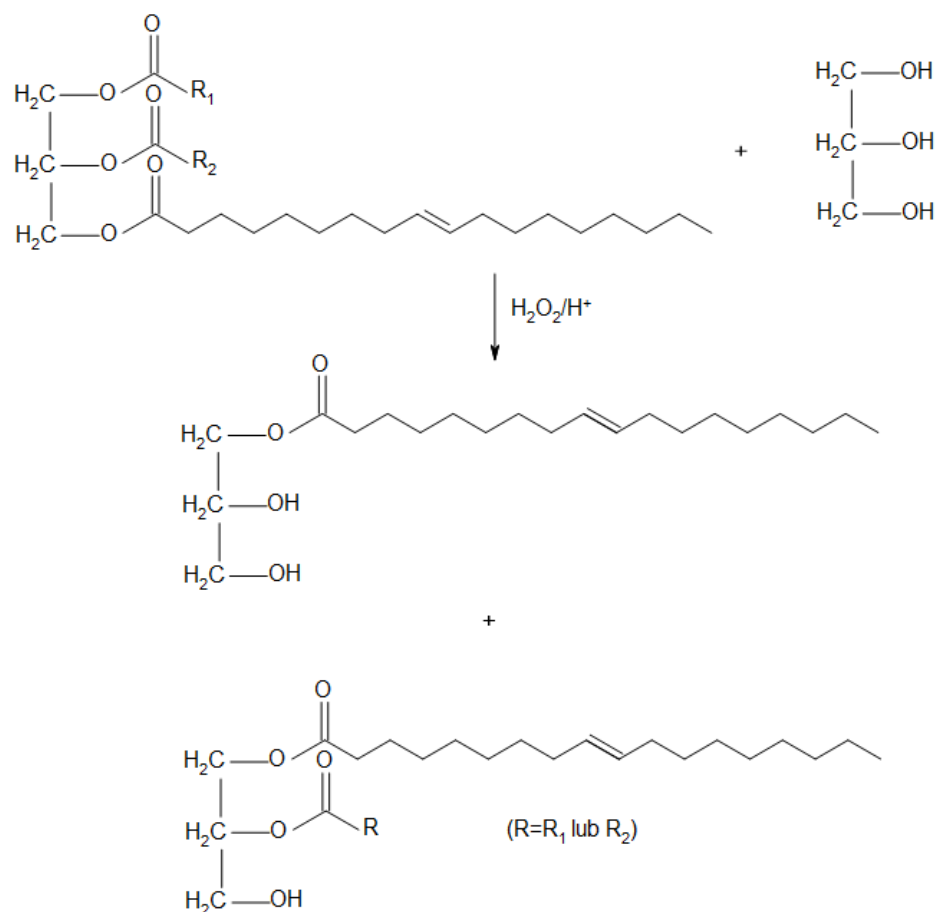
## 1. Surowce odnawialne lub odpadowe w przemyśle poliuretanów

W przemyśle poliuretanów wykorzystywanie surowców odnawialnych lub odpadowych opiera się głównie o otrzymywanie z nich związków zawierających grupy hydroksylowe. Są to głównie estry wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych i gliceryny. Najczęściej stosowane są oleje roślinne; w zależności od położenia geograficznego są to: olej rzepakowy i słonecznikowy w Europie, olej palmowy i kokosowy w Azji oraz olej sojowy w USA [1-3].

Oleje roślinne, które obecnie są jednym z surowców stosowanych do produkcji polioli przeznaczonych do wykorzystania w technologii otrzymywania materiałów poliuretanowych, są jednak głównie surowcem przemysłu spożywczego. Wprowadzenie olejów jako surowca do masowej produkcji tworzyw sztucznych mogłoby spowodować wzrost ich ceny i podwyższenie kosztów różnego rodzaju produktów spożywczych. Z tego powodu nabiera znaczenia wykorzystanie materiałów odpadowych, będących produktami ubocznymi podczas przetwórstwa surowców odnawialnych, takich jak biomasa czy gliceryna odpadowa. Polska należy do niekwestionowanych liderów rolnictwa w Europie, ponadto posiada potencjał do rozwoju sektora przemysłu rolno-spożywczego (z uwagi na duże obszary niewykorzystanych terenów rolnych), do którego z całą pewnością można zaliczyć produkcję biokomponentów. Biopaliwa wykorzystujące surowce pochodzenia rolniczego nie tylko zapewniają redukcję emisji ditlenku węgla w stosunku do nieodnawialnych paliw kopalnych, lecz także przyczyniają się do wzrostu opłacalności produkcji rolnej poprzez nadawanie wartości odpadom (np. słoma). Ma to zaś bezpośrednie przełożenie na aktywizację obszarów wiejskich i dywersyfikację dochodów rolników oraz wzrost zatrudnienia w całym łańcuchu produkcyjnym i logistycznym.

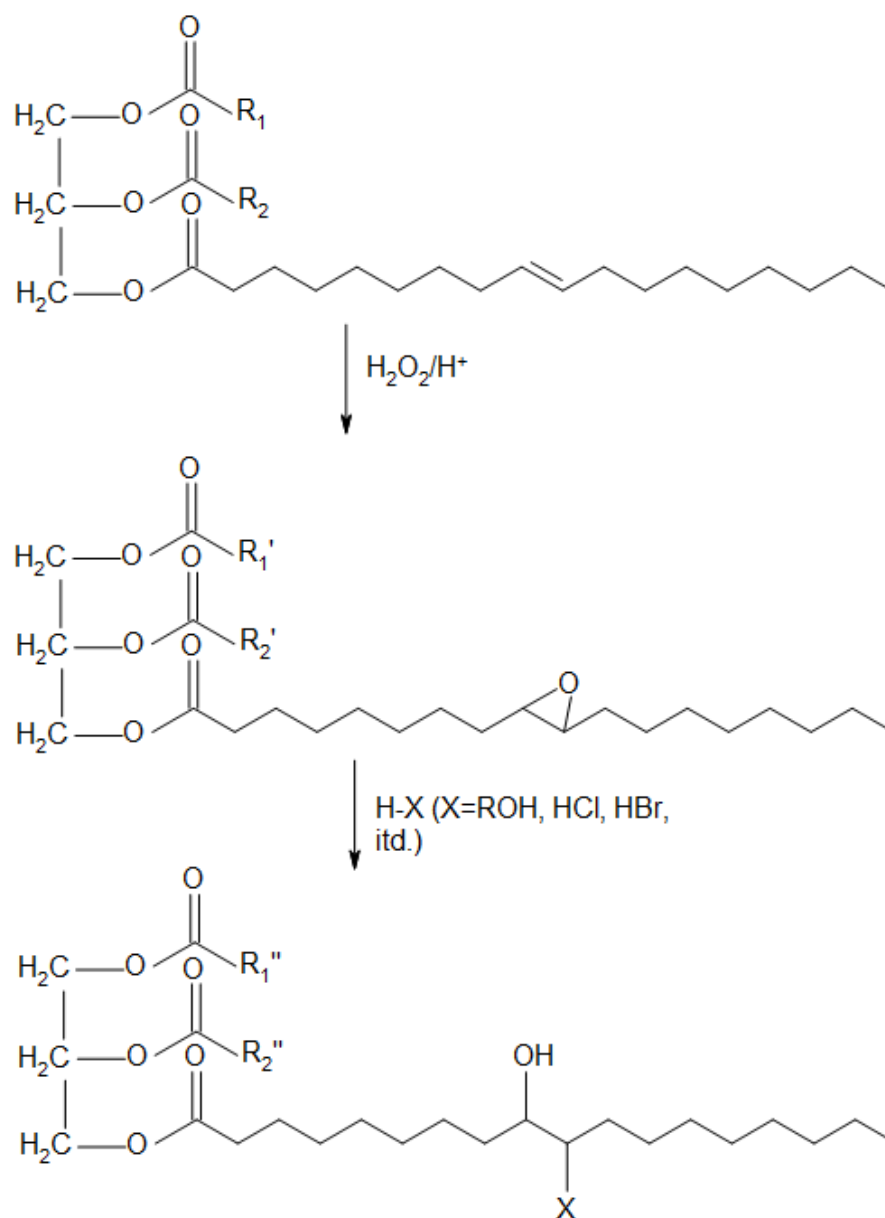
### 1.1. Oleje roślinne

Biopolirole z olejów roślinnych można otrzymywać na kilka sposobów. Najczęściej stosuje się reakcję estryfikacji [4]. W tym procesie oleje roślinne poddaje się reakcji z alkoholami polihydroksylowymi, najczęściej z gliceryną, co zostało przedstawione na Rys. 1. Reakcja estryfikacji katalizowana jest najczęściej kwasami lub nieorganicznymi zasadami. Otrzymane na drodze estryfikacji biopolirole charakteryzują się wysokimi liczbami hydroksylowymi, dzięki czemu otrzymuje się z nich materiały poliuretanowe o dużej gęstości usieciowania [5].



**Rys. 1.** Reakcja estryfikacji oleju roślinnego przy użyciu gliceryny [6].

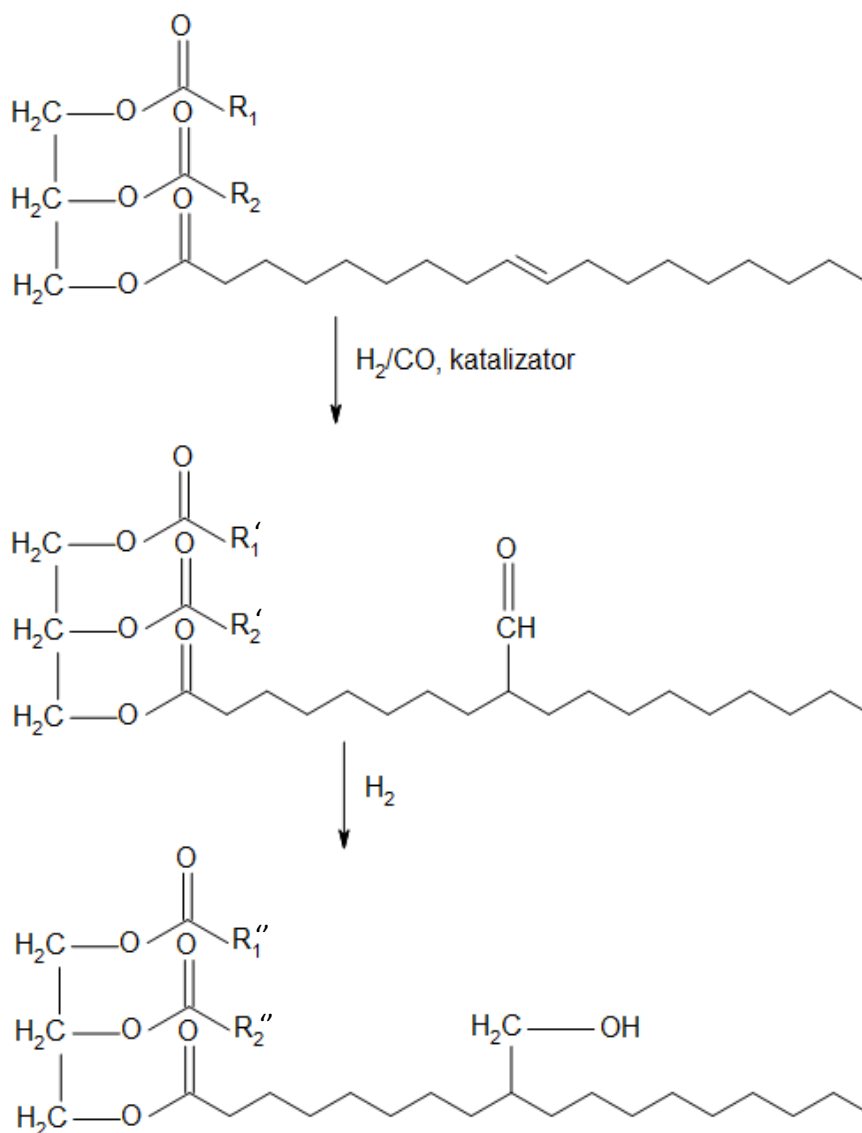
Kolejnym przykładem jest proces epoksydacji wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych, a następnie otwarcie pierścienia oksiranowego, co prowadzi do utworzenia grup hydroksylowych [7]. Schemat tej reakcji został przedstawiony na Rys. 2. Otrzymywane biopolirole posiadają niską zawartość wiązań podwójnych, co zwiększa ich odporność na utlenianie [8]. Epoksydację oleju sojowego oraz otwarcie pierścienia różnymi czynnikami zaproponował w swojej pracy Petrović i inni [9]. Zmodyfikowany olej sojowy wykorzystali oni do syntezy poliuretanów. Stwierdzili, że znaczący wpływ na właściwości fizyczne, mechaniczne oraz termiczne tworzywa ma czynnik odpowiedzialny za otwarcie pierścienia. Autorzy wykazali, że wprowadzenie na etapie otwarcia pierścienia chloru lub bromu do struktury polioliu powoduje otrzymanie materiałów o zmniejszonej palności. Modyfikację oleju palmowego przedstawili w swojej pracy Lee i inni [10]. Olej palmowy poddali epoksydacji oraz otwarciu pierścienia oksiranowego. Otrzymany biopoliol wykorzystali do syntezy pianek poliuretanowych. Większa ilość biopoliolu w formulacji pianek spowodowała powstanie materiałów o większej zawartości komórek zamkniętych oraz o mniejszym współczynniku przewodzenia ciepła.



**Rys. 2.** Schemat reakcji epoksydowania oleju roślinnego z otwarciem pierścienia (R1 oraz R2 oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych, R1', R2', R1'', R2'' oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych) [6].

Biopoliole z olejów roślinnych otrzymuje się również przez ich hydroformylowanie [11]. Reakcja hydroformylowania wymaga użycia drogich katalizatorów np. związków rodu [12]. Schemat procesu został przedstawiony na Rys. 3. Proces hydroformylowania oleju sojowego stosował Petrović i inni [13]. Biopoliole otrzymywanie z wykorzystaniem hydroformylowania, z uwagi na ich dużą funkcjonalność, stosowane są głównie do otrzymywania sztywnych materiałów. Autorzy obniżali funkcjonalność polioliu przez ich częściową estryfikację kwasem

mrówkowym, co pozwoliło im później na otrzymanie mniej usieciowanego, bardziej elastycznego materiału.



**Rys. 3.** Schemat reakcji hydroformylowanie oleju roślinnego. ( $R_1$  oraz  $R_2$  oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych,  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_1''$ ,  $R_2''$  oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych) [6].

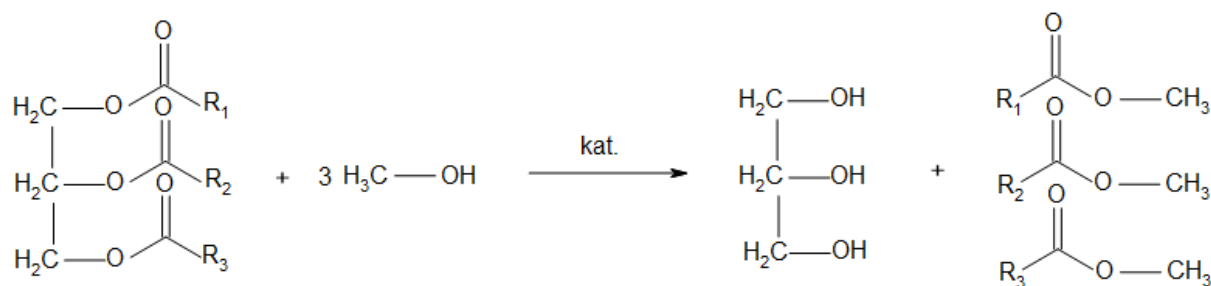
Oleje roślinne stanowią szeroką i bogatą gamę surowców odnawialnych do syntezy związków polioliowych. Poniżej przedstawiono kilka wybranych właściwości biopolioli otrzymanych przy użyciu różnych sposobów modyfikacji olejów roślinnych.

**Tab. 1.** Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem olejów roślinnych.

Metoda		Właściwości polioli				Literatura
		LOH [mgKOH/g]	f	$\eta$ [Pa·s]	$M_n$ [g/mol]	
Estryfikacja		300-330	-	-	1000-1100	[14]
Epoksydacja z otwarciem pierścienia	Medium otwierające pierścień: $H_3PO_4$	153-253	1.4-4.8	3.2-5.3	3870-4700	[15]
	Medium otwierające pierścień: MeOH	199	3.7	12	1053	[16]
Hydroformylowanie		86-236	2.5-4.3	1.2-12.7	1004-1077	[13]

## 1.2. Gliceryna odpadowa

Gliceryna odpadowa to uboczny produkt powstający przy produkcji estrów alkilowych wyższych kwasów tłuszczowych (biodiesla), co zostało przedstawione na Rys. 4.



**Rys. 4.** Schemat reakcji transestryfikacji oleju (R1, R2 oraz R3 oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych).

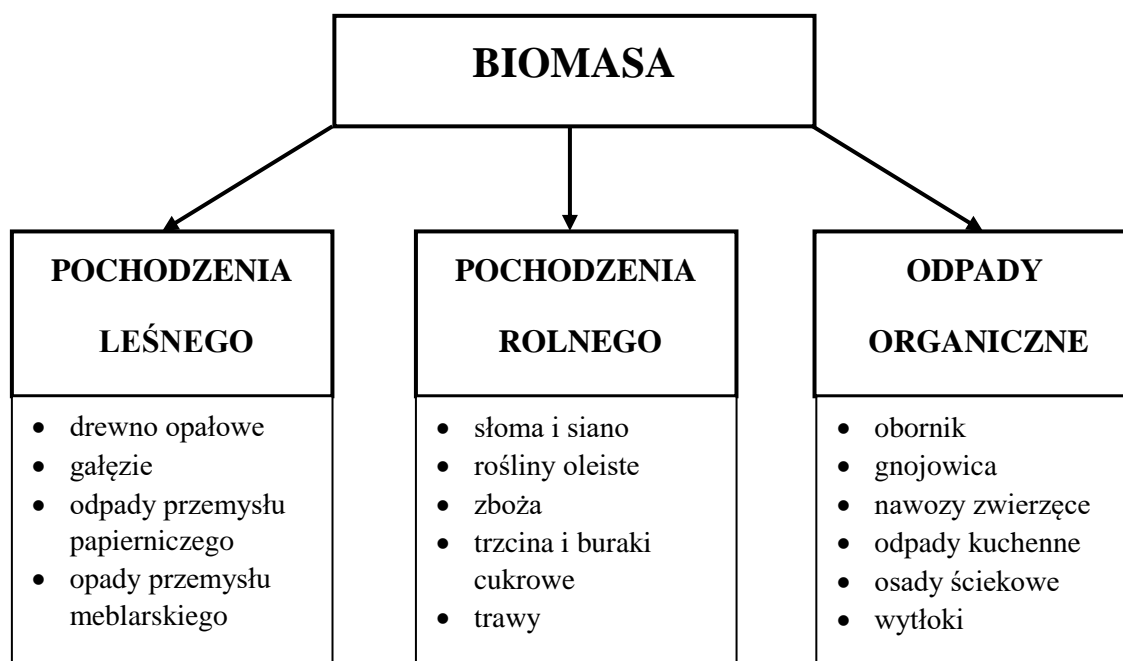
Podczas produkcji na jedną tonę biodiesla wytwarza się 90-110 kg odpadowej gliceryny, zawierającej zanieczyszczenia takie jak: katalizator (głównie NaOH), alkohol (głównie MeOH), wolne kwasy tłuszczowe, estry metylowe kwasów tłuszczowych oraz glicerydy. Skład gliceryny odpadowej jest uzależniony od rodzaju surowców oraz katalizatora [17]. W związku z dużą ilością powstającej gliceryny odpadowej poszukuje się rozwiązań na jej zagospodarowanie. Najłatwiejszym sposobem jest jej spalanie i odzysk energii, ale ze względu na możliwość powstawania akroleiny w procesie spalania poszukuje się innych rozwiązań. Glicerynę odpadową stosuje się m.in. w przemyśle tworzyw sztucznych, najczęściej przy produkcji poliuretanów. Wyróżnia się metodę pośrednią, poprzez zastosowanie związków chemicznych otrzymanych z odpadowej gliceryny [18] bądź metodę bezpośrednią, poprzez wprowadzenie gliceryny lub jej spolimeryzowanej formy do produkcji polioli i materiałów poliuretanowych [19]. W tabeli poniżej przedstawiono wybrane właściwości polioli otrzymanych bezpośrednio z wykorzystaniem gliceryny odpadowej.

**Tab. 2.** Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny.

Literatura	Właściwości polioli			
	$L_{OH}$ [mgKOH/g]	f	$\eta$ [Pa·s]	$M_n$ [g/mol]
[20]	378	4.7	-	700
[19]	386-484	5-7	2.9-14.1	-
[21]	481	-	25	-
[22]	190-290	12.1-16.2	2.8-19	330-4520

### 1.3. Biomasa

Biomasa jest surowcem odnawialnym o dużym potencjale aplikacyjnym w przemyśle chemicznym. Istnieje coraz więcej doniesień na temat wykorzystania różnego rodzaju biomasy, nie tylko jako źródła energii odnawialnej, ale także jako surowca do otrzymywania m.in. biopolioli, które mogą zastępować oligomerole pochodzenia petrochemicznego w syntezie sztywnych pianek poliuretanowych. Zasoby biomasy odpadowej pochodzą głównie z rolnictwa (nadmiar słomy oraz siana), z leśnictwa (odpady drzewne), upraw roślin energetycznych, źródeł biologicznych (roślinność wodna oraz osady) oraz gospodarki komunalnej. Rys. 5 przedstawia podział biomasy pod względem kierunku pochodzenia.



**Rys. 5.** Podział biomasy ze względu na źródło pochodzenia.

W literaturze coraz częściej można spotkać się z badaniami dotyczącymi otrzymywania polioli w procesie upłynniania biomasy. Lingyun Liang wraz z zespołem [23] przeprowadzili upłynnianie pozostałości roślinnych z wykorzystaniem węgla etylenu, glikolu etylenowego oraz glikolu polietylenowego. Największą wydajność reakcji upłynniania (80%) osiągnięto po czasie 60 min stosując jako rozpuszczalnik glikol etylenowy. Badania kinetyczne procesu upłynniania wykazały, że proces upłynniania następuje zgodnie z reakcją pseudopierwszego rzędu. Spośród badanych trzech typów pozostałości roślin najwyższą wydajność upłynniania uzyskano dla słomy kukurydzianej. Autorzy stwierdzili, że właściwości otrzymanych produktów upłynnienia dają podstawę do dalszych badań nad zastosowaniem ich jako substratów do biomateriałów.

El – barbary M. Hassan oraz Nadia Shurky [24] upłynniali wyłoczyny z trzciny cukrowej oraz z łodyg bawełny stosując alkohole polihydroksylowe (glikol polietylenowy PEG 400 oraz gliceryna) w obecności kwasu siarkowego, jako katalizatora. Badano wpływ różnych warunków na wydajność upłynniania, tj. stosunku biomasa/rozsuszczałnik, wpływu stosowania PEG 400 oraz gliceryny, stężenia kwasu oraz temperatury i czasu reakcji. Badania wykazały, że najmniejszą zawartość stałej pozostałości uzyskano, gdy zmieszano biomasę z rozpuszczalnikiem w stosunku 1/5. PEG 400 stosowany jako jedyny rozpuszczalnik nie jest korzystnym rozwiązaniem, ponieważ daje około 19% zawartości stałej pozostałości dla wyłoczniny z trzciny cukrowej oraz około 22% dla łodyg bawełny w optymalnych warunkach reakcji. Zamiana 10% PEG 400 na glicerynę, jak również wzrost stężenia kwasu siarkowego, temperatury lub czasu upłynniania, obniżyło ilość stałej pozostałości dla obydwu biomas do wartości poniżej 10%.

Belinda Soares wraz z zespołem [25] wykazali, że możliwe jest przekształcenie sproszkowanego korka w ciekłe poliole wykorzystując upłynnianie w środowisku kwaśnym, w umiarkowanych temperaturach, w obecności PEG-400 i gliceryny jako czynników upłynniających. Biopoliole otrzymane w optymalnych warunkach wykazały właściwości podobne do polioli petrochemicznych (np. liczba hydroksylowa 219 mgKOH/g). Stwierdzono, że z przemysłowego punktu widzenia, opłacalne jest zastosowanie tylko 5 % wag. biomasy w stosunku do rozpuszczalników.

W Tabeli 3 przedstawiono przykładowe właściwości polioli otrzymanych w procesie upłynniania biomasy.



**Tab. 3.** Wybrane właściwości polioli otrzymanych w procesie upłynniania biomasy.

Rodzaj biomasy	Właściwości polioli				Literatura
	$K_B$ [%]	$L_{OH}$ [mgKOH/g]	$\eta$ [Pa·s]	$M_n$ [g/mol]	
celuloza	94	643	7.6	-	[26]
pozostałości z rolnictwa	63-92	250-430	1-1.3	1040-1950	[27]
słoma sojowa	65-75	440-540	16-45	-	[28]
słoma kukurydziana	51-88	267-309	5-18	-	[29]

## 2. Biomasa ze środowiska wodnego

Terminem biomasa ze środowiska wodnego określa się rośliny kwiatowe i glony (algi) zasiedlające zbiorniki wodne np. jeziora, rzeki, morza i oceany. Glony stanowią taksonomicznie sztucznie wydzieloną grupą organizmów, w której skład wchodzi m.in. organizmy prokariotyczne (nieposiadające jądra komórkowego) oraz eukariotyczne (posiadające jądro komórkowe). Większość glonów to organizmy samożywne odgrywające ważną rolę w środowisku wodnym, ponieważ stanowią podstawowe ogniwo w łańcuchu troficznym. Glony dzieli się głównie ze względu na wielkość, rodzaj zajmowanych siedlisk wodnych oraz ze względu na zawartość barwników [30].

1. Podział ze względu na wielkość:
  - a. mikroglony – organizmy jednokomórkowe,
  - b. makroglony – organizmy wielokomórkowe.
2. Podział ze względu na rodzaj zajmowanych siedlisk:
  - a. fitoplankton – żyjące w toni wodnej,
  - b. peryfiton – porastające kamienie i inne przedmioty zanurzone w wodzie,
  - c. bentos – zamieszkujące dna zbiorników wodnych i rzek.
3. Podział ze względu na zawartość barwników:
  - a. zielenice – zawierają głównie zielone barwniki – chlorofile np. chlorofil,
  - b. brunatnice – zawierają oprócz chlorofili żółte barwniki – ksantofile np. fukoksantynę,
  - c. krasnorosty – zawierają oprócz chlorofili i ksantofili czerwone barwniki – fikobiliny np. fikoerytrynę.

Algi morskie zawierają w swojej strukturze wiele różnorodnych substancji aktywnych biologicznie, mających szerokie spektrum zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. Czerwone algi (krasnorosty) są bogatym źródłem siarkowych galaktanów, karagenianów [31, 32] oraz agaru, a brązowe algi (brunatnice) polisacharydów, głównie alginianów, fukanu [33, 34]. Ze względu dużą liczbę gatunków glonów (ok. 160 000 [35]) ilość związków wchodzących w ich skład jest ogromna. W Tab. 4 przedstawiono wybrane rodzaje związków oraz przykłady glonów, które są ich źródłem.

**Tab. 4.** Związki chemiczne pozyskiwane z glonów.

Rodzaj	Nazwa	Alga	Literatura
Polisacharydy	agar	<i>Gelidiella acerosa</i>	[36]
	ulvan	<i>Ulva rigida</i>	[37]
	hepryna	<i>Delesseria sanguinea</i>	[38]
	karagen	<i>Chondurus crispus</i>	[39]
	fukan	<i>Dictyota mertensii</i>	[40]
	alginian	<i>Laminaria</i>	[41]
flawonoidy	4'-chloroauron	<i>Spatoglossum variabila</i>	[42]
	moryna	<i>Caulerpa serrulata</i>	[43]
	mirycetyna	<i>Tubinaria ornate</i>	[44]
	apigenina	<i>Acanthophora spicifera</i>	[45]
florotaniny	1,3,5-benzenotriol	<i>Cystophora retroflexa</i>	[46]
	6,6'-bieckol	<i>Ecklonia kurome</i>	[47]
	ecol	<i>Ecklonia kurome</i>	[48]
	fucodiphloretol-D	<i>Cystoseira baccata</i>	[49]
tarpeny i terpenoidy	dilophol	<i>Dilophus ligulatus</i>	[50]
	kwask galaktarowy	<i>Porphyra perforate</i>	[51]
	luteina	<i>Mimosa invasiva</i>	[52]
	sargassumketon	<i>Sargassum kjellmanianum</i>	[53]
	geosmina	<i>Streptomyces spp.</i>	[54]
sterole	Cholesta-5,23-dien-3,25-diol	<i>Liagora distenta</i>	[55]
	ergosterol	<i>Eupentacta fraudatrix</i>	[56]
	25-metyloergosta-5,7,22-trien-3-ol	<i>Haliclona longleyi</i>	[57]
	stygmasterol	<i>Corbicula leana</i>	[58]
polihydroksyalkaniany	polihydroksymaślan	<i>Chlorogloea fritschii</i>	[59]
	polihydroksywalerian	<i>Oxillatoris limosa</i>	[60]
aminokwasy	chondryna	<i>Chondria crassicaulis</i>	[61]
	gigatryna	<i>Gymnogongrus flabelliformis</i>	[62]
	cytrulina	<i>Citrullus vulgaris</i>	[63]
	kwask domoikowy	<i>Chondria armata</i>	[64]
węglowodory	tetrabromometan	<i>Asparagopsis taxiformis</i>	[65]
	etyloamina	<i>Candida albicans</i>	[66]

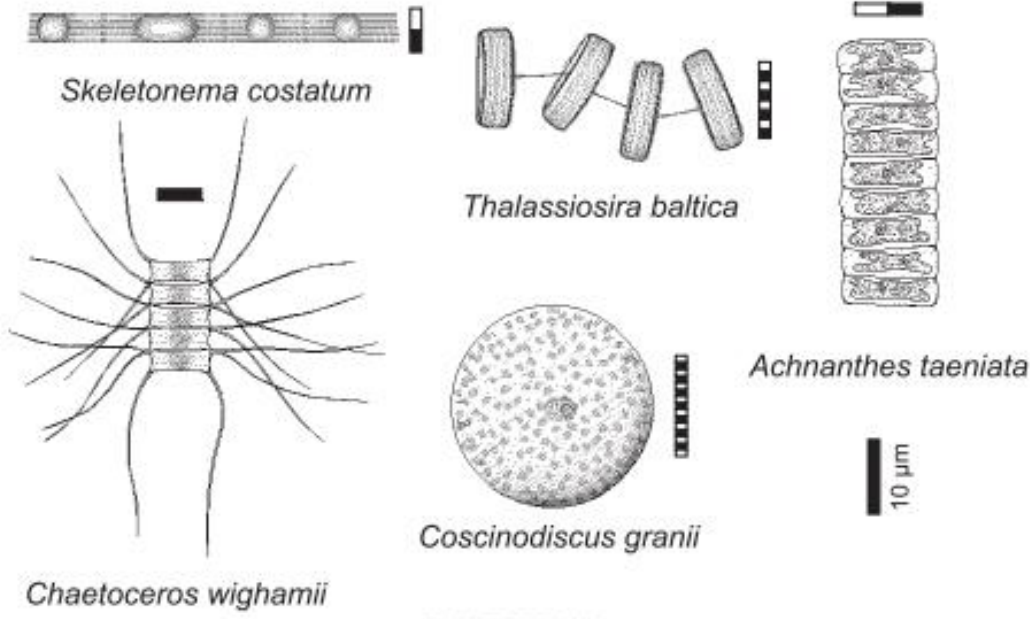
	pentadekan	Rumex japonicas	[67]
	tribomometan	Falkenbergia rufolanosa	[68]
alkohole	erytyrol	Protococcus vulgaris	[69]
	talitol	Himantalia rlongata	[70]
	sorbitol	Crataegus spp.	[71]
lipidy	ulwalina	Monostroma nitidum	[72]
	betaina	Dunaliella tertiolecta	[73]
Związki karbonylowe	1,1-dibromo-3-jodo-2-propanon	Asparagopsis taxiformis	[74]
	6,10,14-trimetylo-2-pentadekanon	Carcinus meanas	[75]

## 2.1. Biomasa Morza Bałtyckiego

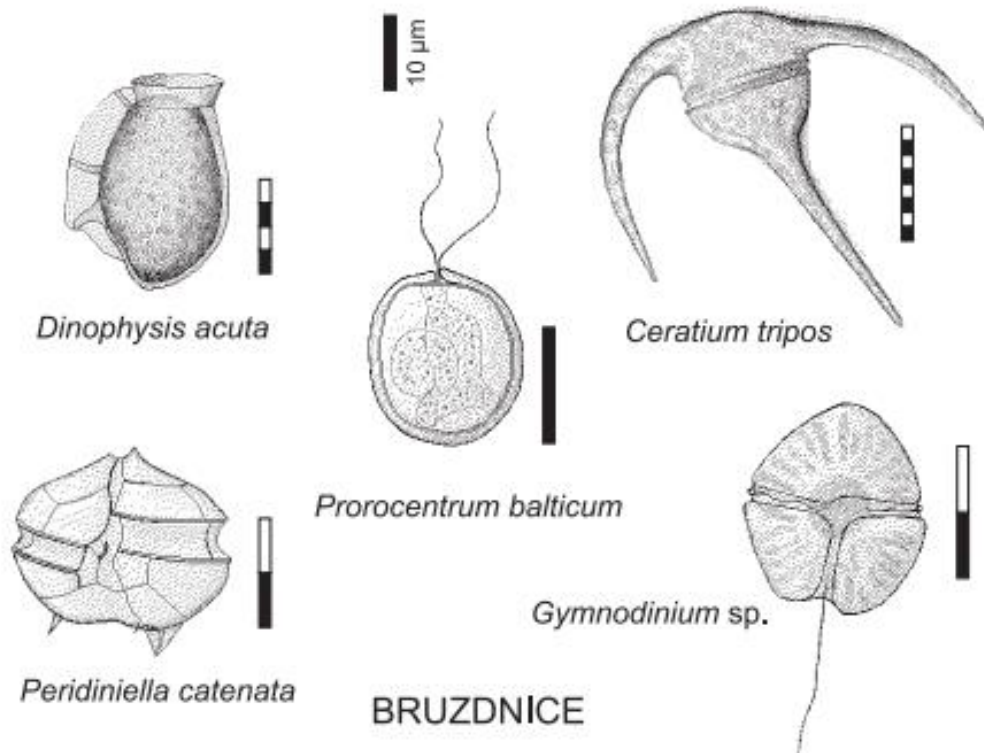
Występowanie roślin w Morzu Bałtyckim uwarunkowane jest dostępnością światła potrzebnego do fotosyntezy, dlatego najczęściej występują one w strefie przybrzeżnej. Przytwierdzoną do dna roślinność morską stanowią mikro- i makroglony oraz rośliny kwiatowe. Morskie rośliny kwiatowe rosną na dnie, ukorzeniając się w miękkim, piaszczysto-mulistym gruncie. Mikroglony występujące w strefie przybrzeżnej (do 1 m) to głównie: okrzemki, zielenice, sinice i krasnorosty. Makroglony morskie wymagają twardego, skalistego bądź kamienistego podłoża, do którego przytwierdzają się za pomocą przylg bądź chwytników.

### 2.1.1. Mikro- i makroglony

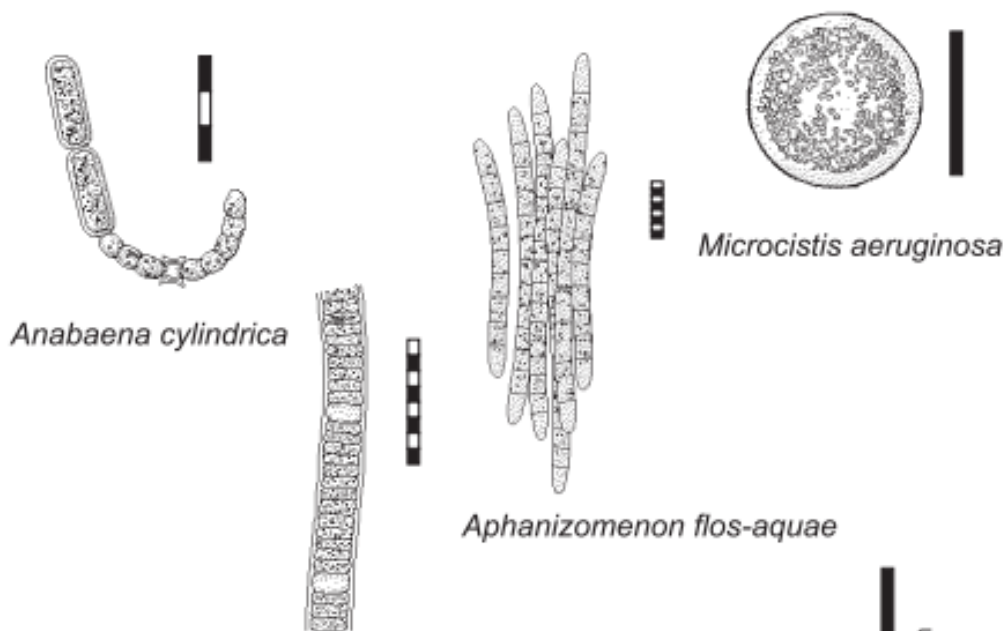
Występujące w Morzu Bałtyckim mikroglony różnią się od siebie ilością oraz rodzajem barwników fotosyntezujących, co warunkuje pionowe ich rozmieszczenie. Najgłębiej zamieszkują organizmy zawierające barwniki żółte i czerwone (brunatnice i krasnorosty), bliżej powierzchni – zielone (rośliny kwiatowe oraz zielenice). Takie klasyczne rozmieszczenie zostało zaburzone w Morzu Bałtyckim różnymi czynnikami fizykochemicznymi. Jednym z nich jest zmętnienie wody, które powoduje ograniczenie przenikania fal światła, ograniczając zasięg występowania roślinności dennej. Innym czynnikiem jest eutrofizacja wód Bałtyku, prowadząca do wzrostu liczebności mikro- i makroglonów, przy jednoczesnym spadku różnorodności gatunkowej [76]. Najczęściej występujące gatunki mikro- i makroglonów w Morzu Bałtyckim zostały przedstawione na Rys. 6 i 7.



### OKRZEMKI



### BRUZNICE



*Aphanizomenon flos-aquae*

*Nodularia spumigena*

SINICE



*Rhodomonas minuta*



*Cryptomonas* sp.

5  $\mu$ m

KRYPTOFITY



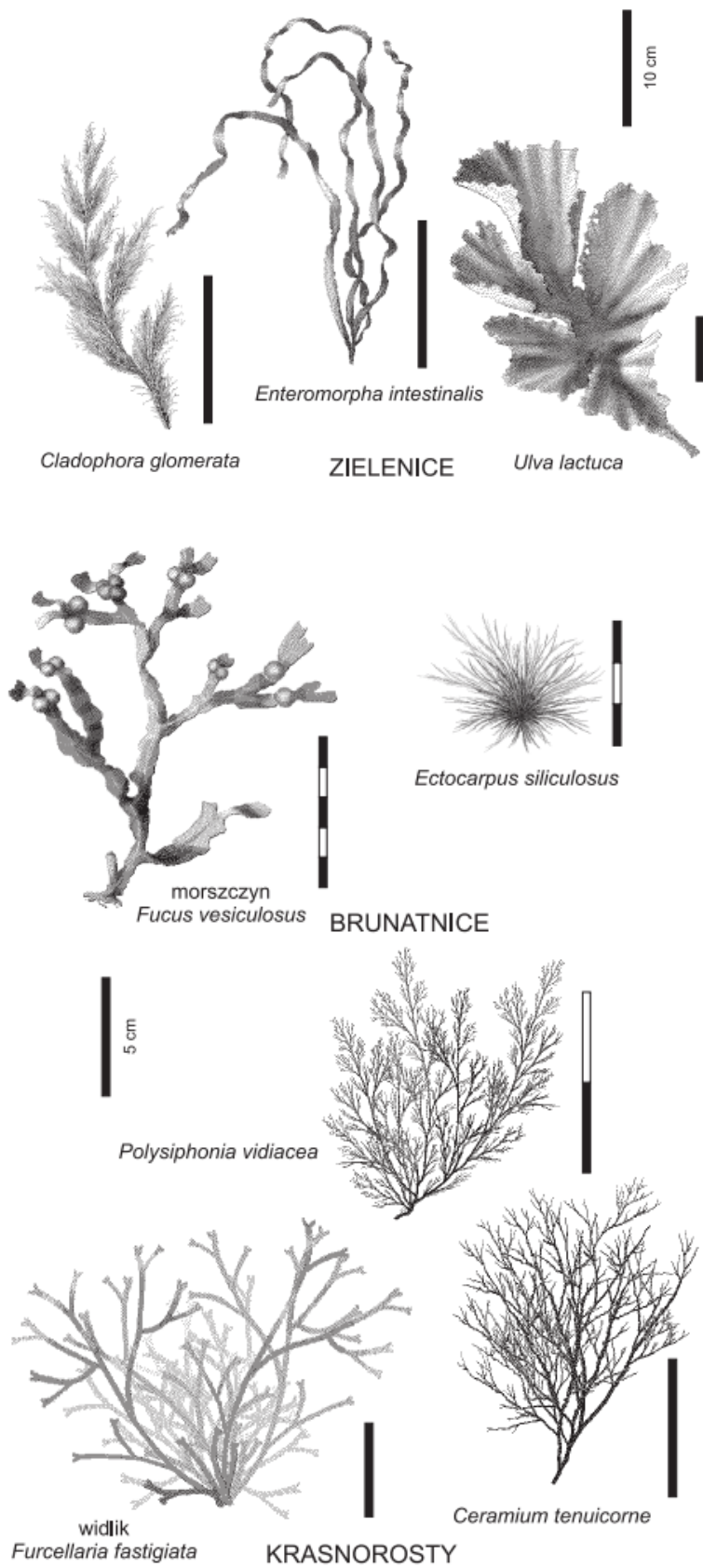
*Scenedesmus quadricauda*



*Oocystis pelagica*

ZIELENICE

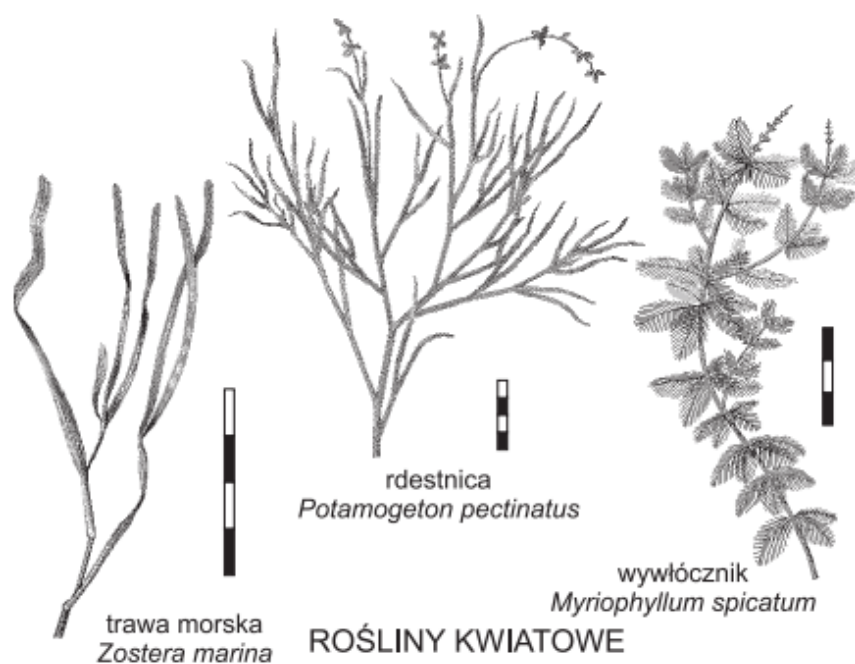
**Rys. 6.** Najczęściej występujące gatunki mikroglonów w Morzu Bałtyckim [77].



**Rys. 7.** Najczęściej występujące gatunki makroglonów w Morzu Bałtyckim [77]

### 2.1.2. Rośliny kwiatowe

Morskie rośliny kwiatowe (rdestnice) potocznie nazywane są trawami morskimi. W Bałtyku występuje głównie rdestnica (*Potamogeton* spp.), zostera morska (*Zostera marina*), zmętnica (*Zannichellia palustris*) i rupia (*Ruppia* spp.). Wygląd roślin został przedstawiony na Rys. 8. Największą rośliną jest *Zostera marina*. Osiąga ona do 2 m wysokości tworząc podwodne łąki na głębokości 2-6 m.



Rys. 8. Najczęściej występujące rośliny kwiatowe w Morzu Bałtyckim [77].

## 3. Możliwości przetwarzania biomasy.

Niezależnie od źródła pochodzenia biomasa może być przetwarzana m.in. za pomocą następujących procesów:

- zgazowanie,
- spalanie,
- piroliza,
- upłynnianie.

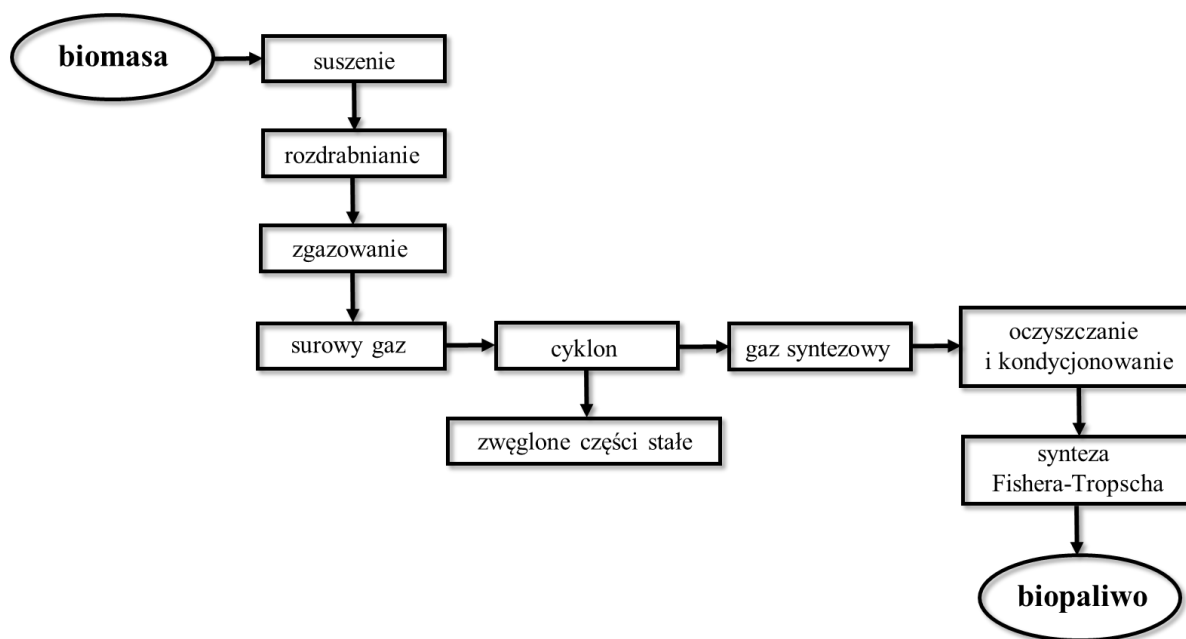
### 3.1. Zgazowanie

Zgazowanie to proces konwersji biomasy do gazu, zachodzący przeważnie w temperaturze 800-900°C, wykorzystujący powietrze, tlen lub parę wodną jako czynnik zgazowujący. Produktem końcowym procesu zgazowania jest mieszanina gazów: tlenek węgla, wodór, ditlenek węgla, azot oraz metan, w różnych proporcjach. Przebieg reakcji chemicznych, zachodzących podczas zgazowania, zależy od temperatury, ciśnienia oraz stężenia reagentów np. wysoka temperatura procesu zgazowania (800-850°C) prowadzi do produkcji gazu zawierającego duże ilości H<sub>2</sub> i CO oraz niewielkie ilości CH<sub>4</sub>. Biomasa używana do zgazowania powinna być osuszona do wilgotności 10-15%, rozdrobniona do 20-80 mm, rozfrakcjonowana oraz pozbawiona metali alkalicznych. Największym problemem podczas zgazowania biomasy, zwłaszcza zawierającej powyżej 5% popiołów, jest powstawanie smół oraz żużli, które osadzają się na elementach instalacji [78]. Podczas zgazowania biomasy wykorzystuje się najczęściej surowce wymienione w Tab. 5 a schemat procesu przedstawiony na Rys. 9.

**Tab. 5.** Biomasa wykorzystywana w procesie zgazowania [79].

<b>Uprawy energetyczne</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• kukurydza (w postaci kiszonki),</li><li>• burak cukrowy (w postaci kiszonki),</li><li>• trawa (zielona lub w postaci kiszonki),</li></ul>
<b>Odpady rolno-spożywcze</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• serwatka,</li><li>• pulpa,</li><li>• melasa,</li></ul>
<b>Odpady z rolnictwa</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• liście,</li><li>• odpady z uprawy roślin, np. warzyw,</li><li>• obornik,</li></ul>
<b>Odpady i ich części ulegające biodegradacji</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• osady ściekowe,</li><li>• odpady komunalne,</li><li>• odpady z wysypisk śmieci</li></ul>





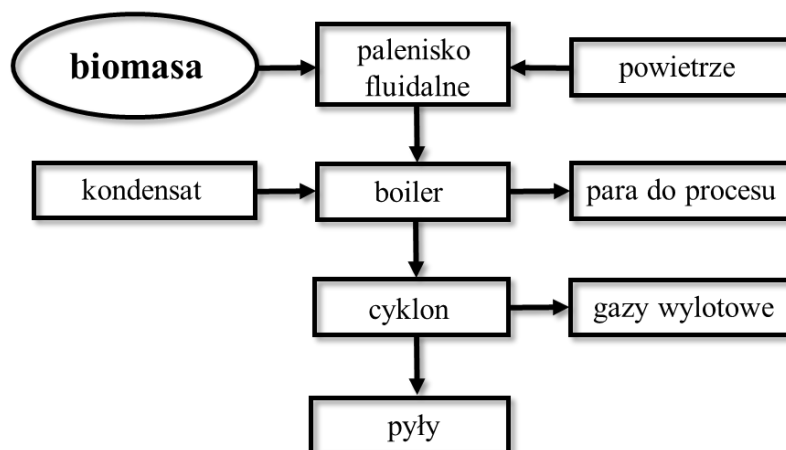
Rys. 9. Schemat procesu zgazowania biomasy [80].

### 3.2. Spalanie

Spalanie i współspalanie biomasy z węglem jest obecnie najbardziej powszechnym sposobem konwersji biomasy w energię cieplną. W procesie spalania wykorzystuje się m.in. suche odpady stałe np. pelety oraz rośliny z upraw energetycznych np. wierzbę [81]. Zaletą wykorzystywania tego procesu jest możliwość spalania biopaliwa w dowolnym stanie skupienia. Przykładowo spalanie drewna powinno przebiegać w następujących etapach:

- suszenie i odgazowanie – uzyskujemy tzw. gaz drzewny,
- spalanie otrzymanego gazu w 1200°C,
- dopalenie gazu,
- oddawanie ciepła w wymienniku.

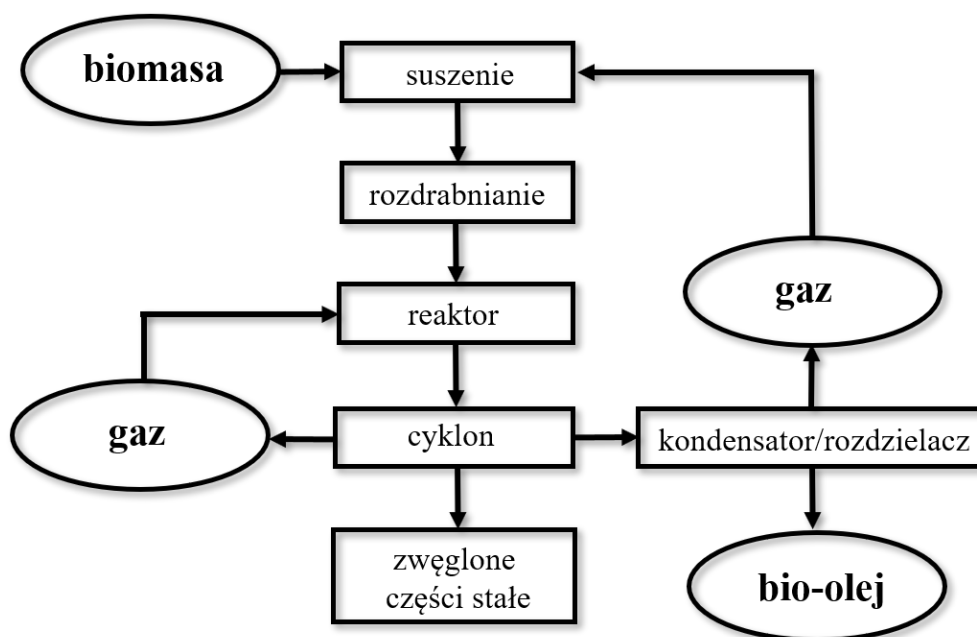
Wykorzystanie wymienionych etapów, czyli ustalenie odpowiedniej temperatury i dostępu tlenu oraz stosowanie odpowiednio długiego czasu spalania powoduje utrzymanie niskiego poziomu emisji tlenu węgla, węglowodorów poliaromatycznych i innych, a ilość niedopalonego węgla jest bardzo mała. Aby proces był przyjazny środowisku stosuje się specjalne kotły mające dużą powierzchnię wymiany ciepła (Rys. 10) [82].



Rys. 10. Schemat procesu spalania biomasy [83].

### 3.3. Piroliza

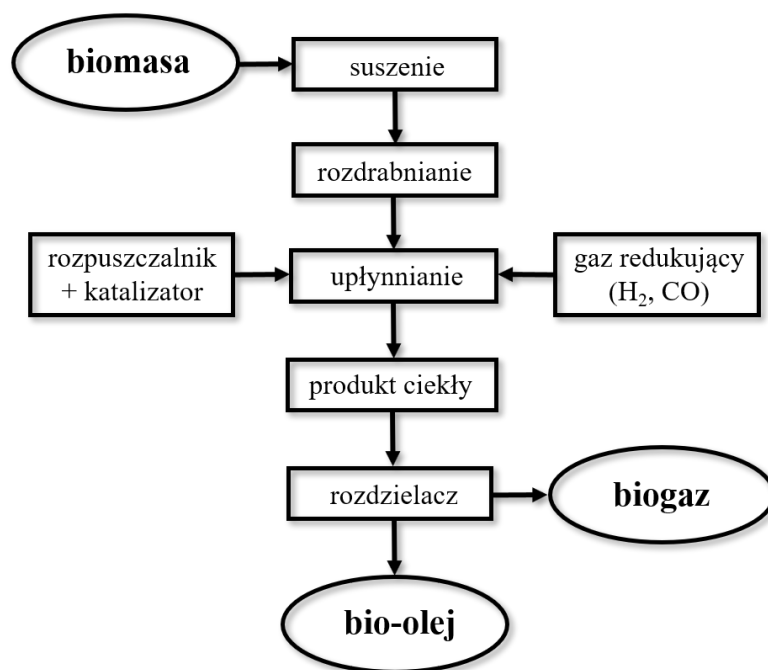
Rozkład pirolityczny biomasy jest złożonym procesem zachodzącym w wysokiej temperaturze bez dostępu powietrza [84]. W latach 70. XX wieku opracowano tzw. szybką pirolizę, która umożliwia otrzymywanie produktów ciekłych oraz gazowych w sposób szybki i bardzo wydajny. Proces polega na szybkim ogrzaniu wsadu do temperatury od 420 do 550°C oraz krótkim przebywaniu produktów w przestrzeni reakcyjnej. Możliwe jest ogrzewanie za pomocą ruchomego, gorącego medium (np. złoża fluidalne), za pomocą reaktorów z ruchomymi powierzchniami grzejącymi oraz za pomocą cyklonów [85]. Produktami tego procesu są biooleje, węgiel drzewny oraz produkty gazowe (Rys. 11).



Rys. 11. Schemat procesu szybkiej pirolizy biomasy [86].

### 3.4. Upłynnianie

Technika upłynniania jest powszechną metodą, stosowaną w celu wykorzystania zasobów biomasy. Proces ten uważany jest za skuteczny sposób konwersji biomasy m.in. do polioli o wysokiej zawartości reaktywnych grup hydroksylowych. Znane jest upłynnianie biomasy fenolami bądź glikolami, celem otrzymania surowców wykorzystywanych w syntezie klejów oraz pianek poliuretanowych. Upłynnianie prowadzi się zwykle w wysokiej temperaturze z użyciem surowców o dostatecznej reaktywności wobec składników biomasy. Do konwencjonalnych układów ogrzewania zaliczamy wodę, olej, sól, kąpiel w fluidalnej łaźni piaskowej i piec elektryczny. Zastosowanie systemów mikrofalowych staje się alternatywną metodą umożliwiającą szybkie ogrzewanie materiału w masie [87-89].



Rys. 12. Schemat procesu upłynniania biomasy [81].

## 4. Wykorzystanie biomasy pochodzenia morskiego w przemyśle

Biomasa glonów jest wykorzystywana na całym świecie na dużą skalę głównie na cele konsumpcyjne, przemysłowe, farmaceutyczne oraz w kosmetologii. Ze względu na jej odnawialny charakter w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem alg m.in. w sektorze energetycznym. W tym celu prowadzi się badania nad wykorzystaniem biomasy alg nie tylko do produkcji energii odnawialnej, ale również jako surowca do otrzymywania surowców chemicznych, które obecnie otrzymywane są głównie z ropy naftowej.

#### 4.1. Przemysł spożywczy

Algi od wielu lat wykorzystywane są w przemyśle spożywczym jako bogate źródło składników odżywczych o małej kaloryczności. Największą popularnością algi cieszą się w krajach azjatyckich, jednak coraz częściej wykorzystuje się je jako dodatek do różnego rodzaju dań w krajach europejskich, głównie we Francji. Przykładem alg morskich bogatych w cenne składniki odżywcze i wykorzystywanych w posiłkach jest szkarłatnica *Porphyra* z gromady krasnorostów oraz *Hizikia fusiforme* z gromady brunatnic [90]. Z brunatnic pozyskuje się niezwykle popularne dodatki do produktów spożywczych - sole kwasu alginowego, agar i karagen. Substancje te stosowane są głównie jako stabilizatory i zagęstniki [91]. Bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym znalazły mikroalgi, które są odżywczym dodatkiem do artykułów spożywczych, pasz dla zwierząt oraz suplementem diety produkowanym w postaci tabletek i kapsułek. Roczna produkcja mikroalg na świecie sięga 5000 ton suchej masy. Największe znaczenie w tym przypadku mają takie mikroalgi jak: *Chlorella vulgaris*, *Haematococcus pluvialis*, *Dunaliella salina* i *Spirulina maxima* [92].

#### 4.2. Przemysł kosmetyczny

W przemyśle kosmetycznym wykorzystuje się przede wszystkim algi suszone, liofilizowane oraz ekstrakty z alg. Stosuje się je ze względu na szereg korzystnych właściwości wynikających z obecności w algach cennych związków odżywczych i budulcowych. Szczególnie istotna jest zawartość w nich witamin, aminokwasów, polisacharydów, protein i składników mineralnych. Preparaty kosmetyczne z alg służą do pielęgnacji skóry, włosów, ochrony przed słońcem, a także do usuwania cellulitu, rozstępów i trądziku. Wspomniane wcześniej związki – agar, karagen i alginiany, wykorzystywane w przemyśle spożywczym, stosowane są również w kosmetykach jako środki regulujące konsystencję, związki wiążące wodę oraz przeciwutleniacze [93].

#### 4.3. Przemysł farmaceutyczny

Ze względu na zawartość wielu cennych związków biologicznie czynnych m.in. o działaniu przeciwbakteryjnym, przeciwwirusowym, przeciwgrzybicznym oraz przeciwzapalnym, glony

stosowane są również w przemyśle farmaceutycznym i medycynie. Przykładowo ekstrakty z brunatnic *Sargassum fulvellum* i *Sargassum thunbergii*, a także z krasnorostów *Dichotomaria obtusa* wykazywały hamujący wpływ na zapalenie ucha u myszy. Z niektórych gatunków glonów można wyizolować związki o działaniu przeciwalergicznym i hamującym reakcje astmatyczne. Są to m.in. florotaniny i fukoidyny. Działanie przeciwwirusowe wykazują z kolei izolowane z różnego rodzaju alg polisacharydy. Więcej przykładów przedstawiono w Tab. 6.

**Tab. 6.** Lecznicze działanie wybranych gatunków glonów.

Rodzaj	Działanie	Gatunek	Składnik aktywny biologicznie	Literatura
Krasnorosty	przeciwnowotworowe	<i>Chondurus ocellatus</i>	karagen	[94-96]
	przeciwzapalne	<i>Sargassum vulgare</i>	fukan	
	przeciwwirusowe	<i>Grateloupia indica</i>	siarczanowe galaktany	
Brunatnice	przeciwnowotworowe	<i>Undaria pinnatifida</i>	fukoksantyna	[97-100]
	przeciwzapalne	<i>Eisenia bicyclis</i>	fukosterol	
	przeciwotyłościowe	<i>Fucus vesiculosus</i>	fukoidan	
	przeciwalergiczne	<i>Ecklonia cava</i>	florotaniny	
	przeciwwirusowe	<i>Styopodium zonale</i>	diterpeny	
Zielenice	przeciwnowotworowe	<i>Eucheuma cottonii</i>	polifenole	[101-104]
	przeciwzapalne	<i>Caulerpa cupressoides</i>	Siarczanowe polisacharydy	
	przeciwalergiczne	<i>Ulva pertusa</i>	Nienasycone kwasy tłuszczowe	

Przykładem glonów, które powszechnie stosowane są obecnie w preparatach leczniczych jest morskocyn, *Spirulina*, a także brunatnice z których izolowany jest kwas alginowy. Morskocyn, obecny w Morzu Bałtyckim, stosowany jest przy leczeniu nadciśnienia i miażdżycy, poprawia przemianę materii, a ponadto jest bogatym źródłem jodu oraz innych mikroelementów. *Spirulina Platensis* charakteryzuje się właściwościami m.in. odtruwającymi organizm, przeciwwirusowymi, wzmacniającymi i obniżającymi cholesterol. Ponadto poprawia przemianę materii, stabilizuje florę przewodu pokarmowego, pobudza proces krwiotwórczy i ogranicza niekorzystne działanie wolnych rodników na komórki organizmu. Ze względu na wysoką przyswajalności i dużą zawartość białek została ona uznana za jeden z najbardziej obiecujących preparatów leczniczych przez WHO (World Health Organization). Najszerszej stosowane są jednak pozyskiwane z brunatnic i wspomniane już wcześniej alginiany oraz kwas alginowy. Kwas alginowy stosowany jest jako środek zmniejszający podrażnienia błony śluzowej żołądka i przetyku, ponadto kwas ten oraz jego sole stosowane są jako środki do walki z otyłością. Alginiany po spożyciu tworzą żel, który pokrywając żołądek zmniejsza

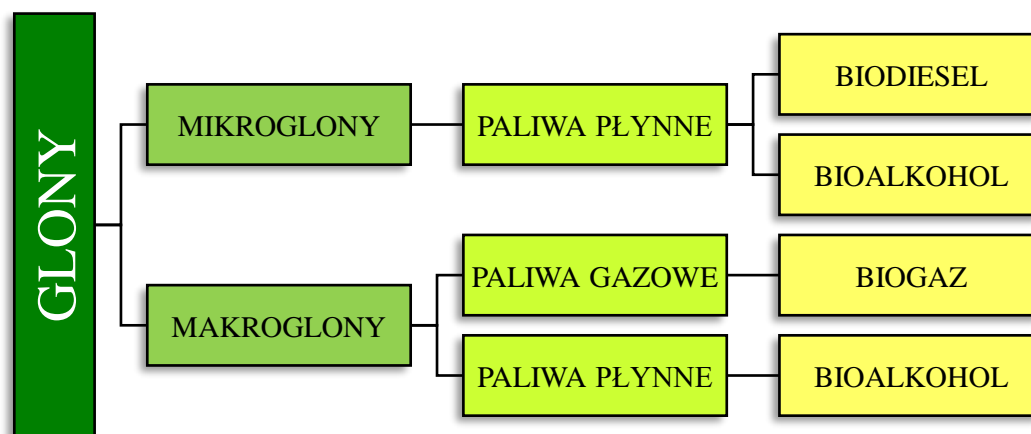
uczucie głodu. Przyjmowanie tego środka przed posiłkiem zmniejszyło ilość przyjmowanych kalorii u badanych osób o 7%. Włókna alginianowe są również powszechnie stosowanym materiałem do produkcji opatrunków aktywnych [105].

#### 4.4. Energetyka

Algi wykazują duży potencjał ze względu na szereg istotnych zalet w porównaniu do biomasy z roślin lądowych. Po pierwsze nie zajmują terenu, który mógłby zostać wykorzystany do uprawy roślin spożywczych. Co więcej, charakteryzują się one dużo wyższym pochłanianiem dwutlenku węgla z atmosfery (do wytworzenia 100g biomasy pochłaniają ok 183 g CO<sub>2</sub> [106]) niż pozostałe rośliny energetyczne i efektywniejszą produkcją biomasy z energii słonecznej. Algi dostosowane są do wzrostu w zróżnicowanych środowiskach, zarówno w wodach słodkich jak i słonych, a ich nieskomplikowana budowa wpływa na szybką biodegradację. Mimo wymienionych zalet uprawa najszerzej wykorzystywanych roślin energetycznych – rzepaku i kukurydzy, ma jednak mniejszy wpływ na środowisko w porównaniu do hodowli alg, przy uwzględnieniu takich czynników jak: zużycie energii i wody oraz emisja gazów cieplarnianych. Rozwiązaniem tego problemu byłoby wykorzystanie do wzrostu przez algi dwutlenku węgla oraz ścieków bogatych w składniki mineralne pochodzących z elektrowni paliw kopalnych. Analiza cyklu życia tego typu hodowli glonów wykazała, że produkcja taka wykazywałaby mniejszy wpływ na środowisko niż uprawa tradycyjnych roślin energetycznych [107]. Glony produkowane w procesie eutrofizacji są wyrzucane przez morze na plaże, powodując ich zanieczyszczenie. Stanowią one odpad zbierany i składowany na składowiskach odpadów. W celu uniknięcia składowania odpadów tego typu zainicjowano pomysł ich zagospodarowania. Prace nad wykorzystywaniem morskich glonów gromadzących się na sopockiej plaży zaczęto w Instytucie Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie (IO PAN). Równocześnie ten sam pomysł pojawił się u naukowców ze Szwecji. W ten sposób powstał wspólny projekt pt. „Wetlands, algae and biogas - a southern Baltic Sea eutrophication counteract project”, czyli: Mokrałda (nieużytki), glony i biogaz - Projekt przeciwdziałania eutrofizacji (użyźnianiu) południowego Bałtyku. Głównym celem projektu jest znalezienie sposobów zmniejszania eutrofizacji wód morskich [108].

## 4.5. Biopaliwa

Mikro-, jak i makroglony stanowią bardzo dobre źródło biomasy do produkcji biopaliw. Poniżej przedstawiono kierunki wykorzystania mikro- i makroglonów.



Rys. 13. Główne kierunki wykorzystania glonów w produkcji biopaliw.

### 4.5.1. Biodiesel z mikroglonów

Terminem biodiesel określa się paliwo zawierające estry alkilowe długołańcuchowych kwasów tłuszczowych pochodzących z odnawialnych źródeł, takich jak oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce lub glony. Uznawany jest za atrakcyjne paliwo alternatywne a jest wykorzystanie jako paliwo silnikowe znacznie wzrosło w ostatnich latach [109]. Biodiesel w porównaniu do oleju napędowego jest lepszym paliwem pod względem bezpieczeństwa środowiskowego, ponieważ zawiera mniejszą ilość związków aromatycznych oraz siarki. Ponadto charakteryzuje się niższą temperaturą zapłonu, w porównaniu do oleju napędowego oraz jest kompatybilny ze wszystkimi konwencjonalnymi silnikami wysokoprężnymi [110]. Obecnie liderem w produkcji biodiesla na rynku światowym są Stany zjednoczone oraz Europa [111]. Biodiesel otrzymuje się najczęściej za pomocą transestryfikacji olejów roślinnych, polegającej na reakcji oleju z alkoholem (najczęściej metanolem). Podczas tej reakcji powstają również mono- i diglicerydy, gliceryna oraz mydła [112]. Największą szybkość reakcji transestryfikacji uzyskuje się stosując zasadę katalizator (najczęściej KOH lub NaOH), 400-krotnie większą niż przy zastosowaniu kwasu bądź enzymów [113, 114]. W ostatnich latach coraz częściej uwagę naukowców przyciąga wykorzystanie mikroglonów w produkcji biodiesla. Mikroglony

w porównaniu z innymi surowcami wykorzystywanymi do produkcji biodiesla (głównie olejami roślinnymi) nie wpływają negatywnie na rynek spożywczy. Szacowana produkcja biodiesla z mikroglonów wynosi 5-20 L/m<sup>2</sup> rocznie, czyli do 31 razy więcej niż z oleju palmowego [115, 116]. Tak wysoki potencjał produkcyjny wynika z dużej zawartości lipidów w suchej masie mikroglonów – średnio do 60-70% [117, 118]. W skład lipidów mikroglonów wchodzi nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe, które wykorzystywane są do otrzymania biodiesla [117]. Zawartość lipidów w mikroglonach uzależniona jest od kilku czynników hodowlanych m.in. ilości dostarczonego azotu, żelaza, temperatury, szybkości wzrostu oraz promieniowania słonecznego [119].

#### 4.5.2. Bioalkohole z mikroglonów

Bioalkohole powstają wyłącznie w procesie fermentacji biomasy. Najczęściej są to alifatyczne alkohole takie jak metanol, etanol, propanol oraz butanol. Produkcja bioalkoholi jest ważnym zagadnieniem ze względu na możliwość zastosowania ich jako alternatywnych, przyjaznych środowisku paliw. Spośród wymienionych alkoholi najbardziej rozpowszechniony na całym świecie jest bioetanol. Surowce do otrzymywania bioalkoholi składają się głównie z biomasy zawierającej sacharozę, skrobię oraz lignocellulozę [120]. Przykładem biomasy, z której można otrzymywać bioalkohol są glony ze względu na wysoką zawartość skrobi oraz glikogenu [121]. Bioetanol z mikroglonów otrzymuje się w procesie trzyetapowym obejmującym: hydrolizę skrobi, fermentację oraz destylację. W pierwszym etapie następuje rozpad polimeru do cukrów prostych przy użyciu kwasów (głównie siarkowego) lub enzymatycznie przez amylazy i celulazy [122]. Drugi etap (fermentacja) zachodzi z użyciem drożdży *Saccharomyces cerevisie*. Wydajność procesu fermentacji alkoholowej można zwiększyć poprzez:

- wprowadzenie szlaku metabolicznego pentoz metodą inżynierii genetycznej
- wykorzystanie inżynierii genetycznej w mikroorganizmach mających zdolność do fermentacji heksozy i pentozy

Etapem kończącym proces produkcji bioetanolu z mikroglonów jest destylacja, mająca na celu uzyskanie czystego produktu [123, 124]. Do produkcji bioetanolu najbardziej odpowiednie są gatunki *Chlorella vulgaris*, *Spirulina fusiformis* ze względu na dużą zawartość węglowodanów w suchej masie, odpowiednio 37 oraz 37-56%. W celu otrzymania bioalkoholu oprócz fermentacji stosuje się również zgazowanie mikroglonów. Hirano i inni [125] poddali





zgazowaniu mikroglony *Spirullina* w celu otrzymania biometanolu. Maksymalną wydajność ( $0.64 \text{ g}_{\text{metanolu}}/\text{g}_{\text{biomasy}}$ ) autorzy otrzymali w temperaturze  $1008^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.5.3. Biogaz z makroglonów

Kolejnym przykładem alternatywnego paliwa jest biogaz, który może być wykorzystywany do produkcji gazu syntezowego oraz wodoru. W skład biogazu wchodzi głównie ditlenek węgla oraz metan, ale w zależności od źródła może on zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń takich jak siarkowodór, siloksany oraz woda [126]. Zanieczyszczenia te mogą powodować korozję oraz emisję szkodliwych związków do atmosfery. Inną wadą biogazu jest małe tempo produkcji w okresie zimowym. W skali przemysłowej do produkcji biogazu wykorzystuje się oborniki i odpady komunalne [127]. Biogaz można również otrzymywać z biomasy zawierającej tłuszcze, białka, celulozę oraz hemicelulozę, z wyjątkiem biomasy drzewnej ze względu na niską szybkość beztlenowej dekompozycji [128]. Alternatywnym źródłem surowcowym do otrzymywania biogazu są glony. Biogaz z glonów (najczęściej *Macrocystis pyrifera* oraz *Durvillea Antarctica*) otrzymuje się w dwustopniowym procesie fermentacji beztlenowej. Oba gatunki wykazują dobrą wydajność gazu ok  $180 \text{ ml/g}$  suchej masy alg, przy zawartości metanu w biogazie wynoszącej ok  $60\%$  [129]. Vergara-Fernández i inni [130] badali możliwość wykorzystania *Macrocystis pyrifera* oraz *Durvillea Antarctica* w celu otrzymania biogazu. W badaniach wykorzystali mieszaninę obu gatunków wynoszącą 1:1 wagowo. Zaobserwowano, że wydajność procesu produkcji biogazu jest niższa, a zawartość metanu wyższa w porównaniu do badań Kuligowskiego i innych [129]. Mosier i inni [122] opracowali metodę sezonowego odzysku energii z alg (*Ulva*, *Gracilaria*, *Chaetomorpha*, *Valonia*) obejmującą kilka etapów:

- rozdzielanie wody zawierającej algi na frakcję suchą i moką, obejmujące filtrację, mycie, mielenie i kompresję ciśnieniową,
- przesączanie frakcji mokrej przez złożę bakterii beztlenowych, osadzone na stałej konstrukcji o dużym stężeniu tych bakterii na powierzchni złoża w ciągu 24 godzin w celu ograniczenia wielkości późniejszej komory fermentacyjnej biogazowni,
- usuwanie dwutlenku węgla z biogazu za pomocą adsorpcji-desorpcji w roztworze etanolaminy w różnych temperaturach i pod różnym ciśnieniem w celu uszlachetniania biogazu (odzysku metanu),
- kogeneracja energii elektrycznej i ciepłej,

- fermentacja beztlenowa.

## 5. Glony w przemyśle tworzyw sztucznych

Roczne zużycie tworzyw sztucznych na całym świecie wynosi około 140 milionów ton, co zużywa około 150 milionów ton paliw kopalnych. Tak duża produkcja generuje ogromne ilości odpadów, które są dużym obciążeniem dla środowiska [131]. Ze względu na zużywalność paliw kopalnych oraz zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska wielu naukowców ukierunkowuje swoje badania w stronę „zielonych” tworzyw sztucznych. Takie tworzywa muszą wykazywać najmniej jedną z cech:

- pochodzić z odnawialnych źródeł,
- wykazywać biodegradowalność/kompostowalność,
- być przyjazne dla środowiska [132].

Do najważniejszych źródeł odnawialnych wykorzystywanych w przemyśle tworzyw sztucznych zalicza się biomasę pochodzącą z drewna, roślin uprawnych oraz roślin wodnych [133]. Obecnie najczęściej przekształca się kukurydzę, soję, ziemniaki, maniok oraz inne rośliny jadalne. W związku z kontrowersyjnym wykorzystywaniem zasobów żywnościowych istnieje konieczność znalezienia zrównoważonych źródeł odnawialnych nie będących żywnością. Potencjalną biomasą mogącą znaleźć zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych jest biomasa wodna (w tym glony). Biomasa wodna charakteryzuje się szybkim i obfitym wzrostem, a wykorzystanie jej do otrzymywania biotworzyw przyczyniłoby się do zniwelowania problemu zalegania glonów na plażach. Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach, biomasa glonów zawiera duże ilości węglowodanów oraz niewielkie ilości ligniny co sprawia, że glony są doskonałym kandydatem do syntezy biotworzyw [134, 135]. Wykorzystanie glonów do otrzymywania biotworzyw może odbywać się bezpośrednio oraz pośrednio. Metody bezpośrednie obejmują mieszanie polimerów z biomasą glonów, a metody pośrednie wykorzystanie biomasy glonów w celu otrzymania komponentu do syntezy biotworzyw np. oleju z glonów. Dodatkowo biomasa glonów stanowi bezpośrednie źródło biopolimerów.

### 5.1. Bezpośrednie wykorzystanie biomasy glonów

Przykładem bezpośredniego wykorzystanie glonów jest otrzymywanie folii chitozanowo-glonowej. Idrus i inni [136] badali wpływ dodatku brunatnic na właściwości folii

chitozanowej. Przygotowanie folii chitozanowej z wodorostami polegało na zmieszaniu roztworu chitozanu z ekstraktem z wodorostów w stosunku 1:1 wagowo. Powstałą mieszaninę odlano do szalki Petriego i utrzymywano przez 10 godzin w temperaturze 55°C. Powierzchnię modyfikowanej folii i czystej folii z chitozanu obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zaobserwowano, że folia z dodatkiem wodorostów miała bardziej chropowatą i nierówną powierzchnię w porównaniu do próbki kontrolnej. Wszystkie próbki poddano próbom wytrzymałościowym, które wykazały, że folia chitozanowa wykazuje najwyższą wytrzymałość na rozciąganie oraz największe wydłużenie, w porównaniu do folii z brunatnicami. Badanie wykazało, że dodatek makroalg powoduje pogorszenie zarówno właściwości mechanicznych jak i jakości powierzchni folii. Dodatkowo stwierdzono, że folia wykonana z samych brunatnic wykazała lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do folii chitozanowo-glonowej.

Albano i inni [137] w swojej pracy otrzymali kompozyty polietylenu (HDPE) z napełniaczem - biomasą glonów (SR) o długości 7mm i średnicy 3mm. Biomase oczyszczono, wysuszono i poddano działaniu środka sprzęgającego tytanianu fosforanu (Lica 12). W pierwszym etapie odpowiednią ilość środka sprzęgającego rozcieńczono z heksanem w stosunku masowym 1:1 i stopniowo dodawano do SR znajdującej się w wyparce obrotowej. Tak przygotowany napełniacz mieszano w odpowiednich stosunkach masowych z HDPE w wylączarce jednoślیمakowej w temperaturze 160°C z prędkością ślimaka 60obr./min. Otrzymane kompozyty HDPE/SR wykazały odpowiednie dla biomateriałów stosowanych w medycynie właściwości mechaniczne, termiczne oraz termodegradacyjne. Użycie środka sprzęgającego dało zadowalające wyniki dla próbek zawierających 10 i 20% SR w kompozycie. Autorzy wykonali również badania toksykologiczne dla kompozytu zawierającego 40% SR. Wyniki tych badań nie wykazały reakcji histopatologicznych z tkankami zwierzęcymi. Zamiast tego obserwowano procesy regeneracji tkanek bez reakcji niepożądanych i stanów zapalnych, które pozwoliły stwierdzić, że otrzymany kompozyt może znaleźć zastosowanie w biomedycynie.

Jang i inni [138] otrzymali biokompozyty wykorzystując polipropylen (PP) oraz wstępnie przetworzone glony *Laminaria japonica* (BA) i *Enteromorpha* (GA). Obróbka wstępna glonów obejmowała traktowanie etanolem w temperaturze 78°C przez 3h, następnie przemywanie etanolem lub acetonem. Inne próbki były traktowane kwasem siarkowym w ilości 3% wag. w temperaturze 121°C przez 2 h. W ostatnim etapie przygotowania BA lub GA przemywano wodą destylowaną, suszono w 100°C przez 24h i zmielono. Biokompozyty

otrzymano metoda formowania tłoczego. PP równomiernie wymieszano z BA lub GA i suszono w piecu konwekcyjnym w 100°C przez 24h. Mieszaninę umieszczono w formie ze stali nierdzewnej i ogrzewano w temperaturze 165°C przez 40 min, po czym kolejne 20 min z ciśnieniem 6.84 MPa. Otrzymano kompozyty z zawartością do 50% wag. BA lub GA. Biokompozyty GA/PP wykazały wyższą stabilność termiczną i większą odporność na uderzenia niż biokompozyty BA/PP. Stwierdzono również, że biokomponenty zawierające GA traktowane kwasem siarkowym wykazują najlepsze właściwości termiczne i mechaniczne.

Istnieją również komponenty dostępne handlowo, otrzymane z wykorzystaniem biomasy glonów. Firma SOLAPLAST zajmuje się otrzymywaniem różnych mieszanin polimerowych z glonami, stosując technologię wytłaczania. Otrzymane w ten sposób granulaty wykorzystywane są do formowania wtryskowego, wytłaczania arkuszy oraz do otrzymywania folii. Poniżej zamieszczono kilka przykładowych produktów firmy SOLAPLAST [139].

**Tab. 7.** Produkty firmy SOLAPLAST otrzymane z wykorzystaniem glonów.

Rodzaj granulatu	Zdjęcie	Zastosowanie
<p><i>homopolimer polipropylenu</i> z dodatkiem 45% wag. glonów</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• ogrodnictwo/rolnictwo</li> <li>• opakowania</li> <li>• budownictwo i przemysł</li> </ul>

*kopolimer polipropylenu z dodatkiem 45% wag. glonów*



- ogrodnictwo/rolnictwo
- opakowania
- budownictwo i przemysł

*kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA) z dodatkiem 55% wag. glonów*



- podeszwy butów
- elektronika
- podłogi
- opakowania

*poli(kwas mlekowy) z dodatkiem 50% wag. glonów*



- ogrodnictwo/rolnictwo
- opakowania jednorazowe
- budownictwo i przemysł

## 5.2. Pośrednie wykorzystanie biomasy glonów

W literaturze szeroko opisane jest otrzymywanie materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem alginianu [140-142]. Interesujące badania prowadził Chen i inni [143]. Otrzymali oni ognioodporne pianki poliuretanowe zawierające alginianowo-montmorylonitową powłokę (AM) w postaci aerożelu. Pianki poliuretanowe otrzymali metodą jednoetapową z dwukomponentowego układu przy 10% nadmiarze grup NCO w stosunku do grup OH. W kolejnym etapie na piankę poliuretanową wylewano zawiesinę alginianu i montmorylonitu, którą przygotowano wcześniej poprzez zmieszanie alginianu sodu i montmorylonitu sodu w wodzie dejonizowanej. Następnie pianka poliuretanowa wraz z powłoką AM o grubości 0.2-1.5 mm była mrożona w łaźni z etanolem/ciekłym azotem (ok - 114°C), a później suszona w liofilizatorze pod ciśnieniem 5 Pa. Otrzymana powłoka AM charakteryzowała się mniejszymi średnicami porów w porównaniu do pianek poliuretanowych. Powłoka wykazywała również silne oddziaływanie z poliuretanem, ponieważ podczas procesu liofilizacji zawiesina AM dostała się do struktury pianki. Testy palnościowe wykazały, że pianki z powłokami AM charakteryzowały się wyższymi wartościami LOI i TTI w porównaniu do pianek bez powłok. Całkowite ciepło spalania pianki zawierającej 1.5 mm powłokę AM o składzie 5g alginianu oraz 10g montmorylonitu było mniejsze niż dla pozostałych kompozycji co świadczy o zmniejszeniu palności.

Kwon i inni [144] zastosowali alginian sodu (Na-Alg) jako polioli do syntezy elastycznej pianki poliuretanowej, w celu uzyskania elastyczności i hydrofilowości. W pierwszym etapie autorzy mieszały ze sobą odpowiednie ilości poli(tlenku etylenu), gliceryny, butanodiolu oraz alginianu sodu w temperaturze 85°C przez 1h. Następnie do mieszaniny dodano DBTDL oraz wodę. Po wymieszaniu wszystkich składników dodano alifatyczny diizocyjanian HDI i mieszało do konsystencji kremowej. Autorzy stwierdzili, że obecność grup hydroksylowych w alginianie sodu daje możliwość przereagowania z izocyjanianem co potwierdzili na widmie FTIR.

Innym pomysłem na wykorzystanie biomasy alg jest otrzymywanie z nich biopolioli do syntezy pianek poliuretanowych. Olej z alg charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do właściwości olejów roślinnych, które od wielu lat są substratem do syntezy biopolioli. W literaturze znaleźć można doniesienia na temat wykorzystania oleju z alg do syntezy biopolioli, które służą następnie do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Pawar i inni [145] opisali syntezę biopoliolu na bazie oleju z alg z gatunku *Chlorella*. Synteza polegała na reakcji oksydacji przy użyciu nadtlenu wodoru i kwasu octowego, a następnie na otwarciu

pierścienia oksiranowego przy zastosowaniu kwasu mlekowego lub glikolu etylenowego. Z zsyntetyzowanych biopolioli otrzymano sztywne pianki PUR, których właściwości były zbliżone do właściwości pianek na bazie polioli pochodzenia petrochemicznego.

Kim inni [146] zaproponowali metodę otrzymywania biopolioli oraz pianek poliuretanowych. Przeprowadzili oni solwotermalne upłynnianie mikroorganizmów w glikolu polietylenowym i glicerynie, w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. Autorzy zwrócili uwagę na fakt, że algi są obiecującym surowcem do upłynniania ze względu na to, że, w odróżnieniu od większości rodzajów biomasy, nie zawierają ligniny, która sprawia trudności w upłynnianiu. Ponadto mikroalgi zawierają stosunkowo wysoką ilość wolnych kwasów tłuszczowych, które łatwo ulegają konwersji w monoglicerydy – monomery, które mogą być stosowane do syntezy poliuretanów. W artykule przedstawiono wpływ poszczególnych parametrów syntezy, tzn. stosunku glikolu polietylenowego do gliceryny, temperatury i czasu reakcji, a także ilości biomasy i katalizatora, na właściwości otrzymanego produktu. Za optymalne warunki reakcji uznano: stosunek PEG/gliceryny = 6/4, temperaturę reakcji 190°C, czas reakcji 60 min, ilość katalizatora 5% wag. i ilość biomasy 20%. Przy ustalonych optymalnych warunkach otrzymano biopoliol o liczbie hydroksylowej wynoszącej 650 mg KOH/g, liczbie kwasowej 9 mg KOH/g, przy czym konwersja biomasy osiągnęła wartość 88,5%.

Interesujące rozwiązanie zaproponowali Mayfield oraz Ruddick [147, 148] otrzymując pierwszą na świecie deskę surfingową z poliuretanu wykorzystującego olej z alg (Rys. 14). Autorzy modyfikując olej z alg otrzymali reaktywne poliole, które zastosowali do syntezy spienionych poliuretanów. Przy współpracy z firmą Arcitic Foam utworzyli prototyp rdzenia deski surfingowej. Pierwsze recenzje uznały, że nowoczesne deski odznaczają się wysoką jakością, a także nieco wyższą elastycznością, w porównaniu do klasycznych desek.



Rys. 14. Deski surfingowe otrzymane z wykorzystaniem modyfikowanego oleju z alg [159].

### 5.3. Biopolimery otrzymywane z glonów

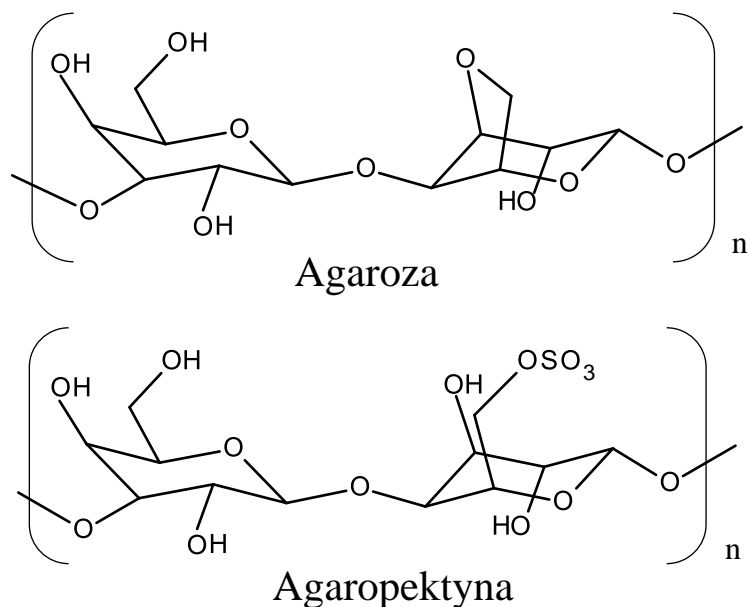
Biopolimery otrzymywane z biomasy glonów o znaczeniu komercyjnym dzielą się na trzy główne grupy, do których należą agar i karageny pochodzące z krasnorostów oraz alginiany pozyskiwane z brunatnic. Wszystkie wymienione biopolimery stosowane są w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz biotechnologicznym, głównie jako stabilizatory, środki zwiększające lepkość, żelujące oraz emulgujące [150, 151].

#### 5.3.1. Agar

Głównymi składnikami agaru są polisacharydy: agarozą oraz agaropektyną [152]. Agarozą stanowi frakcję żelującą złożoną z jednostek 3,6-anhydro-L-galaktozy i D-galaktozy, a agaropektyna frakcję nieżelującą zawierającą grupy siarczanowe, kwas D-glukuronowy



i kwas pirogronowy w różnych proporcjach (Rys. 15). Stosunek zawartości obu polisacharydów w agarze zależy od rodzaju glonów, ale agarozę przeważnie stanowi większość jego masy. Najwięcej agaru zawierają glony z rodziny *Gelidiaceae* oraz *Gracilariaceae* [153].



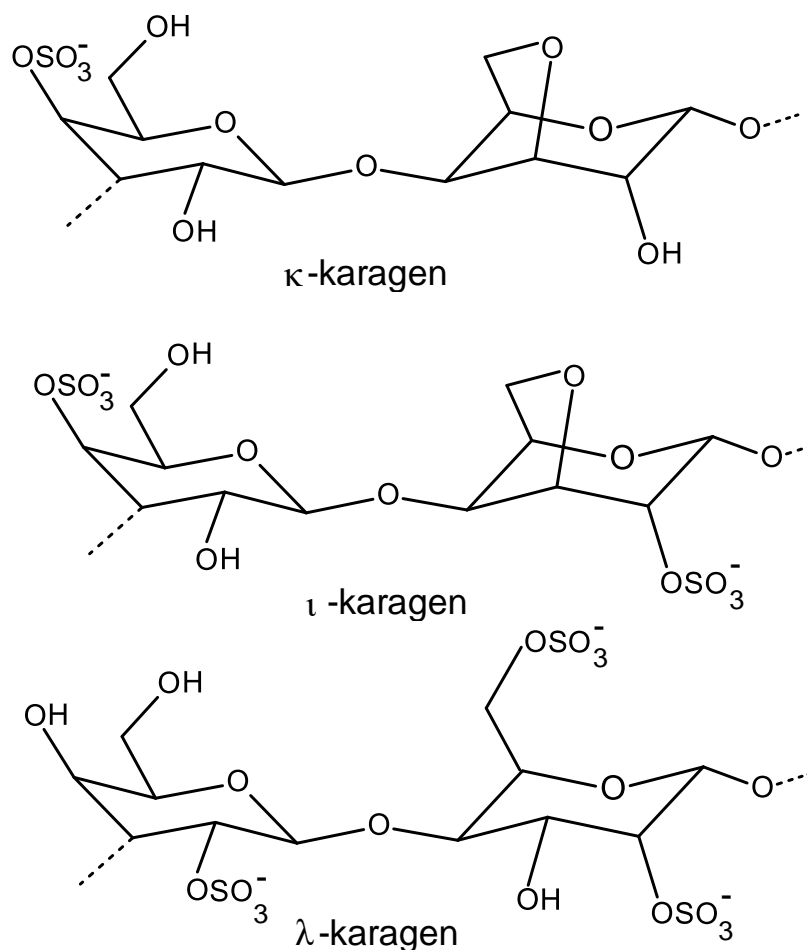
**Rys. 15.** Wzory strukturalne agarozy oraz agarosektyny.

Trivedi i inni [154] przedstawili metodę ekstrakcji agarozy z mikroglonów *Gracilaria dura*. Proces ekstrakcji przeprowadzili wykorzystując ciecze jonowe (ILs): octan 1-etylo-3-metuloimidazolu [Emim][OAc], acetylocholinę [Ch][OAc] oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazolowy [Emim][OAc]. Wysuszone i sproszkowane mikroglony mieszano z ILs w temperaturze 80/100°C przez 2 godziny lub poddawano działaniu mikrofal (pulsacja 3s) przez 2 min a później ogrzewano j/w. Następnie w celu zmniejszenia lepkości do mieszaniny dodawano 10% wag. wody, dalej homogenizowano i przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Arganozę strącono z roztworu za pomocą metanolu, następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem i określono wydajność reakcji na podstawie otrzymanej masy. Po procesie ekstrakcji ILs odzyskano z roztworu metanol-woda przy użyciu wyparki i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. W omawianej pracy sprawdzano skuteczność odzyskanych ILs wykonując cztery cykle ekstrakcji. Stwierdzono, że najbardziej skuteczną cieczą stosowaną do ekstrakcji arganozy jest [Emim][OAc]. Zaobserwowano również, że wydajność ekstrakcji wzrosła wraz z wyższą temperaturą procesu oraz przy zastosowaniu wstępnego ogrzewania mikrofalowego. Wydajność, którą osiągnęli wynosiła 35% wag.

arganozy i była większa niż w przypadku innych prezentowanych w literaturze ekstrakcji wykonywanych konwencjonalnymi metodami.

### 5.3.2. Karagen

Karagen jest polisacharydem występującym w ścianie komórkowej krasnorostów. Składa się podobnie jak agar z powtarzających się jednostek D-galaktazy i 3,6-anhydrogalaktazy. Od agaru i alginianu różni się tym, że jest silnym, anionowym polimerem ze względu na grupy siarczanowe [155]. Istnieje wiele izomerów kargenu w zależności od liczby i pozycji grup siarczanowych przyłączonych do galaktazy. Istotne dla przemysłu są izomery  $\lambda$ -karagen,  $\iota$ -karagen oraz  $\kappa$ -karagen [156]. Najważniejsze izomery karagenu zostały przedstawione na Rys. 16. Karagen otrzymuje się głównie z gatunków *Chonurus crispus* oraz *Gigartina stellate* [157].

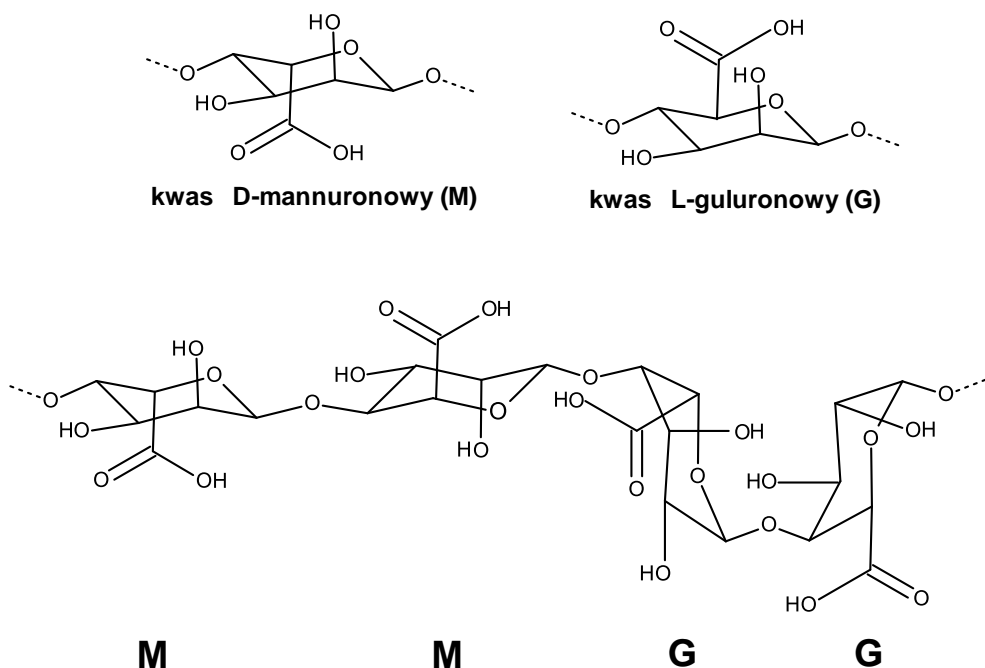


**Rys. 16.** Najważniejsze izomery karagenu.

Niektóre izomery karagenu nie występują jednocześnie w tym samym glonie, dlatego istnieje wiele metod ekstrakcji. Freile-Pelegrin i Robledo [158] badali w różnych porach roku skład biochemiczny oraz zawartość karagenu w glonach *Eucheuma isiforme*. W przedstawionej pracy opisali sposób ekstrakcji karagenu. Przed procesem ekstrakcji biomasa glonów została umyta wodą, osuszona w piecu oraz zmielona. Tak przygotowane glony zanurzono na 12 h w 1% roztworze KOH. Następnie przeprowadzono ekstrakcję alkaliczną w temperaturze 85°C przez 3 h. W kolejnym etapie powstały ekstrakt zmieszano z ziemią okrzemkową, przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem a przesącz zobojętniono do pH 8.9 przy użyciu 5M HCl. Do strącenia karagenu wykorzystano 2% roztwór woda/acetone bromku heksadecylo-trimetyloamoni (BHDTMA). Następnie otrzymany karagen przemyto 95% etanolem w celu usunięcia pozostałości roztworu BHDTMA oraz suszono przez 24 h w temperaturze 60°C.

### 5.3.2. Alginian

Terminem „alginiany” określa się kwasy alginowe, czyli polimery złożone z kwasu D-mannuronowego i kwasu L-guluronowego, oraz ich sole. Struktura alginianów ma charakter blokowy i może występować w postaci elastycznych bloków M (sekwencji kwasów poli mannuronowych), sztywnych bloków G (sekwencji kwasów poliguluronowego) bądź losowych bloków MG [159] (Rys. 17).



Rys. 17. Wzory strukturalne kwasu D-mannuronowego, L-guluronowego oraz blokowej struktury alginianu.

Alginiany jak donosi literatura znajdują się we wszystkich brunatnicach [160]. Pierwszy etap ekstrakcji polega na przekształceniu alginianu w sole wapnia, potasu lub sodu. Najczęściej stosuje się wymianę jonową [161]. Latifi i inni [162] w swojej pracy przedstawili różne metody ekstrakcji alginianów z brunatnicy *Sargassum* sp. Sześć metod ekstrakcji podzielili na dwie grupy: ekstrakcje kwasowe i nie kwasowe. W pierwszej grupie ekstrahowali alginian przy użyciu HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a w drugiej przy użyciu CaCl<sub>2</sub>. Pierwszy etap w przypadku każdej metody polegał na umyciu i wysuszeniu brunatnic, a następnie na reakcji z formaldehydem w celu związania związków fenolowych. W dalszym etapie w przypadku ekstrakcji kwasowej próbki przemyto wodą dejonizowaną i dodano 1% roztwór H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (lub 0.1 N roztwór HCl). Czas reakcji z kwasami wynosił 24h. Następnie do brunatnic dodano 1N roztwór Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 11) i całość pozostawiono na 48h. W innych metodach kwasowych w ostatnim etapie do brunatnic dodawano 1M roztwór Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz 0.5g EDTA i strącano alginian sodu przy użyciu etanolu. Osad oddzielano przy użyciu wirówki i suszono w 60°C. Ekstrakcja nie kwasowa polegała na dodaniu do brunatnic 2% roztworu CaCl<sub>2</sub>, następnie reakcji z formaldehydem, przemyciu wodą i reakcji z 3% roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> przez 48h. W innych metodach nie kwasowych tak samo jak w przypadku metod kwasowych w ostatnim etapie dodawano 1M roztwór Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz 0.5g EDTA, strącano etanolem i odwirowywano. Autorzy stwierdzili, że dodanie do procesu ekstrakcji EDTA zwiększa wydajność otrzymywania alginianu sodu nawet o 30%. Dodatkowo zaobserwowali, że metody kwasowe generują alginiany o mniejszej masie cząsteczkowej, w porównaniu do metod nie kwasowych.

## 6. Podsumowanie

Obecny stan wiedzy przedstawiony powyżej w oparciu o doniesienia literaturowe pozwala stwierdzić, że poszukiwanie alternatywnych rozwiązań w przemyśle poliuretanowym jest działaniem słusznym i potrzebnym. Wykorzystywanie surowców ze źródeł odnawialnych przyczynia się do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych oraz poszerzenia możliwości aplikacyjnych gotowych wyrobów. Dodatkowo obowiązujące regulacje prawne, np. pakiet klimatyczny 3x20, wymusza na podmiotach gospodarczych poszukiwanie nowych rozwiązań wykorzystujących surowce pochodzenia naturalnego. Spośród wielu możliwości szczególnie atrakcyjne ze względów ekologicznych oraz ekonomicznych jest otrzymywanie biopolioli przeznaczonych do produkcji poliuretanów. Dotychczasowe doniesienia literaturowe wskazują, że najczęściej do otrzymywania biopolioli wykorzystuje się oleje roślinne oraz

odpadową glicerynę. Stosowanie olejów roślinnych w przemyśle polimerowym stwarza wiele kontrowersji ze względu na konkurencyjność dla przemysłu spożywczego. Może to przyczynić się do wzrostu cen produktów spożywczych a przy większej produkcji skutkować brakiem odpowiedniej ilości surowca potrzebnego do zaspokojenia potrzeb obu sektorów gospodarczych. Surowcem odnawialnym mającym duży potencjał aplikacyjny jest np. biomasa wodna. Dotychczasowe doniesienia literaturowe koncentrują się na opisie składu chemicznego glonów oraz możliwości ich zastosowania głównie w przemyśle farmaceutycznym i medycynie. Glony ze względu na dużą zawartość polisacharydów (zawierających grupy hydroksylowe) mogą stanowić potencjalne źródło wykorzystywane do otrzymywania biopolioli. W literaturze takie wykorzystanie glonów jest słabo opisane, a badania koncentrują się głównie na ekstrakcji oleju z mikroglonów, jego modyfikacji i zastosowania do produkcji poliuretanów. Biomasa wodną stanowią również rośliny kwiatowe, które nie są wykorzystywane w przemyśle poliuretanów, mimo, że w swojej strukturze zawierają atrakcyjne związki np. celulozę.

Jak wskazano powyżej, w literaturze jest niewiele doniesień dotyczących wykorzystania biomasy ze środowiska wodnego w produkcji poliuretanów, dlatego zaplanowano i wykonano prace, które dostarczyły nowych informacji dotyczących wpływu parametrów procesu upłynnienia, takich jak czas, temperatura oraz rodzaj stosowanego rozpuszczalnika, na właściwości użytkowe biopolioli.

## II. Część eksperymentalna

### A. Otrzymywanie biopolioli w procesie upłynnienia biomasy wodnej oraz ich charakterystyka

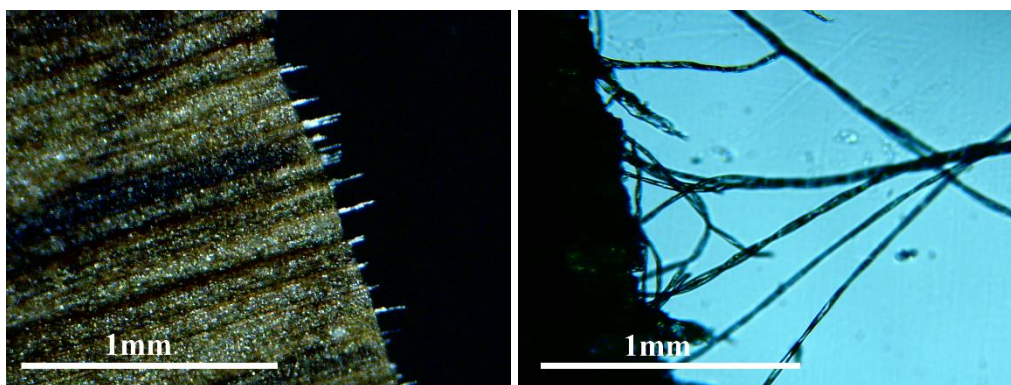
#### 7. Surowce oraz metodyka badawcza

##### 7.1. Surowce użyte w procesie upłynnienia

Do syntezy biopolioli wykorzystano biomasę wodną, w której skład wchodziło: 10% wag. makroglonów gatunku *Enteromorpha* oraz 90% trawy morskiej (*Zostera marina*), pochodzącej z Morza Bałtyckiego (data zbioru: czerwiec 2017). Charakterystyka wykorzystanej biomasy pochodzenia morskiego została przedstawiona w Tab. 8. Na Rys. 18 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe *Zostery mariny*, na którym widoczne są włókna celulozowe. Jako rozpuszczalnik procesu upłynnienia zastosowano oczyszczoną glicerynę odpadową, zawierającą 99% gliceryny ( $L_{OH} = 1104$  mg KOH/g, zaw.  $H_2O < 0.5\%$ ) pochodzącą z firmy Bio-Chem Sp. Z o.o. oraz poli(tlenek etylenu) (PEG400) ( $L_{OH} = 314$  mg KOH/g, zaw.  $H_2O < 0.3\%$ ) z firmy POCH S.A. Charakterystyka użytych rozpuszczalników została przedstawiona w Tab. 9. Podczas syntezy wykorzystano również kwas siarkowy (VI) jako katalizator oraz wodorotlenek sodu do zobojętnienia biopolioli, oba odczynniki pochodzące z POCH S.A.

**Tab. 8.** Skład chemiczny biomasy ze środowiska wodnego wykorzystanej do otrzymania biopolioli.

Rodzaj biomasy	Skład chemiczny	%wag. suchej masy	Literatura
<i>Enteromorpha</i>	polisacharydy	< 75	[163]
	siarczany	< 20	
	proteiny	< 12	
<i>Zostera marina</i>	węglowodany	< 15	[164]
	proteiny	< 15	
	popiół	< 40	
	włókna	< 60	
	Skład włókien:		[165]
	celuloza	57	
	hemiceluloza	28	
pektyny	10		
	lignina	5	

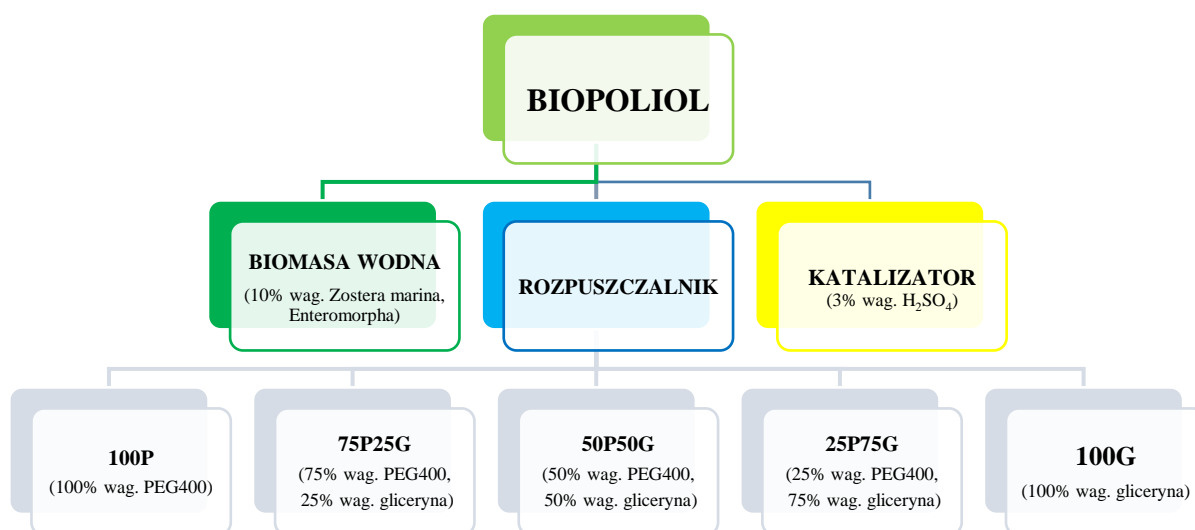


Rys. 18. Zdjęcie mikroskopowe *Zostera marina* wykonane przy użyciu 4x powiększenia.

## 7.2. Synteza biopolioli

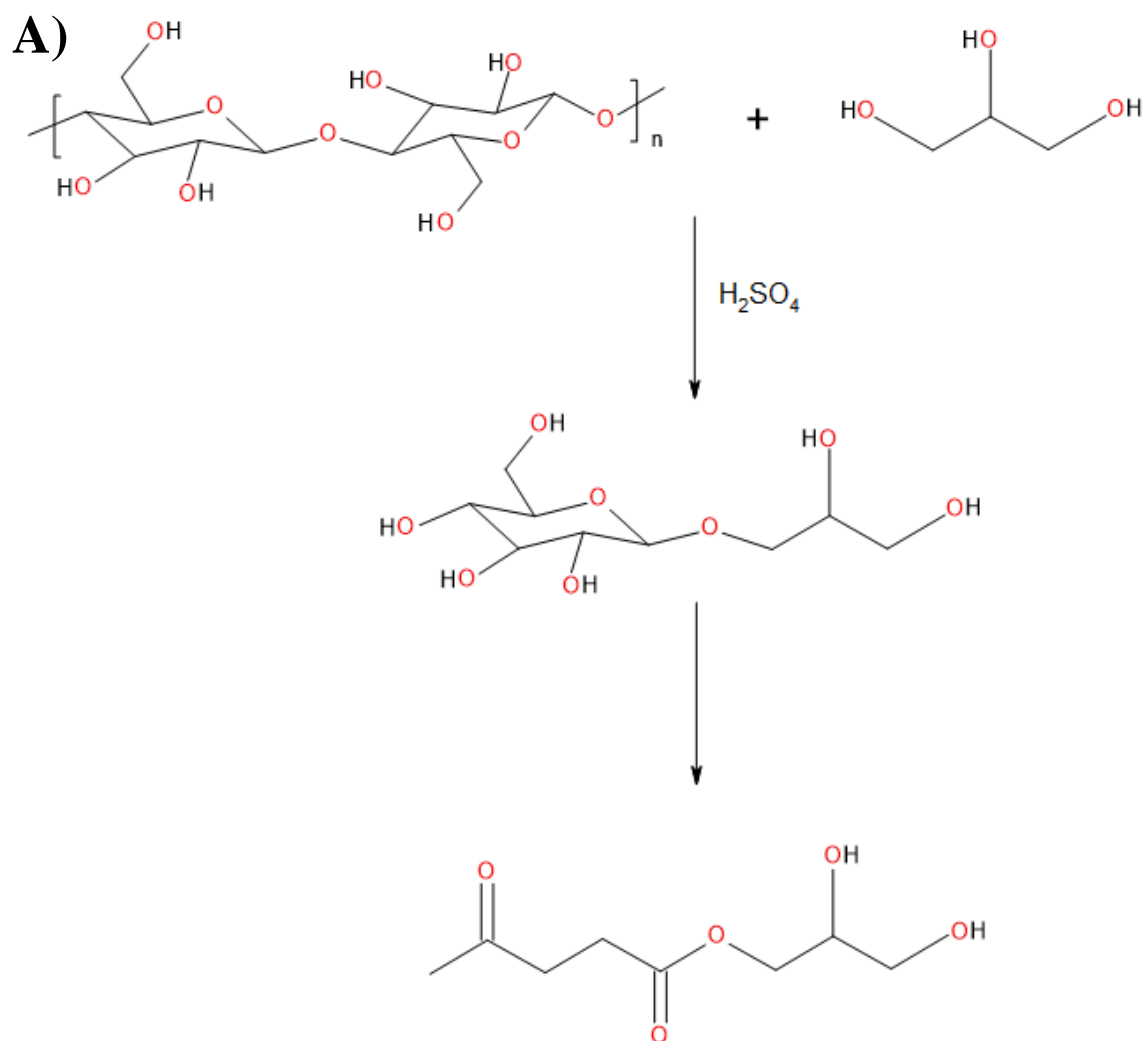
Biopolioli otrzymano w procesie upłynniania biomasy pochodzenia morskiego z wykorzystaniem gliceryny odpadowej oraz poli(tlenku etylenu) jako rozpuszczalnika, zgodnie ze zgłoszeniem patentowym opracowanym w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, autorstwa Łukasza Piszczyka, Pauliny Kosmeli, Aleksandra Hejny oraz Józefa Haponiuka [166]. Przed syntezą biomasę wodną oczyszczono, wysuszone, zmielono i dodatkowo suszono przez 24h w temperaturze 100°C. Rozpuszczalniki osuszono wykorzystując sita molekularne typu 4A z firmy POCH S.A.

Synteza biopolioli polegała na reakcji solwolizy, czyli reakcji między rozpuszczalnikiem zawierającym grupy hydroksylowe, a biomasą. Reakcję prowadzono w szklanym reaktorze wyposażonym w mieszadło mechaniczne. W reaktorze umieszczono odpowiedni rozpuszczalnik oraz biomasę wodną w stosunku 10/1. Składy biopolioli zostały przedstawione schematycznie na Rys. 19.

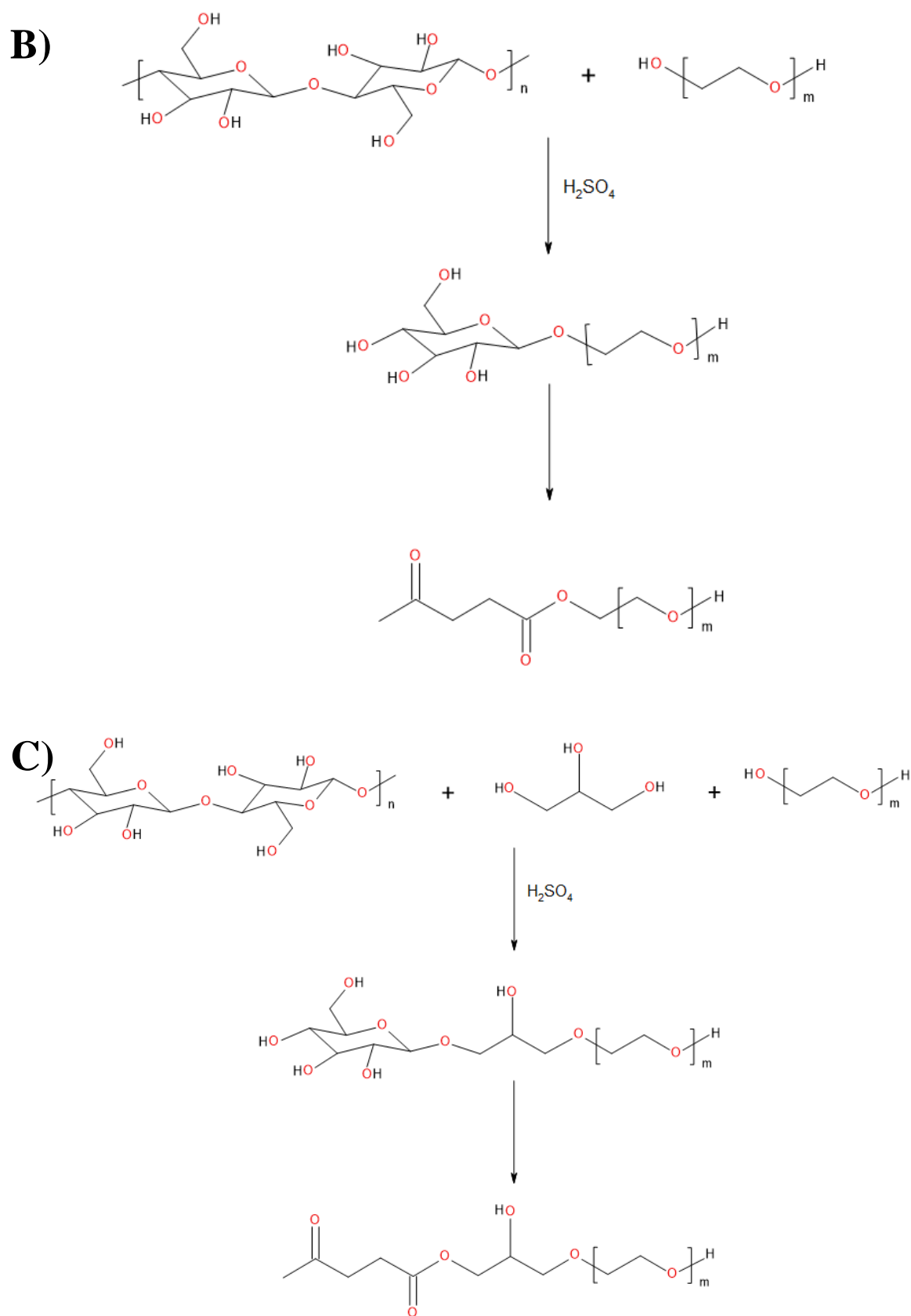


Rys. 19. Składy otrzymanych w pracy biopolioli.

Całość mieszano i podgrzewano do temperatury 50°C, po czym dodano 3% wag katalizatora. Następnie ogrzewano do zadanej temperatury, czyli 120, 150 lub 180°C. Rodzaj katalizatora oraz zakres temperatur wybrano na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych badań wstępnych [167]. W pracy badano wpływ temperatury, rodzaju rozpuszczalnika oraz czasu reakcji na właściwości otrzymanych biopolioli. Podczas upłyniania pobierano co godzinę próbkę w celu analizy jej właściwości oraz określenia postępu reakcji. Po osiągnięciu zadanej temperatury pobrano pierwszą próbkę, a kolejne co 1 godzinę do upływu 6 godzin. Następnie całość schłodzono i zmierzono pH. Wszystkie otrzymane biopoliole charakteryzowały się pH ~ 1.5. W celu ich zobojętnienia dodano odpowiednią ilość NaOH i podgrzewano do 110°C pod zmniejszonym ciśnieniem w celu odprowadzenia lotnych produktów małowcząsteczkowych, głównie wody. Na Rys. 20 przedstawiono proponowany przebieg reakcji w zależności od stosowanych rozpuszczalników.







**Rys. 20.** Proponowany przebieg reakcji głównej zachodzącej w wyniku upłynniania biomasy ze środowiska morskiego:  
 A) gliceryną odpadową, B) PEG400, C) mieszaniną gliceryna/PEG400.

### 7.3. Metodyka badań

#### Liczba hydroksylowa

Liczbę hydroksylową otrzymanych rozpuszczalników oraz biopolioli wyznaczono zgodnie z normą PN-93/C- 89052/03. Próbkę o masie 0,5 g umieszczono w kolbie stożkowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> wraz z mieszaniną acetylującą. Następnie podgrzewano próbkę przez 30 minut i dodawano 1 ml pirydyny oraz 50 ml wody destylowanej. Tak przygotowaną mieszaninę miareczkowano 0,5 M roztworem KOH w obecności fenoloftaleiny, aż do zabarwienia roztworu na kolor malinowy. Wartości liczb hydroksylowych otrzymanych polioli wyznaczono zgodnie z równaniem (1):

$$L_H = \frac{56,1 \cdot C_{KOH} \cdot (V_{KOH2} - V_{KOH1})}{m_p} \quad (1)$$

gdzie:

$C_{KOH}$  - stężenie roztworu wodorotlenku potasu [M],

$V_{KOH1}$ ,  $V_{KOH2}$  - objętość roztworu KOH zużytego do zmiareczkowania próbki oraz ślepej próby [ml],

$m_p$  - masa próbki [g].

#### Konwersja biomasy

Konwersję biomasy oznaczano w następujący sposób: próbkę biopoliolu o masie 1g rozcieńczono dwudziestokrotnie w etanolu i mieszano mieszadłem magnetycznym przez 4 godziny. Po upływie tego czasu osad odfiltrowano pod próżnią i przemyto etanolem. Próbkę suszono w temperaturze 105°C do uzyskania stałej wagi. Stopień konwersji obliczono zgodnie z równaniem (2):

$$K_B = 100 \cdot \frac{\left(\frac{m_1 - m_2}{m_3}\right) \cdot m_4 \cdot 100}{m_5} \quad (2)$$

gdzie:

$K_B$  - stopień konwersji biomasy [%],

$m_1$  – masa sączka z biomasą [g],

$m_2$  - masa sączka [g],

$m_3$  - masa próbki użytej do badania [g],  
 $m_4$  - masa całego uzyskanego biopoliolu [g],  
 $m_5$  - masa biomasy użytej do upłynnienia [g].

### **Właściwości reologiczne**

Właściwości reologiczne otrzymanych materiałów zbadano z wykorzystaniem reometru typu R/S-CPS+ (Brookfield). Otrzymane wyniki analizowano z wykorzystaniem oprogramowania Rheo3000.

### **Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)**

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700, firmy ThermoElectron Corporation (USA), z przystawką Gold-State II. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym w zakresie liczb falowych 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , z rozdzielczością 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **pH i zawartość wody**

Wartość pH zbadano używając pH-metru VOLTCRAFT pH-100 ATC, w temperaturze 25°C. Zawartość wody badanych materiałów wyznaczono metodą Karla Fischera zgodnie z normą PN-C-04086.

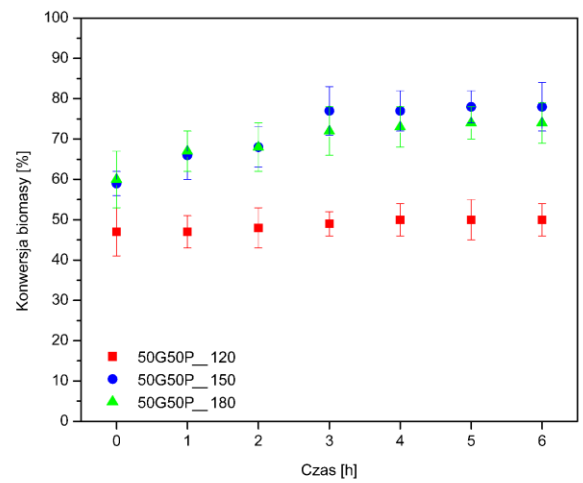
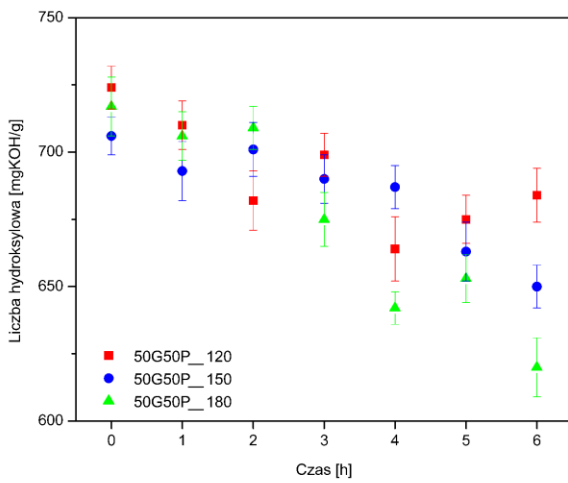
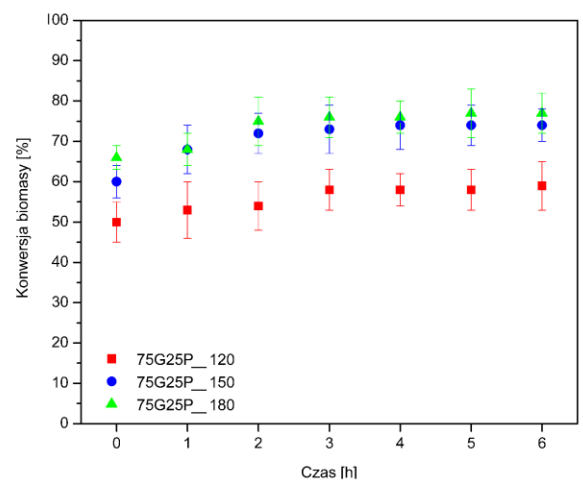
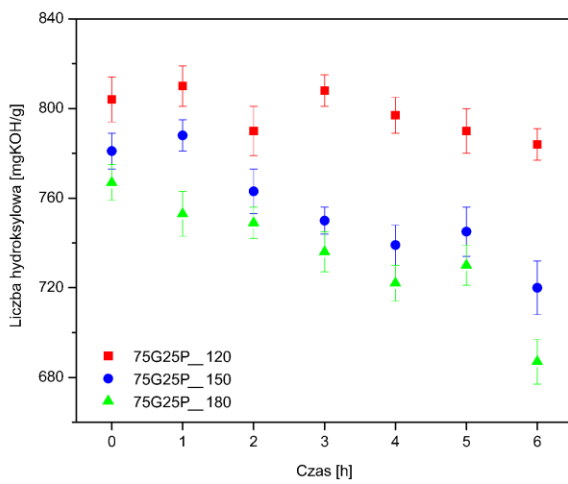
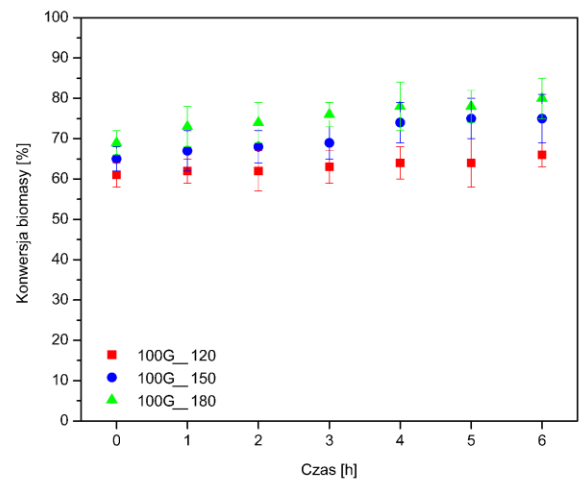
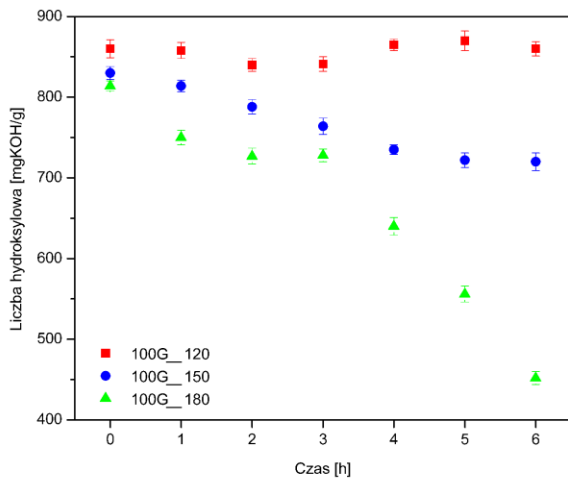
## **8. Wyniki badań oraz dyskusja**

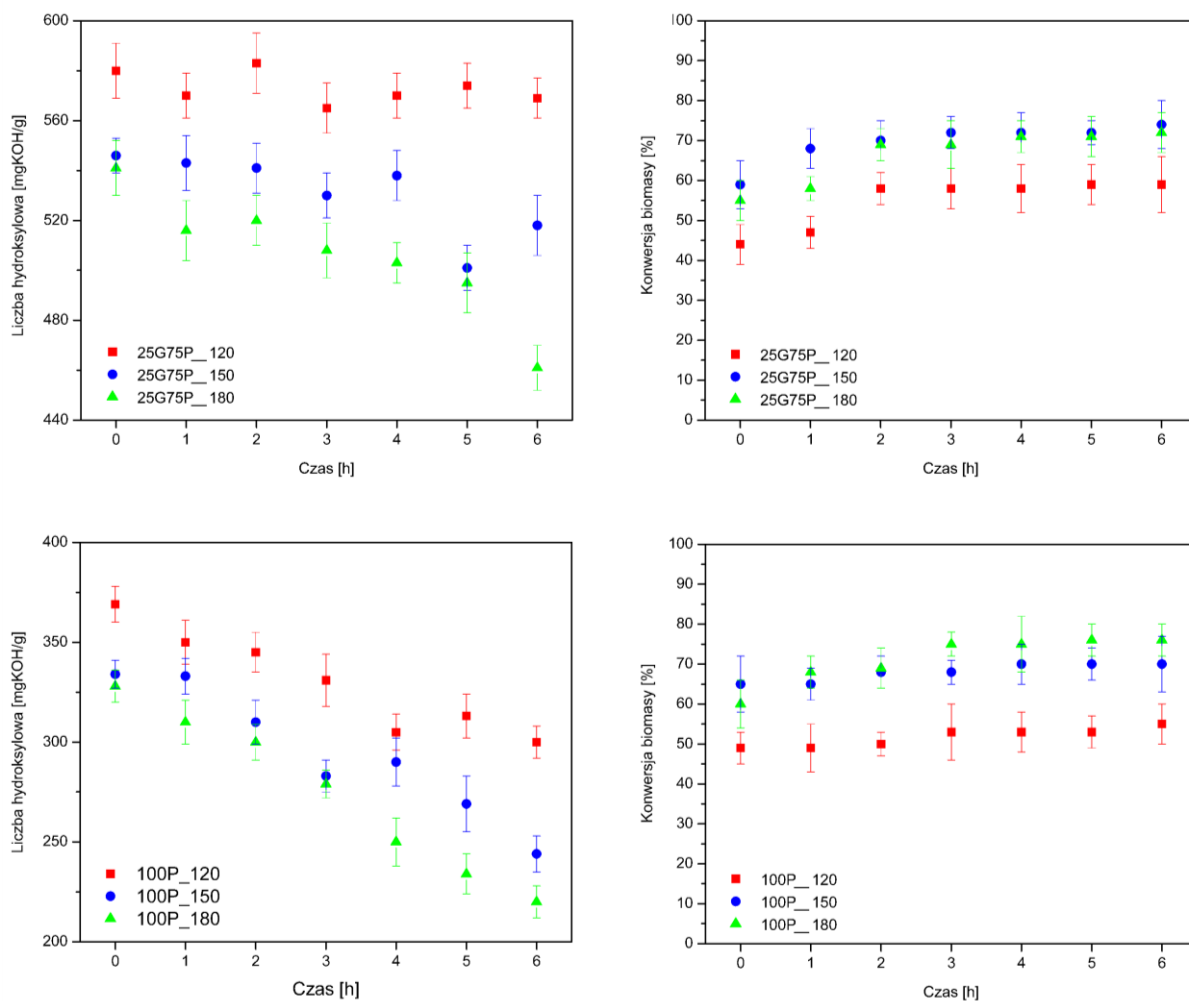
### **8.1. Liczba hydroksylowa i konwersja biomasy**

#### **8.1.1. Wpływ czasu reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy.**

Na Rys. 21 przedstawiono zmiany liczby hydroksylowej oraz stopnia konwersji biomasy w czasie prowadzenia reakcji upłynnienia dla różnych rozpuszczalników. Wraz ze wzrostem czasu reakcji obserwuje się spadek liczby hydroksylowej oraz wzrost stopnia konwersji

biomasy we wszystkich przypadkach. Dalsze wydłużanie czasu reakcji nie powodowało znaczących zmian tych właściwości. Jednoczesny spadek liczby hydroksylowej i wzrost konwersji biomasy świadczy o większym stopniu przereagowania [168]. Podczas procesu upłynniania możliwe jest zachodzenie reakcji hydrolizy oraz alkoholizy [169]. Stosowanie nadmiaru rozpuszczalnika, który kondensuje, może prowadzić do powstania polimeru (np. poligliceryny z gliceryny) oraz wody [170]. Woda pochodząca z hydrolizy może rozbić długi łańcuch cząsteczek biomasy, generując wolne grupy hydroksylowe, które odpowiedzialne są za chwilowe zwiększenie liczby hydroksylowej. Zmniejszenie liczby hydroksylowej wraz z postępem reakcji spowodowane jest prawdopodobnie większym utlenieniem oraz odwodnieniem gliceryny lub depolimeryzacją komponentów biomasy [168]. Proces upłynniania prowadzony w temperaturze 180°C spowodował w przypadku każdej próbki wyraźny spadek wartości liczby hydroksylowej w czasie trwania procesu. Biopolirole otrzymane w tej temperaturze (dla próbek zawierających do 75% gliceryny) miały dużą lepkość, co niekorzystnie wpływa na ich właściwości przetwórcze. Proces upłynniania prowadzony w temperaturze 120°C skutkował minimalnym zajęciem reakcji upłynniania, co wywnioskować można z niezmienną wartością liczby hydroksylowej podczas trwania procesu, a także z niejednorodnej postaci otrzymanego produktu. Upłynnianie biomasy w temperaturze 150°C w przypadku wszystkich próbek charakteryzowało się stopniowym spadkiem liczby hydroksylowej w czasie, a otrzymany produkt miał jednorodną postać. Oznaczenie wydajności konwersji biomasy wskazało na jej zależność zarówno od temperatury procesu jak i czasu trwania reakcji. Konwersja biomasy zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania reakcji. Konwersja biomasy dla próbek zawierających tylko glicerynę (dla wszystkich temperatur) wzrasta stopniowo w czasie 6 godzin. Większa ilość poli(glikolu etylenowego) powoduje stabilizację wartości konwersji biomasy po czasie ok 3 godzin. Sugeruje to, że wprowadzenie drugiego rozpuszczalnika powodować może skrócenie czasu reakcji upłynniania, co opisano też w innej pracy [171]. Ciekawe wyniki otrzymano dla próbki 100G, ponieważ zauważyć można, że dla temperatury 180°C liczba hydroksylowa znacząco maleje, a konwersja biomasy nie wzrasta gwałtownie. Świadczy to o zajściu reakcji kondensacji gliceryny, a nie tylko reakcji upłynniania biomasy.

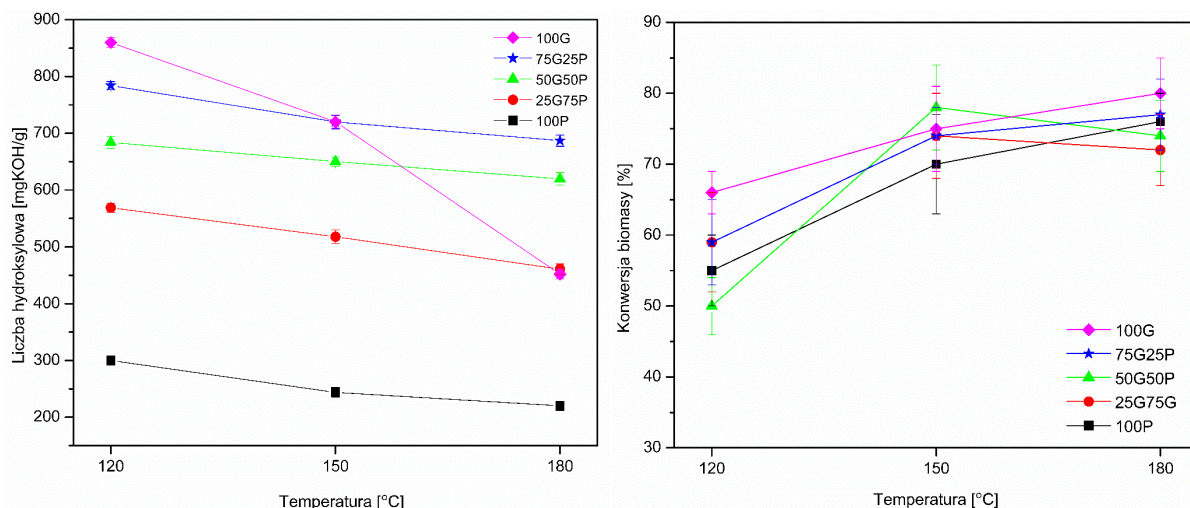




**Rys. 21.** Wpływ czasu oraz temperatury reakcji upłynnienia na zmianę liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy w zależności od stosowanych rozpuszczalników.

### 8.1.2. Wpływ temperatury reakcji na liczbę hydroksylową oraz konwersję biomasy

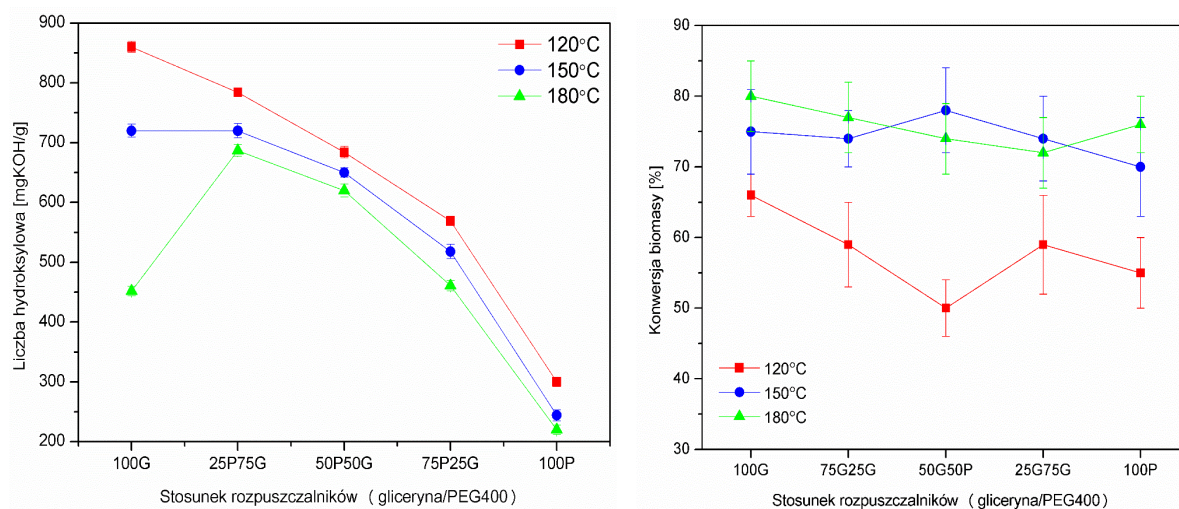
Na Rys. 22 przedstawiono zmiany liczby hydroksylowej oraz stopnia konwersji biomasy w różnych temperaturach prowadzenia procesu dla czasu 6 godzin.



**Rys. 22.** Zmiany liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy po 6h prowadzenia procesu upłynnienia w zależności od temperatury reakcji upłynnienia.

Wraz ze wzrostem temperatury reakcji wartość końcowej liczby hydroksylowej maleje. Jak wspomniano wyżej, podczas procesu upłynnienia w wyższych temperaturach dominuje reakcja kondensacji rozpuszczalnika. Widoczne jest to szczególnie dla próbki zawierającej 100% wag. gliceryny. Konwersja biomasy rośnie wraz ze zwiększeniem temperatury reakcji (dla próbek 100P, 25P75G oraz 100G). Znaczący wzrost obserwuje się w temperaturze 150°C. Dla temperatury 180°C wzrost tego parametru jest mniejszy. Dodatkowo zauważyć można, że konwersja biomasy maleje wraz ze zwiększającą się ilością PEG400 w mieszaninie rozpuszczalników oprócz próbki 50G50P\_150. Dla próbek 75P25G oraz 50P50G obserwuje się wzrost konwersji do 74 oraz 78% w temperaturze 150°C, później spadek tego parametru do 72 oraz 74% w temperaturze 180°C. To może jednak sugerować, że najbardziej korzystną temperaturą reakcji dla tych mieszanin rozpuszczalników jest temperatura 150°C.

### 8.1.3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na liczbę hydroksylową i konwersję biomasy



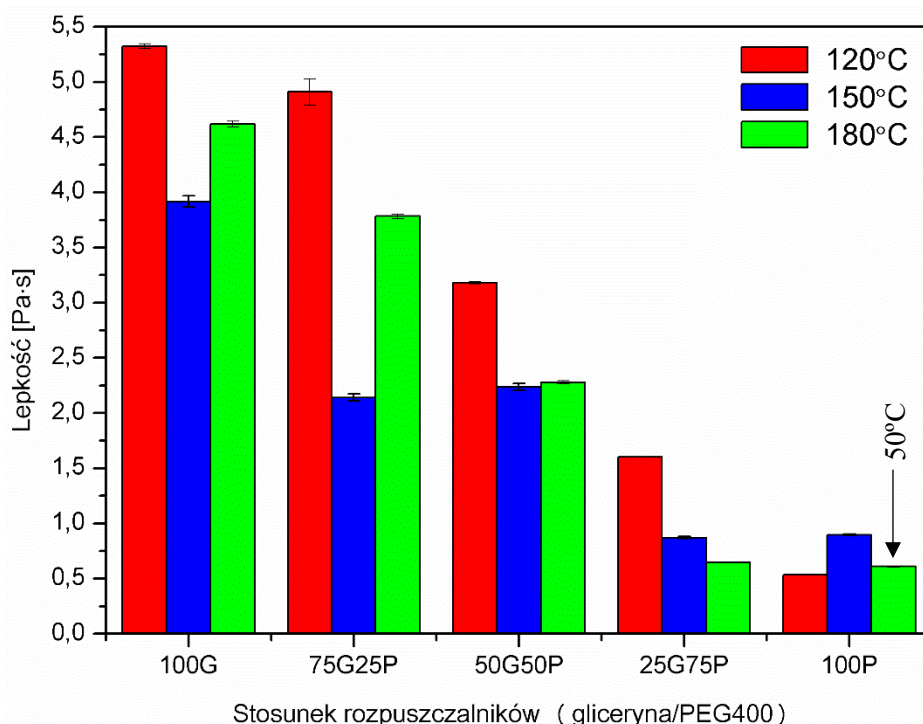
**Rys. 23.** Zmiany liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy po 6h prowadzenia procesu upłynnienia w zależności od stosowanego rozpuszczalnika.

W pracy użyto dwóch rozpuszczalników w różnym stosunku wagowym. Zawartość rozpuszczalnika w masie biopoliolu wynosiła 90%, zatem wartości liczby hydroksylowej w poszczególnych przypadkach związane są z rodzajem stosowanego rozpuszczalnika. Cząsteczka gliceryny ( $M_n=96$  g/mol) zawiera trzy grupy hydroksylowe, zatem produkty powstałe w wyniku upłynnienia biomasy dużą ilością tego rozpuszczalnika mają wysoką wartość liczby hydroksylowej (w zakresie 400-900 mgKOH/g). Cząsteczka poli(glikolu etylenowego) ( $M_n=400$  g/mol) w swojej budowie posiada dwie grupy hydroksylowe, co skutkuje niższymi liczbami hydroksylowymi (w zakresie 400-200 mgKOH/g), w porównaniu z gliceryną. Wraz ze wzrostem zawartości gliceryny w składzie polioliu zwiększa się wartość liczby hydroksylowej (Rys.23.). Dla próbki zawierającej 100% wag. gliceryny obserwuje się największy spadek liczby hydroksylowej wraz ze wzrostem temperatury reakcji, odwrotną zależność obserwuje się dla wartości stopnia konwersji biomasy. Dla próbki 100G wartości stopnia konwersji w różnych temperaturach są zbliżone (w zakresie 66-80%). Najwyższą wartość konwersji biomasy otrzymano dla próbki 100G (80%) oraz próbki 50P50G (78%).

### 8.2. Właściwości reologiczne

Pomiary właściwości reologicznych otrzymanych polioli pozwoliły na wyznaczenie ich lepkości, krzywych płynięcia oraz na dopasowanie odpowiednich modeli matematycznych opisujących charakter cieczy.



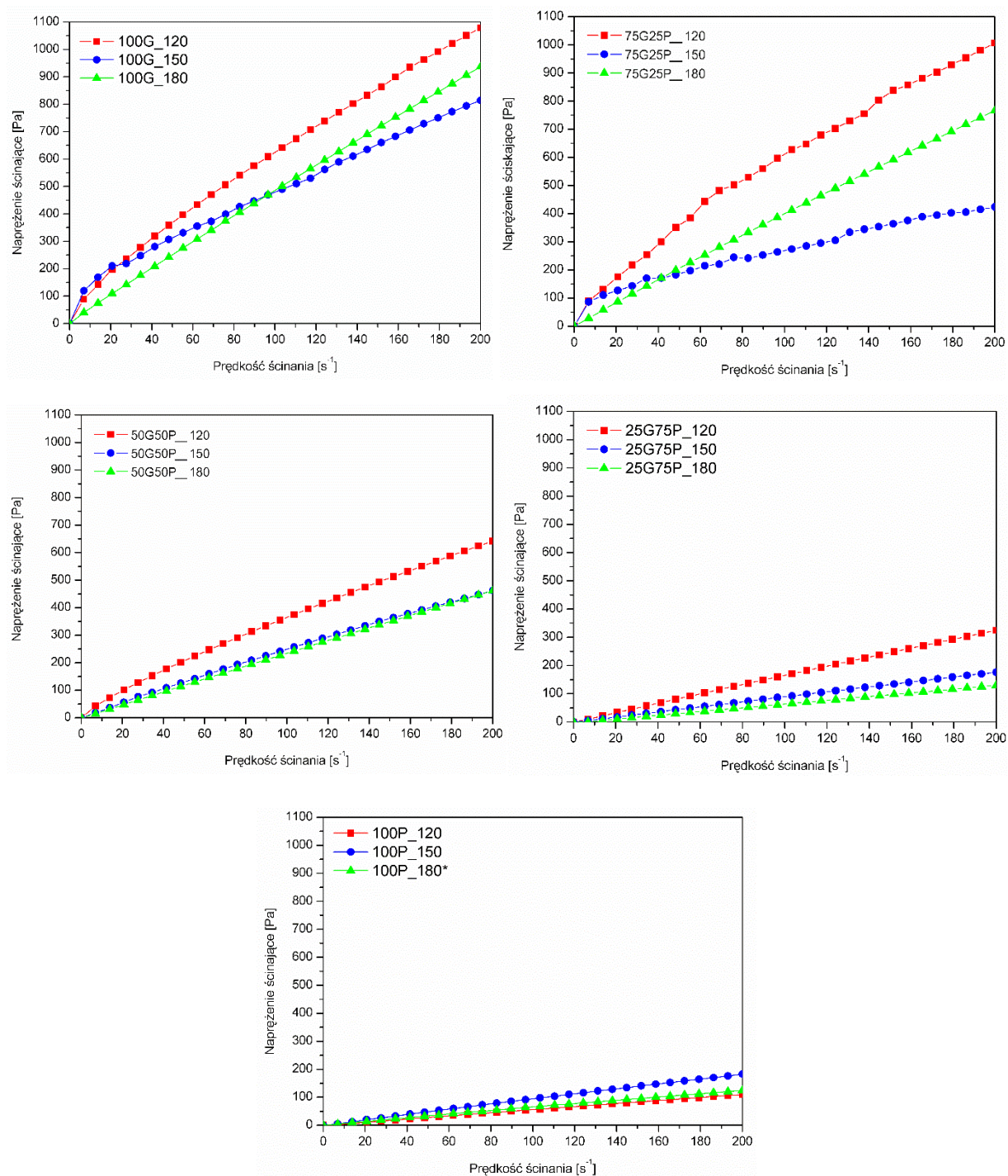


**Rys. 24.** Lepkość otrzymanych biopolioli w zależności od składu mieszaniny rozpuszczalników oraz temperatury upłynniania (szybkość ścinania  $200\text{s}^{-1}$ ).

Lepkość próbki 100P\_180 w temperaturze pokojowej była zbyt duża, dlatego przedstawiona wartość stanowi wynik pomiaru w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$ . Zauważyć można, że lepkość otrzymanych biopolioli zmienia się wraz ze wzrostem temperatury reakcji upłynniania, co pokazane jest na Rys.24. Wraz ze wzrostem zawartości PEG400 w mieszaninie rozpuszczalników obserwuje się zmniejszenie lepkości. Spowodowane jest to niższą wartością lepkości PEG400 ( $\eta = 0.091\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) w porównaniu do gliceryny ( $\eta = 0.978\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) [168]. Obserwuje się również niższą lepkość biopolioli otrzymanych w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$ , w porównaniu do otrzymanych w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ . W przypadku biopolioli otrzymanych w temperaturze  $180^{\circ}\text{C}$  lepkość była wyższa w porównaniu do polioli otrzymanych w niższych temperaturach (oprócz próbki 25G75P). Porównując wyniki lepkości z uzyskanymi wartościami liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy dla polioli otrzymanych w temperaturze  $180^{\circ}\text{C}$ , stwierdzić można, że w tej temperaturze oprócz reakcji upłynniania zachodzą reakcje kondensacji rozpuszczalnika, co zostało potwierdzone w innej pracy [172]. Wyższa temperatura syntezy mogła spowodować powstanie struktur rozgałęzionych i cyklicznych gliceryny lub PEG400, co w konsekwencji mogło przyczynić się do ograniczenia mobilności łańcuchów i spowodować wzrost lepkości [173]. Zwiększenie lepkości

w przypadku wyższej temperatury reakcji mogło być również spowodowane odparowaniem związków lotnych [174].

Określenie zależności naprężenia od prędkości ścinania dostarcza informacji na temat charakteru cieczy. Jeżeli dany płyn charakteryzuje się liniowym przebiegiem wykazuje cechy płynu newtonowskiego, a jeżeli przebieg jest nieliniowy – cechy płynu nienewtonowskiego [175].

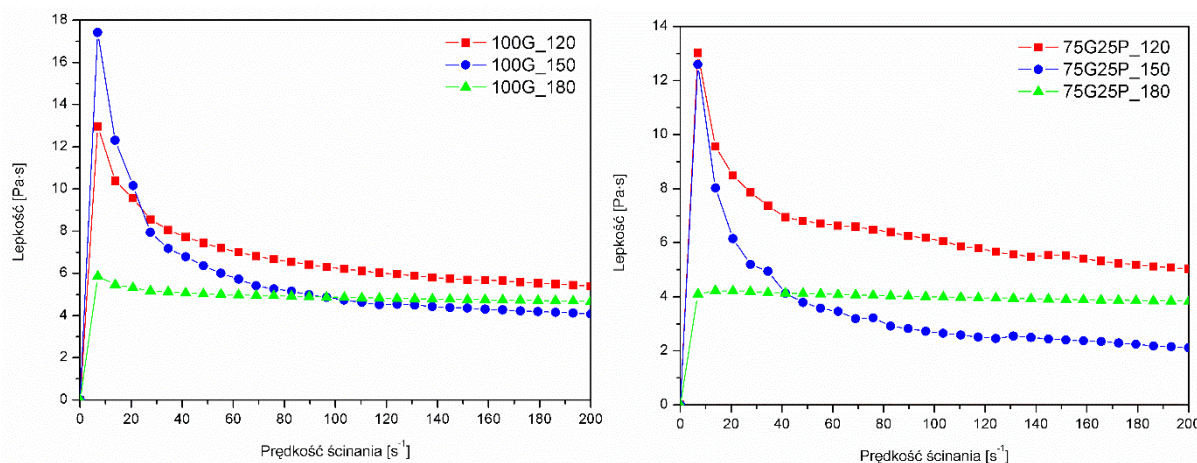


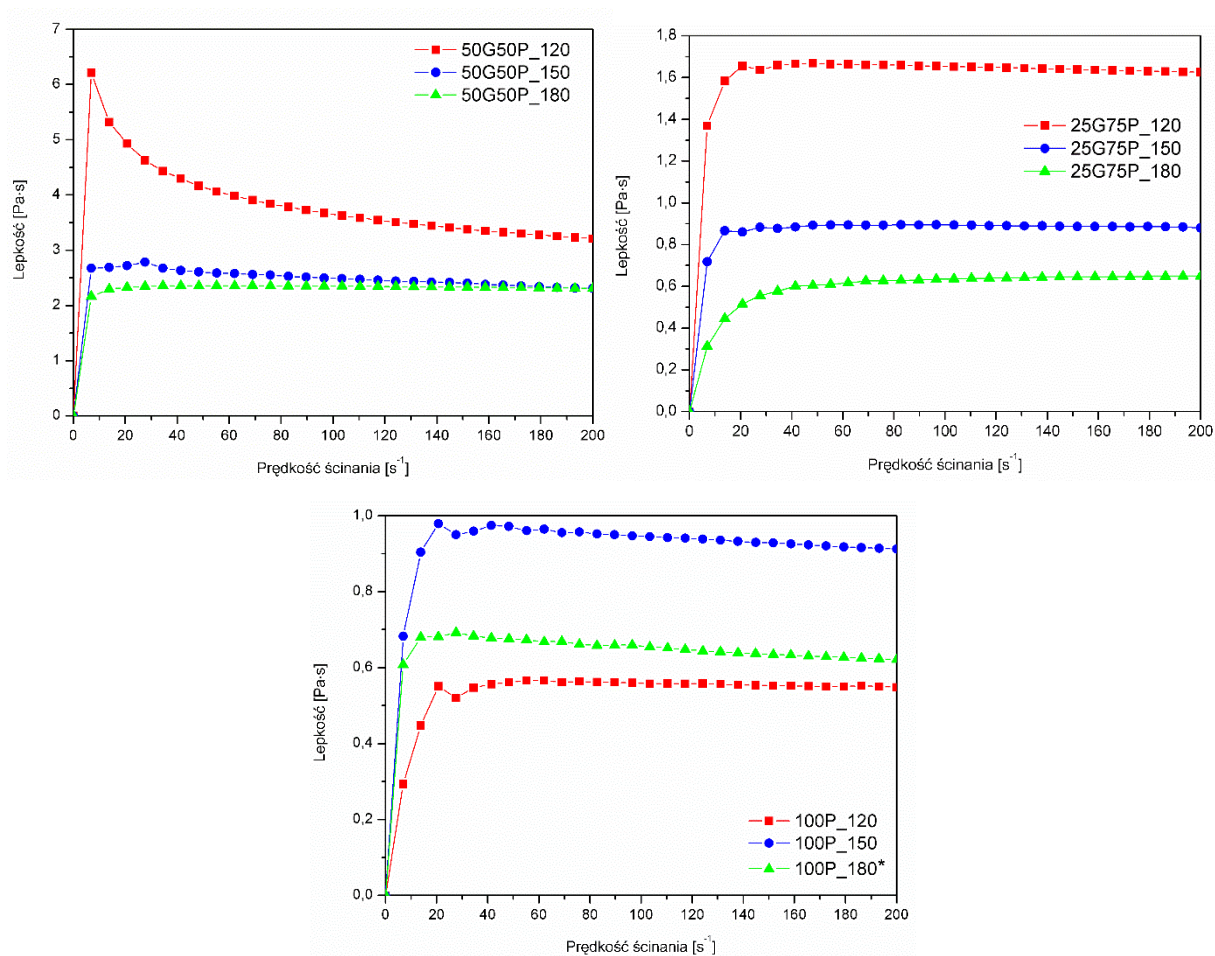
Rys. 25. Krzywe płynięcia biopolioli (\*temp. pomiaru 50°C).

Na Rys. 25 przedstawiono krzywe płynięcia otrzymanych biopolioli. Uzyskane dane wskazują, że poliole otrzymane w wyniku upłynnienia biomasy wykazują cechy płynu nienewtonowskiego, ponieważ charakteryzują się nieliniową zależnością naprężenia stycznego od prędkości ścinania. Taka zależność została opisana w pracy Chhabra, 2010 [176]. Tangens kąta nachylenia początkowego krzywej płynięcia w stosunku do osi x jest ściśle związany z lepkością dynamiczną cieczy i taki związek można opisać następującym wzorem [177] (3):

$$\tan\alpha = \eta_0(3)$$

Zmniejszenie wartości  $\tan \alpha$  wraz ze wzrostem temperatury reakcji upłynnienia skutkuje zmniejszeniem lepkości cieczy. Na Rys.29 przedstawiono krzywe lepkościowe dla biopolioli otrzymanych w różnych temperaturach w czasie 6 godzin. Dla próbek 50G50P\_180, 25G75P\_150, 25G75P\_180 oraz 100P\_120 lepkość zwiększa się wraz ze wzrostem prędkości ścinania, co świadczy o dylatacyjnym charakterze tych cieczy. Lepkość pozostałych biopolioli maleje wraz ze wzrostem prędkości ścinania, co świadczy o ich pseudoplastycznym charakterze. W cieczach pseudoplastycznych w miarę zwiększania szybkości ścinania, asymetryczne cząsteczki podlegają stopniowemu uporządkowaniu, tj. ustalenie przepływu powoduje ułożenie się osi cząsteczek wzdłuż linii płynięcia. Lepkość w takich cieczach maleje w miarę zwiększania szybkości ścinania, początkowo gwałtownie, później łagodniej, aż do momentu, gdy ściślejsze ułożenie cząsteczek wzdłuż linii przepływu stanie się niemożliwe. Zmniejszenie lepkości cieczy pseudoplastycznych pod wpływem zwiększenia prędkości ścinania jest przyczyną określania ich również jako tzw. cieczy rozrzedzanych ścinaniem [178].





Rys. 26. Krzywe lepkościowe biopolioli (\*temp. pomiaru 50°C).

Analiza krzywych lepkościowych pozwala stwierdzić, że w zależności od użytego rozpuszczalnika oraz temperatury procesu upłynnienia ciecze (poliole) wykazują różny charakter, jednak trudny do jednoznacznego określenia na podstawie otrzymanych wykresów krzywych lepkościowych, dlatego wykorzystano analizę modeli matematycznych. W Tab.9 przedstawiono dane dotyczące analizy reologicznej otrzymanych biopolioli, wyknaną przy wykorzystaniu modeli Ostwalda-de Waele oraz Hershela-Bulkley'a.

Modele matematyczne przybliżają rzeczywiste zachowanie płynów nienewtonowskich. Model Ostwalda-de Waele opiera się na następującym równaniu (4):

$$\tau = K \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^n \quad (4)$$

gdzie:

K – współczynnik konsystencji,

$\frac{\partial u}{\partial y}$  - prędkość ścinania prostopadle do powierzchni ścinania,

n – wykładnik płynięcia.

Znając wartość wykładnika płynięcia płynu można określić jego charakter:  $n < 1$  – pseudoplastyczny,  $n = 1$  - newtonowski,  $n > 1$  – dylatacyjny.

Innym modelem mogącym służyć do opisu rodzaju cieczy jest model Herschela-Bulkley'a, który opisuje następującą zależność (5):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (5)$$

gdzie:

$\tau$  - naprężenie ścinające,

$\tau_0$  - plastyczne naprężenie ścinające,

$\dot{\gamma}$  - prędkość ścinania,

K - współczynnik konsystencji

n - wykładnik płynięcia.

Wykładnik płynięcia n, podobnie jak w modelu Ostwalda-de Waele określa charakter cieczy. W modelu Herschela-Bulkley'a istotnym parametrem jest plastyczne naprężenie ścinające  $\tau_0$  określające ilość naprężenia jakie musi przyjąć ciecz, żeby zacząć płynąć.

**Tab. 9.** Zestawienie dopasowania modeli opisujących charakter biopolioli.

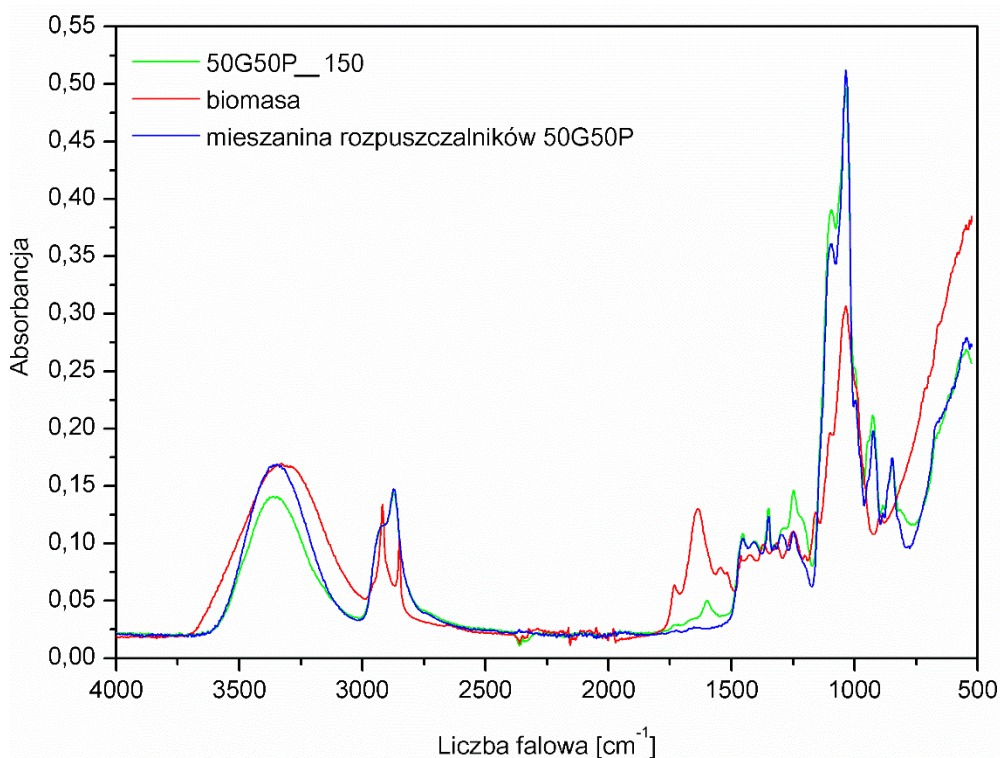
Symbol biopoliolu	Model Ostwalda-de Waele			
	Funkcja	K [Pa·s <sup>n</sup> ]	n [-]	R <sup>2</sup>
100G_120	$y = 94.7254 \cdot x^{0.4028}$	94.7254	0.4028	0.9641
100G_150	$y = 41.153 \cdot x^{0.5214}$	41.153	0.5214	0.9810
100G_180	$y = 5.7297 \cdot x^{0.9598}$	5.7297	0.9598	0.9997
75G25P_120	$y = 70.2075 \cdot x^{0.4441}$	70.2075	0.4441	0.9726
75G25P_150	$y = 58.2793 \cdot x^{0.3424}$	58.2793	0.3424	0.9792
75G25P_180	$y = 4.1783 \cdot x^{0.9840}$	4.1783	0.9840	0.9996
50G50P_120	$y = 9.9206 \cdot x^{0.7828}$	9.9206	0.7828	0.9998
50G50P_150	$y = 2.7818 \cdot x^{0.9622}$	2.7818	0.9622	0.9979
50G50P_180	$y = 2.0712 \cdot x^{1.022}$	2.0712	1.0220	0.9996
25G75P_120	$y = 1.0379 \cdot x^{0.983}$	1.0379	0.9830	0.9978
25G75P_150	$y = 1.3775 \cdot x^{1.0331}$	1.3775	1.0331	0.9995
25G75P_180	$y = x^{0.8982}$	1	0.8982	0.9939

100P_120	$y = x^{0.8640}$	1	0.8640	0.9933	
100P_150	$y = x^{0.9811}$	1	0.9811	0.9996	
100P_180	$y = x^{0.8991}$	1	0.8991	0.9982	
<b>Symbol biopoliolu</b>	<b>Model Herschela-Bulkley'a</b>				
	<b>Funkcja</b>	<b><math>\tau_0</math> [Pa]</b>	<b>K [Pa·s<sup>n</sup>]</b>	<b>n [-]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
100G_120	$y = 57.8516 + 11.6441 \cdot x^{0.8419}$	57.8516	11.6441	0.8419	0.9986
100G_150	$y = 43.4902 + 8.4646 \cdot x^{0.8447}$	43.4902	8.4646	0.8447	0.9806
100G_180	$y = 0.0665 + 5.6944 \cdot x^{0.9609}$	0.0665	5.6944	0.9609	0.9988
75G25P_120	$y = 51.6182 + 10.1419 \cdot x^{0.8458}$	51.6182	10.1419	0.8458	0.9994
75G25P_150	$y = 57.0134 + 6.1313 \cdot x^{0.7815}$	57.0134	6.1313	0.7815	0.9880
75G25P_180	$y = 4.5163 \cdot x^{0.9673}$	0	4.5163	0.9673	0.9984
50G50P_120	$y = 10.4541 + 7.5965 \cdot x^{0.8329}$	10.4541	7.5965	0.8329	0.9997
50G50P_150	$y = 3.0562 \cdot x^{0.9423}$	0	3.0562	0.9423	0.9908
50G50P_180	$y = 2.3385 \cdot x^{0.9958}$	0	2.3385	0.9958	0.9990
25G75P_120	$y = 4.7078 + 0.7831 \cdot x^{0.9688}$	4.7078	0.7831	0.9688	0.9900
25G75P_150	$y = 1.6047 \cdot x^{1.0004}$	0	1.6047	1.0004	0.9985
25G75P_180	$y = 0.4953 \cdot x^{1.0514}$	0	0.4953	1.0514	0.9997
100P_120	$y = 0.5045 \cdot x^{1.0134}$	0	0.5045	1.0134	0.9970
100P_150	$y = 1.0418 \cdot x^{0.9730}$	0	1.0418	0.973	0.9984
100P_180	$y = 0.751 \cdot x^{0.9617}$	0	0.751	0.9617	0.9970

Na podstawie otrzymanych danych stwierdzić można, że wszystkie biopolirole otrzymane podczas upłynniania biomasy wykazują nienewtonowski charakter. Wykładnik płynięcia dla biopolioli 50G50P\_180, 25G75P\_150, 25G75P\_180 oraz 100P\_120 jest większy od 1, czyli wykazują charakter cieczy zagęszczanych ścinaniem. Wartość wykładnika dla pozostałych cieczy jest mniejsza od 1 i charakteryzuje ciecze rozrzedzane ścinaniem. Analizując wyniki pod kątem dopasowania odpowiedniego modelu do cieczy istotnym parametrem jest współczynnik korelacji R<sup>2</sup>. Im jego wartość bardziej jest zbliżona do 1, tym model lepiej opisuje daną ciecz. Większość analizowanych biopolioli oprócz 100G\_120, 75G25P\_120, 75G25P\_150, 25G75P\_180 i 100P\_120 lepiej opisuje model Ostwalda-de Waele.

### 8.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Na Rys. 29 przedstawiono widma FTIR biomasy, mieszaniny rozpuszczalników 50G50P oraz biopoliolu 50G50P\_150. Większość sygnałów otrzymanych na widmie biopoliolu pokrywa się z sygnałami pochodzącymi od rozpuszczalników, ze względu na ich dużą zawartość (90%wag.) w poliolu.



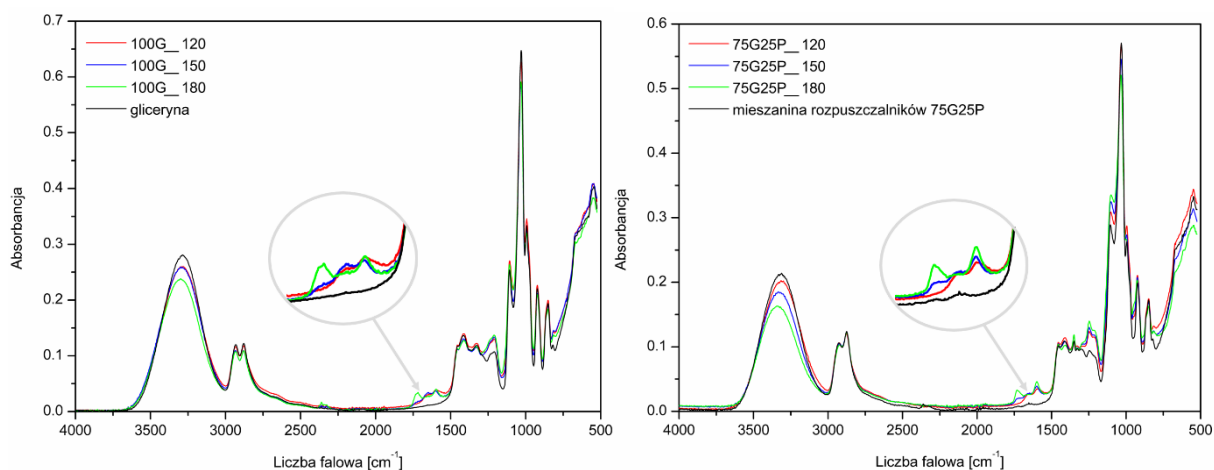
**Rys. 27.** Widma FTIR: biopoliolu 50G50P\_150, stosowanej biomasy oraz rozpuszczalników.

Zaobserwować jednak można zmiany w intensywności sygnałów, głównie sygnału odpowiadającego za drgania grupy hydroksylowej w zakresie  $3300\text{-}3400\text{cm}^{-1}$  [179]. Intensywność tego sygnału zmniejszyła się dla biopoliolu 50G50P\_150 w porównaniu do intensywności sygnału rozpuszczalników oraz biomasy, co potwierdza zajście reakcji między substratami i koreluje ze malejącą wartością liczby hydroksylowej. Dodatkowo obserwuje się pojawienie nowych pasm dla biopoliolu przy  $1733$  oraz  $1602\text{ cm}^{-1}$ , co może odpowiadać wiązaniom C=O oraz C=C w produktach degradacji biomasy, które powstały podczas procesu upłynniania [180]. Sygnał przy  $1733\text{cm}^{-1}$  pochodzić może również od lewulinianu powstałego w wyniku reakcji [181]. Pozostałe sygnały obserwowane na widmach przypisano odpowiednim wiązaniom chemicznym oraz drganiom i przedstawiono w Tab. 10.

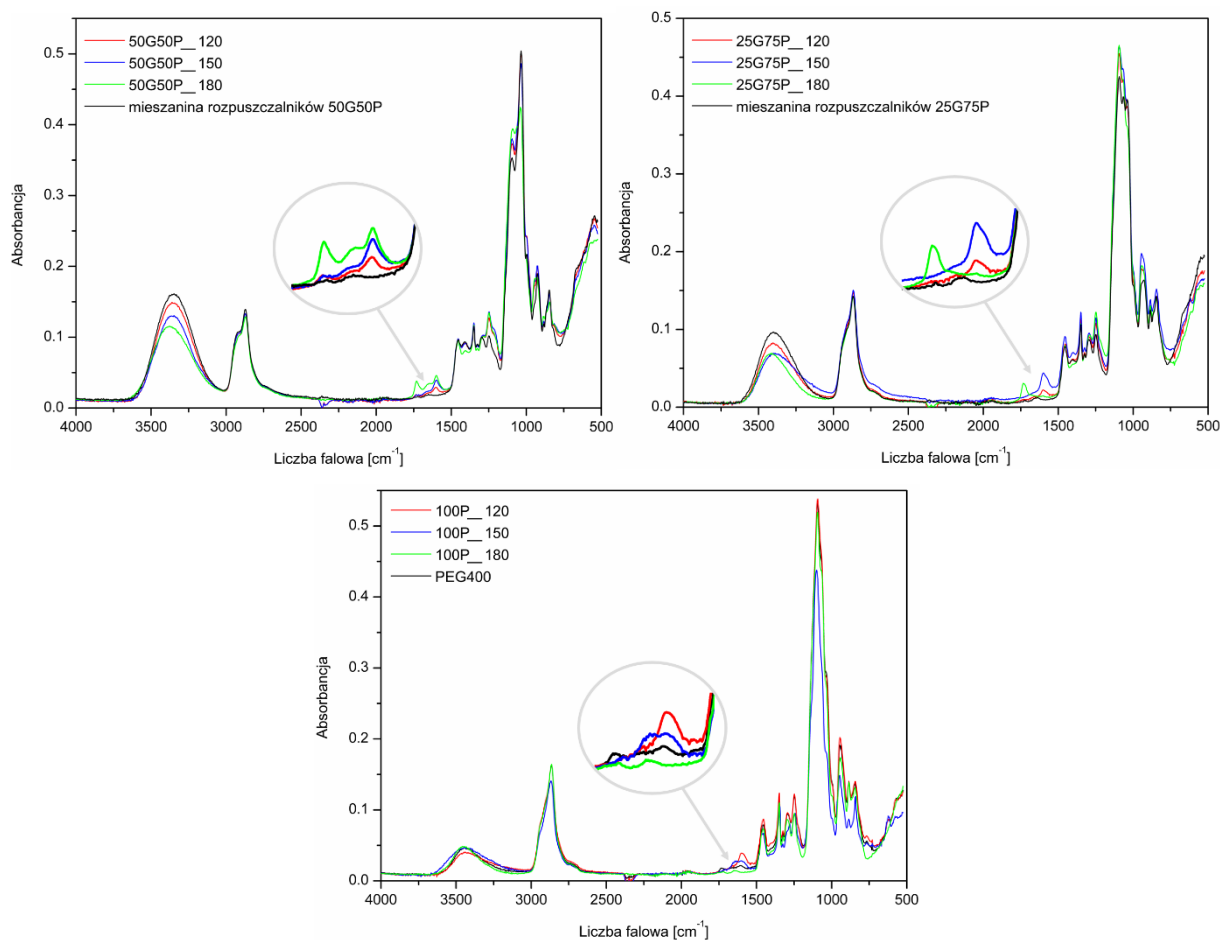
**Tab. 10.** Wartości liczb falowych odpowiednich grup funkcyjnych dla widm FTIR.

Rodzaj drgań (grupa funkcyjna)	Liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]		
	mieszanina rozp. 50G50P	biomasa wodna	biopoliol 50G50P_150
rozciągające (O-H)	3351	3320	3362
rozciągające asymetryczne (C-H)	2926	2921	2926
rozciągające asymetryczne (C-H)	2869	2853	2869
rozciągające (C=O)	-	1733	1733
rozciągające (C=C)	-	1634	1602
zginające (C-H)	1453	1467	1455
zginające (C-OH)	1409	1422	1409
zginające (C-H)			
zginające (C-OH) oraz zginające (C-H)	1350	1370	1350
wachlarzowe (C-H)	1248	1248	1248
rozciągające (C-O-C)	-	1157	-
rozciągające (C-O-C) oraz rozciągające (C-O)	1095	1099	1095
rozciągające (C-O)	1035	1035	1035
rozciągające (C-OH)	924	-	924
wahadłowe (C-C)	849	-	849

### 8.3.1. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika oraz temperatury





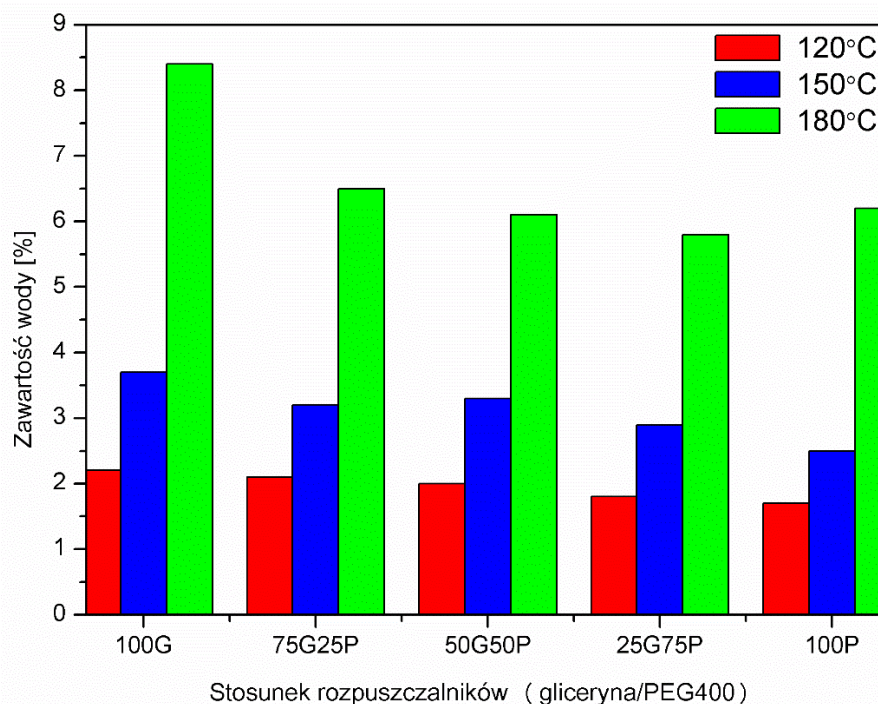


**Rys. 28.** Widma FTIR biopolioli przedstawiające zależność temperatury upłynnienia oraz rodzaju rozpuszczalnika na strukturę

Na Rys. 28 przedstawiono widma FTIR rozpuszczalników oraz biopolioli otrzymanych z ich wykorzystaniem w trzech temperaturach. Ogólnie wszystkie biopolioli wykazują sygnały absorpcji podobne do rozpuszczalników, z których zostały otrzymane. Dla wszystkich biopolioli obserwuje się zmniejszenie intensywności pasma absorpcji w zakresie drgań grup hydroksylowych (ok  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) wraz ze wzrostem temperatury reakcji oprócz biopolioli otrzymanych w wyniku upłynnienia PEG400. Dla tych próbek intensywność pasma pochodząca drgań grupy hydroksylowej jest podobna do intensywności sygnału pochodzącego od rozpuszczalnika. W zakresie  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  dla wszystkich biopolioli (oprócz 100P) obserwuje się pojawienie pasma absorpcji charakterystycznego dla drgań grupy  $\text{C}=\text{O}$ . Jak wspomniano powyżej może to odpowiadać drganiom grupy karbonylowej lewulinianu, mogącego powstać podczas reakcji upłynnienia (Rys. 20).

## 8.4. Zawartość wody oraz pH

Na Rys. 29 przedstawiono zawartości wody w biopoliolach w zależności od użytego rozpuszczalnika. Zawartość wody w biopoliolach otrzymanych w temperaturze 120°C mieści się w zakresie 1.7-2.2%, otrzymywanych w temperaturze 150°C w zakresie 2.5-3.7% a otrzymywanych w temperaturze 180°C w zakresie 5.8-8.4%.



Rys. 29. Zawartość wody w biopoliolach w zależności od rozpuszczalnika oraz temperatury upłynnienia.

Biorąc pod uwagę, że początkowa zawartość wody w biomase wynosi 9,8%, w surowej glicerynie 0,5%, oraz uwzględniając wodę zawartą w katalizatorze, teoretyczna zawartość wody w biopoliolach powinna wynosić 1.44%, 1.39%, 1.35%, 1.31% oraz 1.27% odpowiednio dla biopolioli 100G, 75G25P, 50G50P, 25G75P oraz 100P. Otrzymane biopoliole charakteryzują się większą niż teoretyczną zawartością wody, co świadczy o powstaniu wody jako produktu ubocznego. Podobnych obserwacji dokonali Wang i inni [182]. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji upłynnienia obserwuje się większą ilość wody – produktu ubocznego, co świadczy o większej wydajności reakcji.

Wszystkie polirole charakteryzowały się niskim pH w zakresie 1-2. Spowodowane to było użyciem kwasu siarkowego jako katalizatora. Zarówno niska wartość pH oraz duża zawartość wody są niekorzystne dla związków polioliowych, mających być komponentem do

otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. W celu zmiany tych parametrów wszystkie biopoliiole zobojętniono wodnym roztworem NaOH oraz osuszono pod zmniejszonym ciśnieniem. Ostatecznie biopoliiole charakteryzowały się pH w zakresie 6.5-7 oraz zawartością wody w zakresie 0.2-0.5%.

## **B. Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR z wykorzystaniem biopoliolu powstałego w wyniku upłynnienia biomasy pochodzenia morskiego oraz analiza wpływu biopoliolu na właściwości mechaniczne, termiczne, morfologię oraz strukturę sztywnych pianek PUR-PIR**

### **9. Surowce oraz metodyka badawcza**

#### **9.1. Surowce użyte do syntezy sztywnych pianek PUR-PIR**

Sztywne pianki PUR-PIR otrzymano z wykorzystaniem biopoliolu 50G50P\_150, opisanego w sekcji A. **Otrzymywanie biopolioli w procesie upłynnienia biomasy pochodzenia morskiego oraz ich charakterystyka** nazwanego w dalszej części LB oraz petrochemicznego polioliu Rokopol®RF551 (polioksyalkilenowany alkohol wielowodorotlenowy), z firmy PCC Group. Wybrane właściwości polioli zostały przedstawione w Tab. 9. Składnik izocyjanianowy stanowił polimeryczny metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian (pMDI) o zawartości wolnych grup NCO wynoszącej 31.5%, z firmy BASF. Jako katalizatorów użyto: 33% wag. roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym - PC CAT® TKA30 z firmy Performance Chemicals, 75% wag. roztwór oktanianu potasu w glikolu dietylenowym – Dabco K15, 33% wag. roztwór trietylodiaminy w glikolu dipropylenowym – Dabco33LV z firmy Air Products oraz dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) z firmy Sigma Aldrich. Tegostab B 8465 z firmy Evonik Industries AG stanowił środek powierzchniowo czynny (SPC), a n-pentan pochodzący z firmy Lach-ner został użyty w roli poroforu. Dodano również fosforan trichloropropylu (TCCP) jako środek uniepalniający, który dodatkowo zmniejszył lepkość mieszaniny polioliowej pochodzący z firmy LANXESS Deutschland GmbH. Dodanie 10% wag. TCCP do formulacji pian miało również na celu zwiększenie ich elastyczności oraz stanowiło podstawę do dalszych badań nad opracowaniem uniepalnionych układów.

**Tab. 11.** Wybrane właściwości polioli użytych do otrzymania pianek PUR-PIR

<b>Poliol</b>	<b>L<sub>OH</sub> [mg<sub>KOH</sub>/g]</b>	<b>η [mPa·s]</b>	<b>ρ [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Zaw.H<sub>2</sub>O [%]</b>
LB	650*	2236	1.21	0.2
Rokopol®RF551	440*	3000-5000	1.06	0.1

\*- właściwości wyznaczone eksperymentalnie

## 9.2. Synteza sztywnych pianek PUR-PIR

Sztywne pianki PUR-PIR otrzymano metodą jednoetapową z układu dwukomponentowego. Indeks izocyjanianowy ( $I_{ISO}$ ) dobrany został w oparciu o doniesienia literaturowe dotyczące sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanianowych [183] i wynosił 200, 250 lub 300. Składnik A stanowiła mieszanina poliolowa, w której skład wchodziły polioliol Rokopol®RF551 lub/i biopolioliol LB, katalizatory, środek powierzchniowo czynny, środek zmniejszający palność oraz porofor. Składnik B stanowił izocyjanian. Formulacje pianek przedstawiono w Tab. 10. Oba składniki mieszano w kubku polipropylenowym mieszadłem mechanicznym przy prędkości 2000 obr/min, wlewano do otwartej formy i wygrzewano przez 24h w temperaturze 60°C.

**Tab. 12.** Formułacje sztywnych pianek PUR-PIR.

Składnik [cz. wag.]	Symbol pianki											
	200_LB0	200_LB10	200_LB20	200_LB30	250_LB0	250_LB10	250_LB20	250_LB30	300_LB0	300_LB10	300_LB20	300_LB30
RF551	100	90	80	70	100	90	80	70	100	90	80	70
LB	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
AC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Dabco 15K	0.5	0.5	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75	0.75	1	1	1	1
Dabco 33LV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SPC	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
TCCP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
n-pentan	12.5	12.5	12.5	12.5	15	15	15	15	20	20	20	20
pMDI	203.6	214.7	225.8	237.0	254.5	268.4	282.3	296.2	305.3	322.0	338.7	355.4
I <sub>ISO</sub>	200				250				300			

### 9.3. Metodyka badawcza

#### Czasy przetwórcze oraz zmiany temperatury w czasie syntezy pianek PUR-PIR

Dla wszystkich układów wyznaczono czasy przetwórcze: startu (od rozpoczęcia mieszania do wzrostu objętości), wzrostu (od wzrostu objętości do osiągnięcia maksymalnej objętości) oraz suchego lica (od czasu uzyskania maksymalnej objętości do momentu, aż powierzchnia pianki nie była lepka). Czas mieszania dla wszystkich układów wynosił 10s, a czas suchego lica 0s. Pomiaru dokonano przy użyciu stopera elektronicznego. Zmiany temperatury w czasie syntezy pianek rejestrowano przy użyciu elektronicznego termometru co 5.

#### Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FTIR Nicolet 8700, firmy ThermoElectron Corporation, z przystawką Gold-State II. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym w zakresie liczb falowych 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , z rozdzielczością 4  $\text{cm}^{-1}$ . Wykorzystując analizę chemometryczną (rozkład izolacji widm Malinowskiego) dokonano analizy głównych czynników przy użyciu oprogramowania MATLAB.

#### Gęstość pozorna

Gęstość pozorną wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 845. Masę próbek wyznaczono za pomocą wagi analitycznej z dokładnością do 0.1mg, a objętość określono po zwymiarowaniu walców przy pomocy suwmiarki elektronicznej z dokładnością do 0.1mm.

#### Zawartość frakcji zolu

W celu wyznaczenia zawartości frakcji zolu próbki o masie ok 0.2g zanurzono w ksylenie na czas 72h w temperaturze pokojowej. Zawartość frakcji zolu obliczono ze wzoru:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (6)$$

gdzie:

$m_1$  – masa próbki przed ekstrakcją w ksylenie [g]

$m_2$  – masa próbki po ekstrakcji (wysuszona) [g]

### **Wytrzymałość na ściskanie**

Wytrzymałość na ściskanie wyznaczono w oparciu o normę EN ISO 844:2007, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell 1000N, przy szybkości ściskania 10%/min. Badano próbki w kształcie walca o wymiarach 20x20 (wysokość i średnica).

### **Współczynnik przewodności cieplnej**

Przewodnictwo cieplne pianek zbadano zgodnie z normą ASTM C518 przy użyciu aparatu Holometrix 2300 w temperaturze 10°C.

### **Analiza termogravimetryczna**

Analizę termogravimetryczną wykonano przy użyciu aparatu Netzsch TG 209 F3 "Tarsus". Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 40-800 °C przy szybkości ogrzewania 20 °C/min, masy próbek wynosiły około 5 mg. Pomiarów dokonano w atmosferze azotu a próbki umieszczono w tyglach z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Analiza dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA)**

Analizę dynamicznych właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu DMA Q800 firmy TA Instruments. Próbki analizowano w trybie ściskania przy częstotliwości 1Hz. Zakres odkształceń wynosił 20 μm, zakres temperatur 35-270 °C, a szybkość ogrzewania 4°C/min. Badano cylindryczne próbki o wymiarach 6 x 18mm (wysokość i średnica).

### **Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)**

Mikrostrukturę pianek określono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem mikroskopu Quanta FEG 250. Zdjęcia mikroskopowe analizowano za pomocą oprogramowania komputerowego ImageJ.



## Mikrotomografia komputerowa

Próbki skanowano za pomocą mikroskopu rentgenowskiego 3D Skyscan 1173. Próbki skanowano z rozdzielczością 9  $\mu\text{m}$ , obracając o 180°. Energia promieniowania rentgenowskiego podczas badania wynosiła 35 keV, prąd 175  $\mu\text{A}$  oraz czas ekspozycji 500 ms. Próbkę skanowano z krokiem obrotu 0.2 °, aby uzyskać wysoką precyzję obrazu. Następnie skany zostały zrekonstruowane w trójwymiarowe tomografie za pomocą oprogramowania Skyscan Nrecon. Obrazy analizowano za pomocą oprogramowania CTAn.

## 10. Wyniki badań oraz dyskusja

### 10.1. Czasy przetwórcze oraz zmiany temperatury w czasie syntezy

Jak wspomniano wyżej czasy mieszania oraz suchego lica dla wszystkich pianek PUR-PIR wynosiły odpowiednio 10s oraz 0s, dlatego w Tab. 13. przedstawiono tylko czasy wzrostu oraz maksymalne temperatury zarejestrowane podczas syntezy. Obserwuje się jednocześnie niewielki spadek czasu wzrostu oraz wzrost maksymalnej temperatury reakcji wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu LB w formulacji pianek. Duży wzrost  $T_{\text{MAX}}$  obserwuje się dla pianek zawierających ponad 20% biopoliolu LB, co świadczy o większej reaktywności tych układów. Podobną zależność potwierdzono w innych badaniach [184]. Wpływ na zmianę  $T_{\text{MAX}}$  miał również indeks izocyjanianowy. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem  $I_{\text{ISO}}$  zmniejsza się maksymalna temperatura pianek PUR-PIR osiągnięta podczas ich syntezy. Związane to może być ze wzrostem ilości poroforu w formulacji pianek, który był wymagany do otrzymania materiałów o zbliżonej gęstości. Zmniejszenie  $T_{\text{MAX}}$  wraz ze wzrostem  $I_{\text{ISO}}$  może być również spowodowane efektem cieplnym reakcji trimeryzacji. Entalpia reakcji ( $\Delta H = 80 \text{ kJ/kmol}$ ) dla trimeryzacji jest niższa niż dla tworzenia grup uretanowych ( $\Delta H = 105 \text{ kJ/kmol}$ ) [185].

**Tab. 13.** Czasy wzrostu oraz maksymalne temperatury zarejestrowane podczas syntezy pianek PUR-PIR.

$I_{\text{ISO}}$	Zawartość LB [%]	Czas wzrostu [s]	$T_{\text{MAX}}$ podczas syntezy [°C]
200	0	40	86.8
	10	40	87.9
	20	39	138.2
	30	38	141.6
250	0	38	82.4
	10	37	86.3
	20	37	133.1
	30	35	134.6
300	0	37	71.4

	10	35	85.2
	20	34	128.0
	30	33	130.7

## 10.2. Analiza właściwości fizyko-mechanicznych oraz termicznych

Właściwości sztywnych pianek poliuretanowych zależą od ich gęstości pozornej, dlatego ważnym jest, aby analizować materiały o zbliżonej gęstości pozornej. W Tab. 14 przedstawiono gęstości pozorne, zawartość frakcji zolu, wytrzymałość na ściskanie oraz temperatury zeszklenia pianek PUR-PIR wyznaczone z zależności temperaturowej modułu stratności (DMA). Gęstość pozorna wszystkich pianek była w zakresie 49.2 – 53.2 kg/m<sup>3</sup>. Takie wartości osiągnięto dzięki modyfikacji formulacji pianek. Wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego do pianek dodawano więcej poroforu. Dodatek biopoliolu LB spowodował zmniejszenie zawartości frakcji zolu dla wszystkich pianek. Wskazuje to na zmniejszenie ilości nieusieciowanej frakcji oraz może sugerować większą gęstość usieciowania pianek. Wpływ na zawartość frakcji zolu miał również indeks izocyjanianowy. Wraz z jego wzrostem obserwuje się zmniejszenie zawartości zolu, co potwierdza wynik innego badania [186]. Oprócz głównej reakcji zachodzącej podczas otrzymywania pianek PUR-PIR, generowane są inne reakcje, mogące przyczynić się do zwiększenia usieciowania materiałów. Są to reakcje w których powstają grupy allofanianowe, biuretowe oraz produkty trimeryzacji izocyjanianu.

W Tab. 14 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie pianek odczytane dla 15% odkształcenia. Pianki ścisano w dwóch orientacjach, prostopadle i równoległe do kierunku wzrostu pianek. Zauważono, że struktura komórkowa ma istotny wpływ na wytrzymałość mechaniczną. Ściskanie pianek w kierunku równoległym do wzrostu pianek daje większe wartości wytrzymałości na ściskanie, w porównaniu do wyników otrzymanych dla kierunku prostopadłego, co zostało potwierdzone w innych pracach [187]. Ogólnie wzrost zawartości biopoliolu LB w piankach spowodował zwiększenie ich wytrzymałości. Spowodowane to mogło być większym usieciowaniem pianek, co potwierdzają wartości zawartości zolu. Dodatkowo zwiększenie indeksu izocyjanianowego przyczyniło się do niewielkiego zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie. Podobne zależności opisali inni badacze [188].

W Tab. 14 zestawiono również temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) dla otrzymanych pianek PUR-PIR. Obserwuje się wzrost  $T_g$  wraz ze wzrostem ilości biopoliolu, co sugeruje usztywnienie materiału. Ivani i inni [189] stwierdzili, że wzrost  $T_g$  sztywnych pianek PUR-PIR

wraz ze wzrostem biopoliolu w formułacjach spowodowany jest mniejszą giętkością łańcuchów biopoliolu w porównaniu z polioliami petrochemicznymi i przyczynia się do większej gęstości usieciowania materiałów.

**Tab. 14.** Właściwości fizyko-mechaniczne pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Zawartość frakcji zolu [%wag.]	Wytrzymałość na ściskanie [kPa]		T <sub>g</sub> [°C]
			Prostopadłe do kierunku wzrostu	Równoległe do kierunku wzrostu	
200_LB0	49.2 ± 1.8	2.7 ± 0.7	163 ± 9	394 ± 12	154
200_LB10	50.1 ± 1.1	2.2 ± 0.2	176 ± 10	410 ± 8	200
200_LB20	50.8 ± 1.9	1.5 ± 0.3	229 ± 8	430 ± 11	204
200_LB30	49.6 ± 1.3	1.3 ± 0.7	287 ± 11	446 ± 8	210
250_LB0	53.2 ± 2.0	1.2 ± 0.2	168 ± 7	368 ± 6	213
250_LB10	50.5 ± 1.8	1.4 ± 1.1	215 ± 12	400 ± 7	220
250_LB20	52.4 ± 1.5	0.6 ± 0.1	222 ± 8	414 ± 9	222
250_LB30	51.7 ± 1.4	1.5 ± 0.3	243 ± 9	440 ± 8	225
300_LB0	49.9 ± 2.2	1.2 ± 1.1	151 ± 7	342 ± 9	221
300_LB10	50.6 ± 1.9	0.9 ± 0.2	186 ± 8	366 ± 11	230
300_LB20	51.9 ± 1.4	0.8 ± 0.2	190 ± 13	382 ± 14	232
300_LB30	52.1 ± 1.2	0.7 ± 0.1	200 ± 7	426 ± 10	233

### 10.3. Analiza termogravimetryczna

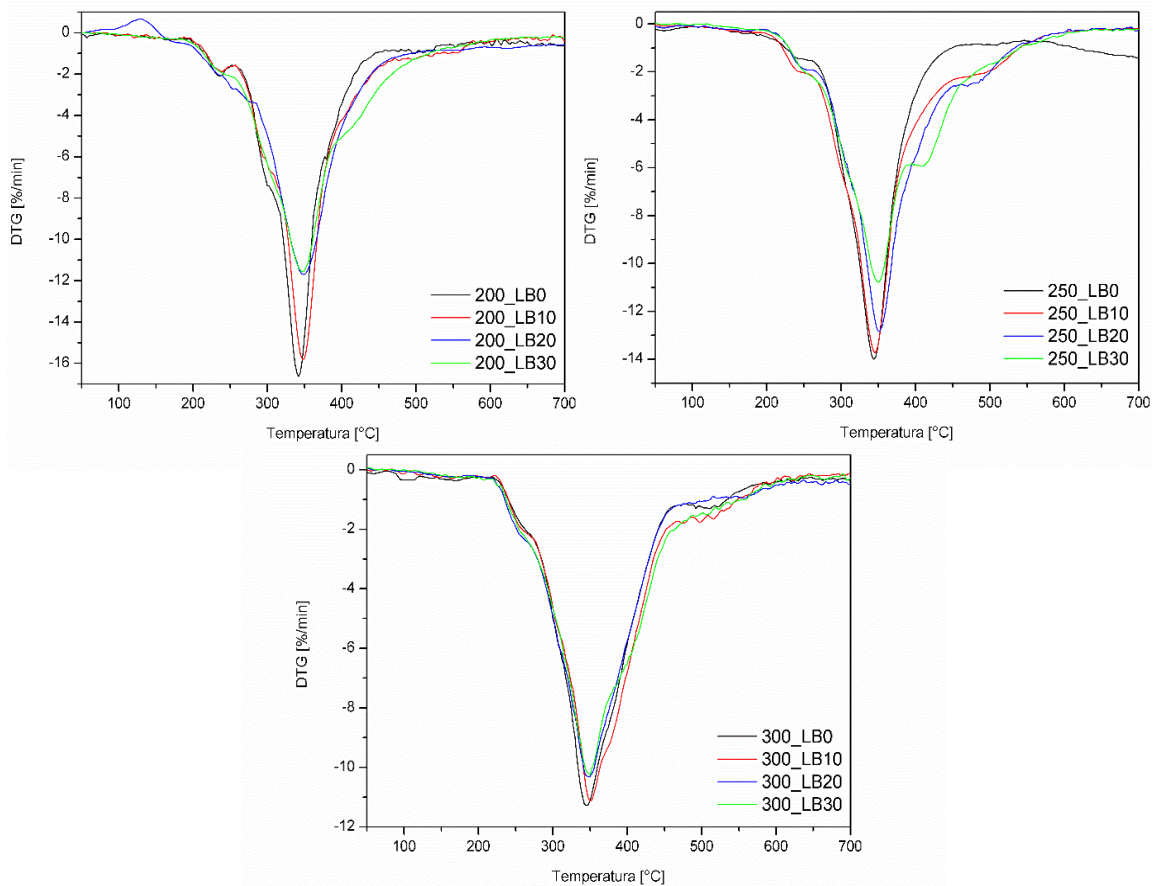
Wyniki analizy termogravimetrycznej przedstawiono w Tab. 15, a krzywe DTG pianek na Rys. 30. Proces degradacji poliuretanów jest bardzo skomplikowany ze względu na różnorodność ich struktury. We wszystkich przypadkach obserwuje się wzrost początkowej temperatury degradacji (2% ubytku masy) wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu. Dla pianek z ISO = 200 obserwuje się wzrost początkowej temperatury degradacji wraz z wprowadzeniem biopoliolu w ilości 20%wag. Wprowadzenie większej biopoliolu ilości dla tych układów charakteryzuje się spadkiem początkowej temperatury degradacji.

**Tab. 15.** Wyniki analizy termogravimetrycznej sztywnych pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Ubytek masy [%wag.]			T <sub>max</sub> [°C]
	2	5	10	
	Temperatura [°C]			
200_LB0	217.0	250.8	289.2	342.1
200_LB10	224.3	259.7	290.7	347.8
200_LB20	235.8	260.7	290.7	348.8
200_LB30	218.0	251.6	284.8	347.5

250_LB0	198.9	255.9	295.4	344.1
250_LB10	220.4	254.6	289.8	345.2
250_LB20	228.6	264.0	298.5	350.1
250_LB30	239.7	268.8	298.6	349.8
300_LB0	214.6	269.0	300.9	344.2
300_LB10	245.0	275.3	303.7	350.6
300_LB20	242.5	270.5	299	348.1
300_LB30	245.6	273.2	301.5	348.9

Na krzywych DTG (Rys. 30) obserwuje się 3 etapy degradacji dla wszystkich pianek. Pierwszy etap degradacji zachodzi w zakresie temperatur 220-280°C i jest związany z degradacją TCCP (temp. degradacji 224°C) oraz dekompozycji elastycznych segmentów, pochodzących od zastosowanych polioli. Podczas drugiego etapu degradacji (ok 350°C) dochodzi do degradacji segmentów sztywnych poliuretanu, podczas której powstają głównie małowcząsteczkowe aminy i ditlenek węgla [190]. Dla pianki 250\_LB30 obserwuje się dodatkowy pian ok 410°C związany z dekompozycją biopoliolu [184]. W trzecim etapie degradacji zachodzącym w zakresie temperatur 430 – 570°C dochodzi do termolizy organicznych pozostałości z poprzednich etapów [191]. Wprowadzenie biopoliolu do formulacji pianek spowodowało przesunięcie krzywych DTG w stronę wyższych temperatur, co potwierdza zwiększenie stabilności termicznej.

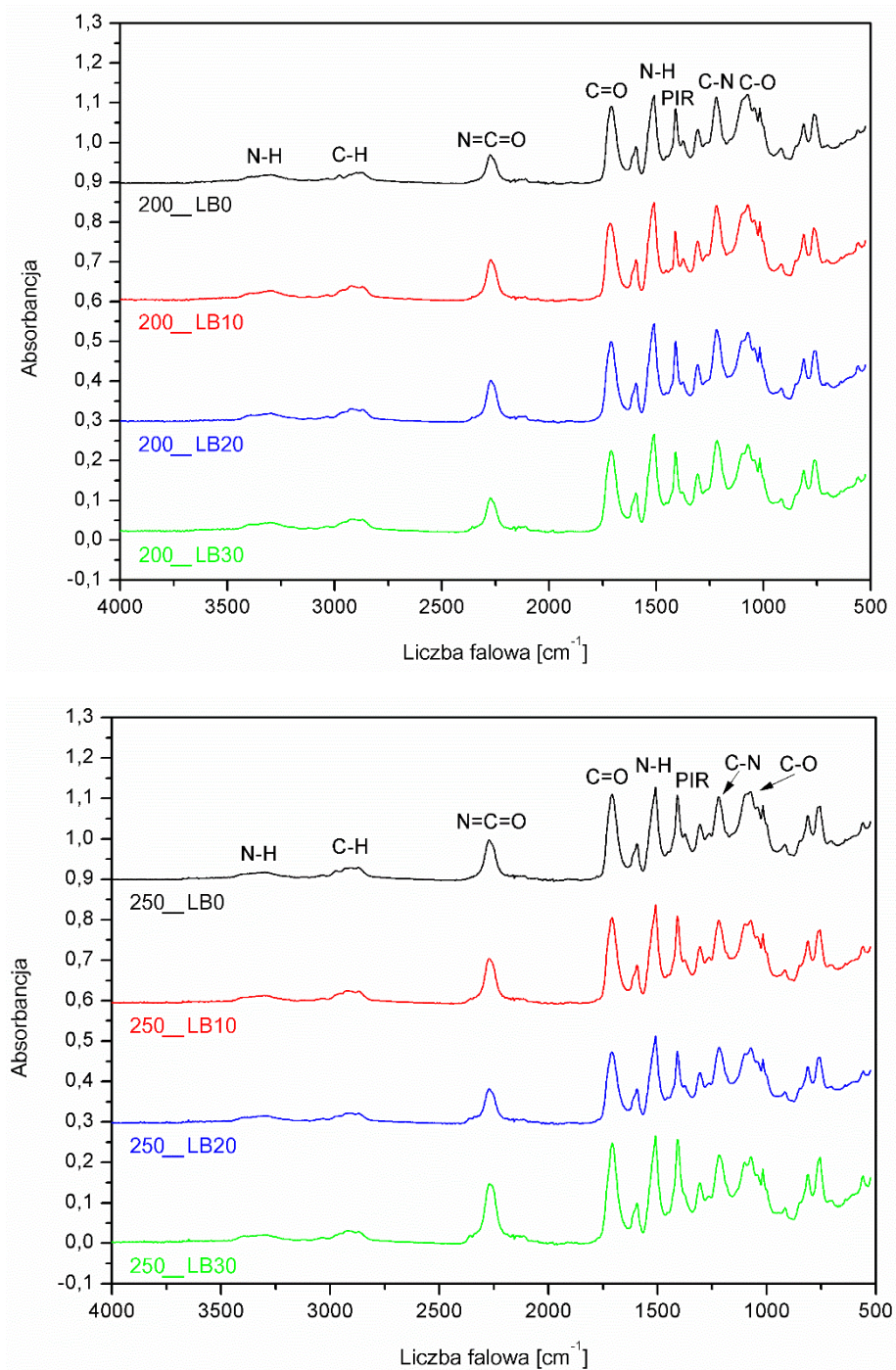


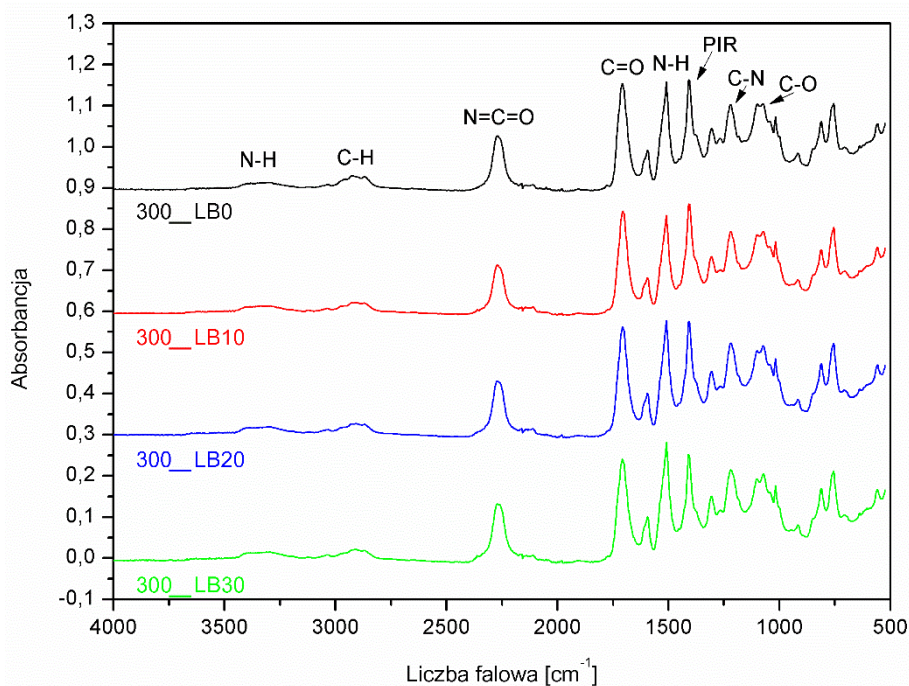
**Rys. 30.** Krzywe DTG sztywnych pianek PUR-PIR.

## 10.4. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) oraz analiza głównych czynników.

### 10.4.1. Analiza widm FTIR

Rys. 31 przedstawia widma FTIR dla otrzymanych pianek PUR-PIR.

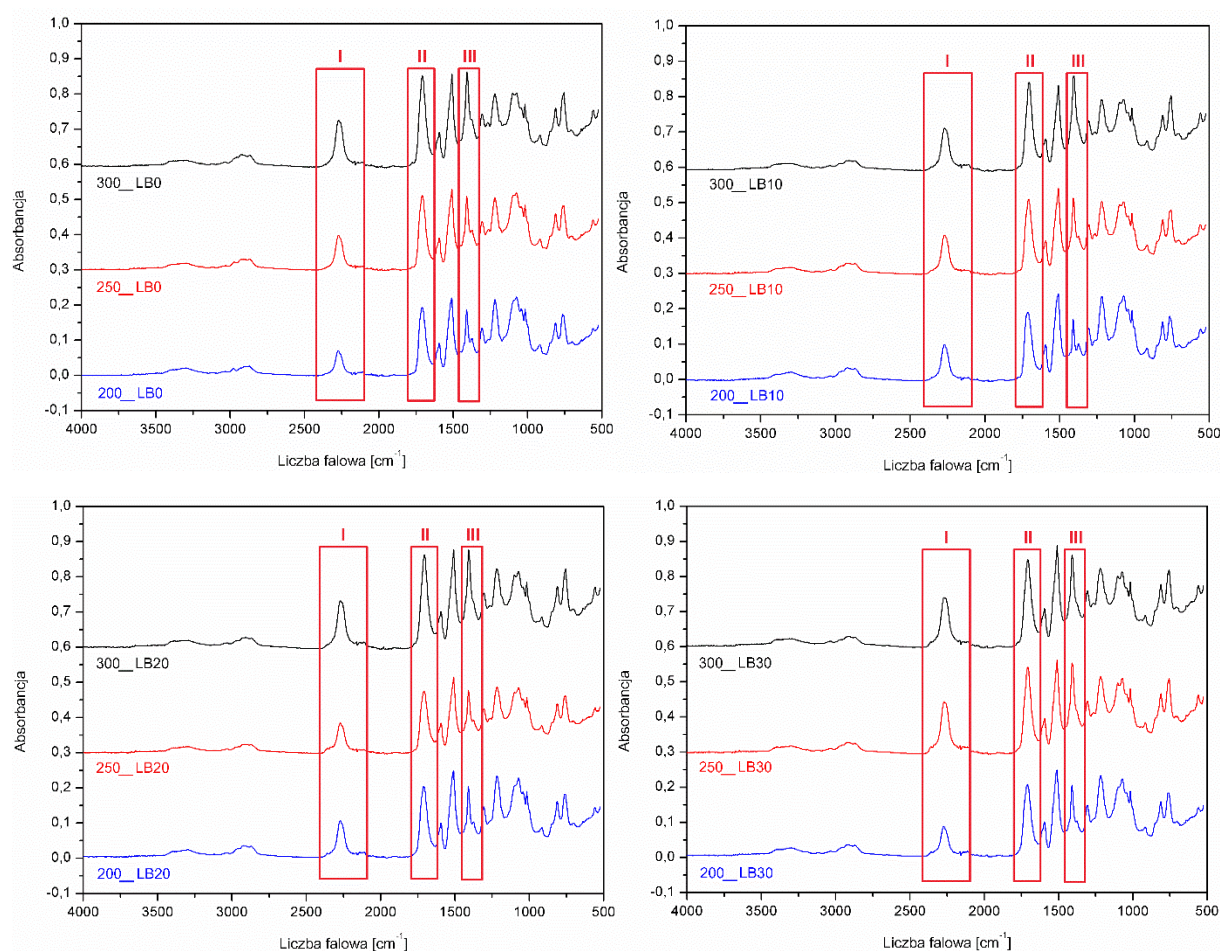




**Rys. 31.** Widma FTIR otrzymanych pianek PUR-PIR.

Badania metoda FTIR wykazały, że dodatek biopoliolu nie wpływa znacząco na strukturę otrzymanych pianek. Pasma absorbcyjne w zakresie  $3290\text{-}3320\text{cm}^{-1}$  przypisano drganiom rozciągającym grup N-H w grupach uretanowych. Drgania zginające tych grup obserwuje się w zakresie  $1510\text{-}1520\text{cm}^{-1}$  [192]. Pasma w zakresie  $1705\text{-}1715\text{cm}^{-1}$  przypisano drganiom rozciągającym grup C=O. W zakresie  $1200\text{-}1215\text{cm}^{-1}$  występujące pasma można przypisać drganiom rozciągającym wiązań C-N w grupach uretanowych [193]. Opisane wyżej sygnały potwierdzają obecność grup uretanowych. Występujące w zakresie  $1410\text{-}1415\text{cm}^{-1}$  pasma absorbancji związane są z obecnością pierścieni izocyjanurowych [194]. Sygnały obserwowane w zakresie  $2260\text{-}2280\text{cm}^{-1}$  świadczą o obecności grup N=C=O, co związane jest z wysoką zawartością indeksu izocyjanianowego (nadmiarem izocyjanianu) [195]. W przedziałach liczb falowych  $2960\text{-}2975$  oraz  $2860\text{-}2870\text{cm}^{-1}$  obserwuje się sygnały odpowiedzialne za asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające wiązań C-H w grupach metylenowych łańcuchów polimeru. Multipletowe sygnały w zakresie  $1000\text{-}1090\text{cm}^{-1}$  związane są z drganiami wiązań grupy C-O występujących w grupach estrowych i eterowych zastosowanych polioli [196]. Na Rys. 32 przedstawiono widma FTIR pianek w zależności od indeksu izocyjanianowego. We wszystkich materiałach wraz ze wzrostem  $I_{\text{ISO}}$  obserwuje się wzrost pasma absorbancji obszaru I, II i III związanych z drganiami grup N=C=O, C=O oraz PIR. Wzrost pasma absorbancji w obszarze I spowodowany jest użyciem większej ilości

izocyjanianu. Wzrost pasm absorbancji w obszarze II i III potwierdza powstanie struktur poliizocyjanianowych [197].

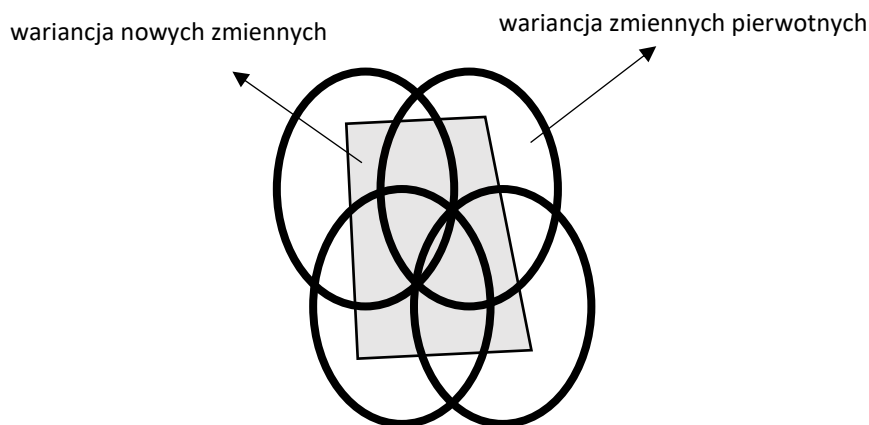


Rys. 32. Widma FTIR pianek w zależności od  $I_{ISO}$ .

#### 10.4.2. Analiza głównych czynników

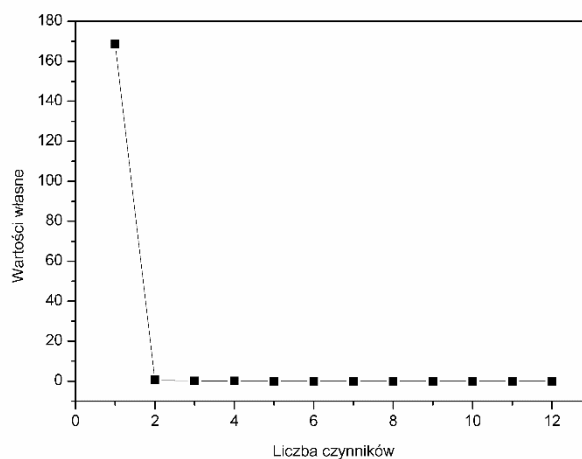
W celu określenia zawartości poliizocyjanianu oraz poliuretanu w strukturze pianek przeprowadzono analizę głównych czynników (PCA), wykorzystując algorytm izolacji widm Malinowskiego. Wykorzystanie analizy głównych składowych pozwala na zmniejszenie liczby zmiennych, interpretację relacji między składowymi oraz graficznej prezentacji konfiguracji porównywanych zmiennych. Ogólnie analiza głównych czynników polega na interpretacji zbioru danych  $X$ , w której znajduje się  $Y$  zmiennych. Na podstawie dostarczonych danych dokonuje się transformacji zmiennych pierwotnych w nowe, tzw. główne czynniki. Nowa zmienna powinna wyjaśniać maksymalną ilość wariacji zmiennych pierwotnych (Rys. 33). Wariacja nowej zmiennej wyjaśniającej pewną ilość zmiennych pierwotnych jest nazywana jej wartością własną [198].





**Rys. 33.** Schematyczne przedstawienie idei analizy głównych czynników.

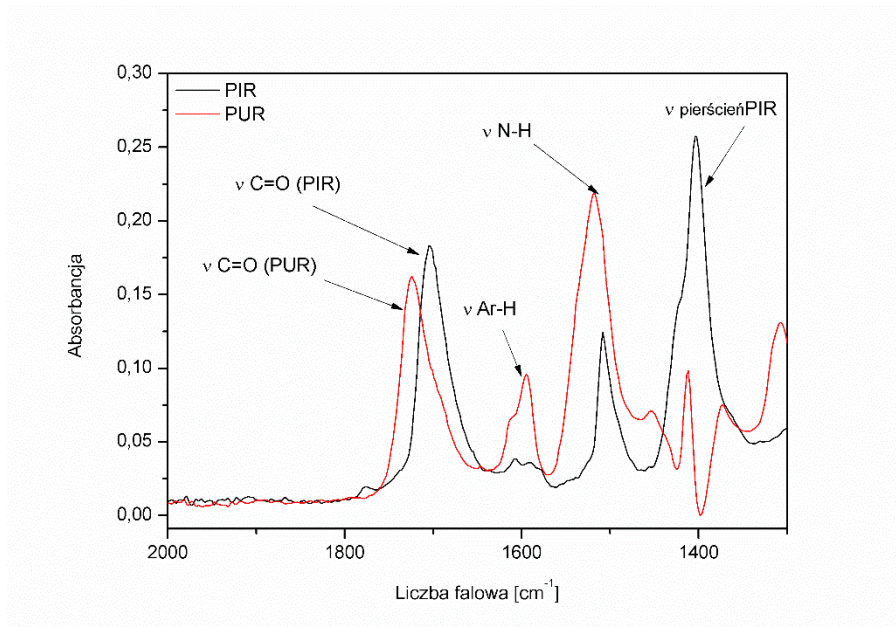
Analiza głównych czynników dla widm FTIR pianek PUR-PIR wykazała 2 główne czynniki mające na nie wpływ, co zostało przedstawione na Rys. 34.



**Rys. 34.** Wartości własne dla 12 czynników (12 widm pianek PUR-PIR).

Po wyznaczeniu ilości głównych składowych wyizolowano widma czystych składników wykorzystując algorytm widm Malinowskiego. Stwierdzono, że dwie składowe stanowią: widmo pochodzące od PUR oraz od PIR, co zostało przedstawione na Rys. 35. W przedstawionym zakresie liczb falowych  $1300\text{-}2000\text{cm}^{-1}$  zauważyć można rozdzielanie pasma absorbancji dla wiązania C=O, dla poszczególnych składników. Przesunięcie pasma absorbancji dla widma PIR w stronę niższych wartości liczb falowych zostało zaobserwowane przez innych badaczy. Xu i inni [199] stwierdzili, że grupa karbonylowa w piance PIR związana z pierścieniem izocyjanianowym wykazuje efekt sprzężenia z pierścieniem, czego skutkiem jest przesunięcie pików absorbancji w stronę niższych wartości. Inne zaprezentowane na Rys. 35 pasma są charakterystyczne dla poszczególnych składników. Pasma absorbancji w zakresie

1595cm<sup>-1</sup> w poliuretanie potwierdzają obecność pierścieni aromatycznych pochodzących od izocyjanianu [200]. Brak tego pasma absorpcyjności w przypadku pianki PIR przy jednoczesnym pojawieniu się pasma przy 1403cm<sup>-1</sup> potwierdza powstanie produktów trimeryzacji grup izocyjanianowych.



**Rys. 35.** Widmo głównych czynników: PUR oraz PIR.

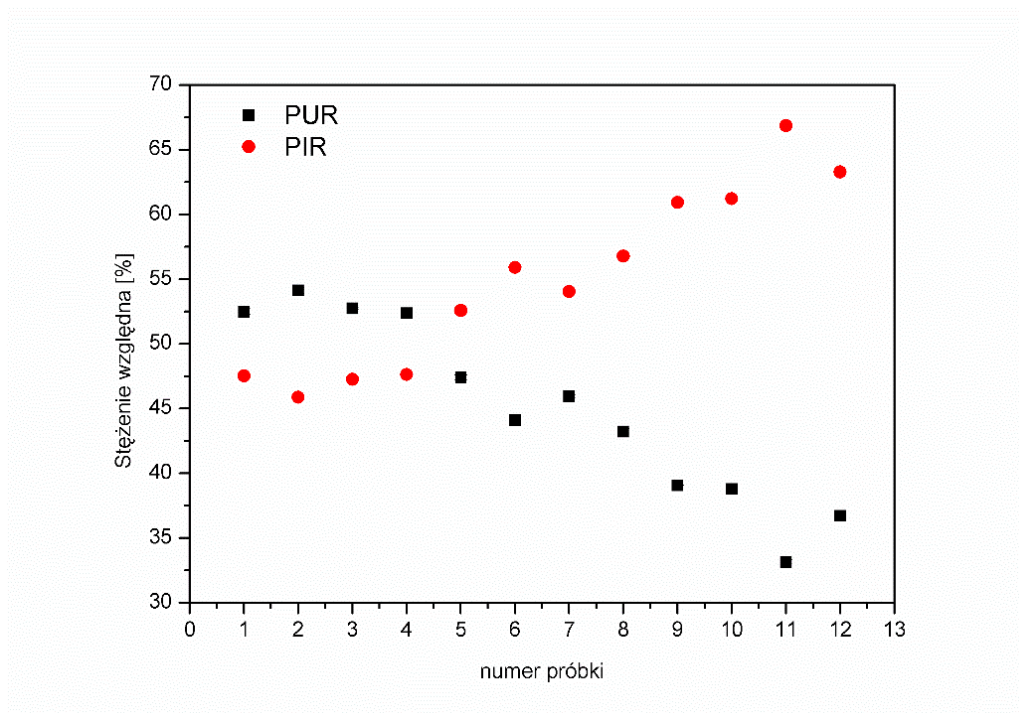
W celu obliczenia udziału procentowego poszczególnych składowych w piankach PUR-PIR obliczono stężenia względne zgodnie ze wzorem (7):

$$C_{w,a} = \frac{C_a}{C_a + C_b} \quad (7)$$

gdzie:  $C_{w,a}$  oznacza stężenie względne czynnika a (pierwszego) w mieszaninie,  $C_a$  - stężenie czynnika a,  $C_b$  - stężenie czynnika b. Na Rys. 36 przedstawiono zestawione stężenia względne dla poszczególnych czynników, a opis próbek w Tab. 16.

**Tab. 16.** Opis próbek użytych do obliczenia stężenia względnego.

Nr próbki	Symbol pianki
1, 2, 3, 4	200_LB0, 200_LB10, 200_LB20, 200_LB30
5, 6, 7, 8	250_LB0, 250_LB10, 250_LB20, 250_LB30
9, 10, 11, 12	300_LB0, 300_LB10, 300_LB20, 300_LB30



**Rys. 36.** Stężenia względne głównych czynników.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzić można, że wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego wzrasta stężenie względne PIR w piance. Zauważyć można, że stężenie obu czynników jest od siebie zależne, tzn., jeżeli stężenie PIR maleje stężenie PUR rośnie i odwrotnie. Analizując otrzymane wyniki stwierdzić można, że wprowadzenie biopoliolu LB do formulacji pianek powoduje zmiany stężeń względnych ugrupowań uretanowych i izocyjanurowych. Dla pianek otrzymanych z  $I_{ISO} = 200$  nie obserwuje się dużych zmian, tylko pianka 200\_LB10 wykazała niższe stężenie względne PIR w porównaniu do pozostałych pianek. Pianki z indeksem izocyjanianowym 250 oraz 300 wykazują większe stężenie PIR wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu LB. Na podstawie wykonanych w pracy badań właściwości fizycznych wnioskowano wcześniej, że za zmniejszenie zawartości frakcji zolu, zwiększenie temperatur zeszklenia oraz stabilności termicznej pianek odpowiedzialne jest większe usieciowanie materiału związane z większą ilością biopoliolu LB. Jak wykazała analiza głównych czynników na zmianę wyżej wymienionych parametrów mogło również wpłynąć większe stężenie PIR w badanych próbkach. Stężenia poszczególnych składowych w rzeczywistości mogą różnić się wartościami, nie mniej jednak przedstawiona analiza dostarcza cennych informacji dotyczących składu analizowanego materiału.

## 10.5. Analiza mikrostruktury oraz właściwości izolacyjnych

### 10.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

W Tab. 17 zawarte są parametry opisujące mikrostrukturę, współczynniki przewodności cieplnej oraz opór cieplny otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR. Średnice porów (mniejsza średnica elipsy) wyznaczono za pomocą programu ImageJ ze zdjęć mikroskopowych przy powiększeniu 100x. W Tab. 18 przedstawiono zdjęcia SEM pianek w powiększeniu 50x w celu lepszego pokazania kształtu komórek. Ogólnie wprowadzenie biopoliolu do formulacji pianek spowodowało niewielkie zwiększenie średnicy porów. Zmiana średnicy porów dla pianek zawierających 30% wag. LB w porównaniu do pianek otrzymanych z petrochemicznego polioliu nie jest duża. W zależności od  $I_{ISO}$  wynosi  $32\mu\text{m}$  ( $I_{ISO} = 200$ ),  $23\mu\text{m}$  ( $I_{ISO} = 250$ ) oraz  $15\mu\text{m}$  ( $I_{ISO} = 300$ ). Większy indeks izocyjanianowy spowodował nieznaczne zwiększenie średnicy porów, co spowodowane mogło być większą ilością użytego poroforu. Wprowadzenie biopoliolu LB do formulacji pianek spowodowało zmiany w kształcie komórek. Dla pianek z  $I_{ISO} = 200$  wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu LB w formulacji zaobserwowano wydłużenie komórek w kierunku wzrostu pianki, co mogło być spowodowane wyższą temperaturą podczas syntezy [201]. Pianki zawierające biopoliol LB otrzymane przy  $I_{ISO} = 250$  oraz 300 wykazywały podobny kształt komórek w porównaniu do pianki otrzymanej z petrochemicznego polioliu, co spowodowane mogło być względnie niedużą ilością biopoliolu w masie pianki (max 30% wag). Hejna i inni [202] zauważyli, że istotne zmiany w kształcie komórek obserwuje się dopiero dla ok 50% wag. zawartości biopoliolu otrzymanego z odpadowej gliceryny.

**Tab. 17.** Średnie wartości średnicy porów oraz właściwości termoizolacyjne otrzymanych pianek.

Symbol pianki	Średnica porów [ $\mu\text{m}$ ]	Współczynnik przewodności cieplnej [ $\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ]	Opór cieplny ( $d = 0.02\text{m}$ ) [ $\text{m}^2\cdot\text{K/W}$ ]
200_LB0	$147 \pm 26$	26.98	0.741
200_LB10	$152 \pm 32$	25.33	0.790
200_LB20	$178 \pm 35$	24.74	0.808
200_LB30	$179 \pm 25$	24.69	0.810
250_LB0	$154 \pm 25$	26.15	0.765
250_LB10	$158 \pm 26$	25.38	0.788

250_LB20	173 ± 29	25.25	0.792
250_LB30	177 ± 34	24.91	0.803
300_LB0	176 ± 30	26.09	0.767
300_LB10	187 ± 25	25.44	0.786
300_LB20	182 ± 30	25.11	0.796
300_LB30	191 ± 38	24.83	0.806

W Tab. 17 przedstawiono również właściwości termoizolacyjne pianek, które opisane są w postaci współczynnika przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) oraz oporu cieplnego (R). Wymienione parametry determinują potencjalne możliwości aplikacyjne pianek PUR-PIR jako materiałów termoizolacyjnych. Opór cieplny ściśle związany jest ze współczynnikiem przewodności zależnością (8):

$$R = \frac{d}{\lambda} \quad (8)$$

gdzie:

d – grubość warstwy materiału [m]

$\lambda$  – współczynnik przewodności cieplnej [W/m·K]

W przypadku pianek PUR-PIR na wartość współczynnika  $\lambda$  wchodzi elementy:  $\lambda_{\text{gaz}}$ ,  $\lambda_{\text{PU-PIR}}$ ,  $\lambda_{\text{radiacji}}$  and  $\lambda_{\text{konwekcji}}$  [203]. Analizując skład całej objętości pianki PUR-PIR zauważyć można, że w przypadku materiałów o mniejszej gęstości pozornej najistotniejszym parametrem wpływającym na wartość współczynnika  $\lambda$  jest gaz zawarty w porach (dokładniej  $\lambda_{\text{gaz}}$ ). Parametrami wpływającymi na wartość współczynnika przewodności cieplnej są również kształt oraz zawartość zamkniętych komórek. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem wymiarów komórek zwiększa się wartość współczynnika  $\lambda$  [204]. Rodzaj komórek (zamknięte lub otwarte) wpływa na konwekcyjny transport ciepła w piance. Wzrost zawartości komórek zamkniętych ogranicza ruch ciepła utrudniając wymianę gazową między lotnymi węglowodorami a powietrzem, zatem w przypadku materiałów z dużą zawartością zamkniętych komórek współczynnik przewodzenia związany z konwekcją jest pomijany [205].

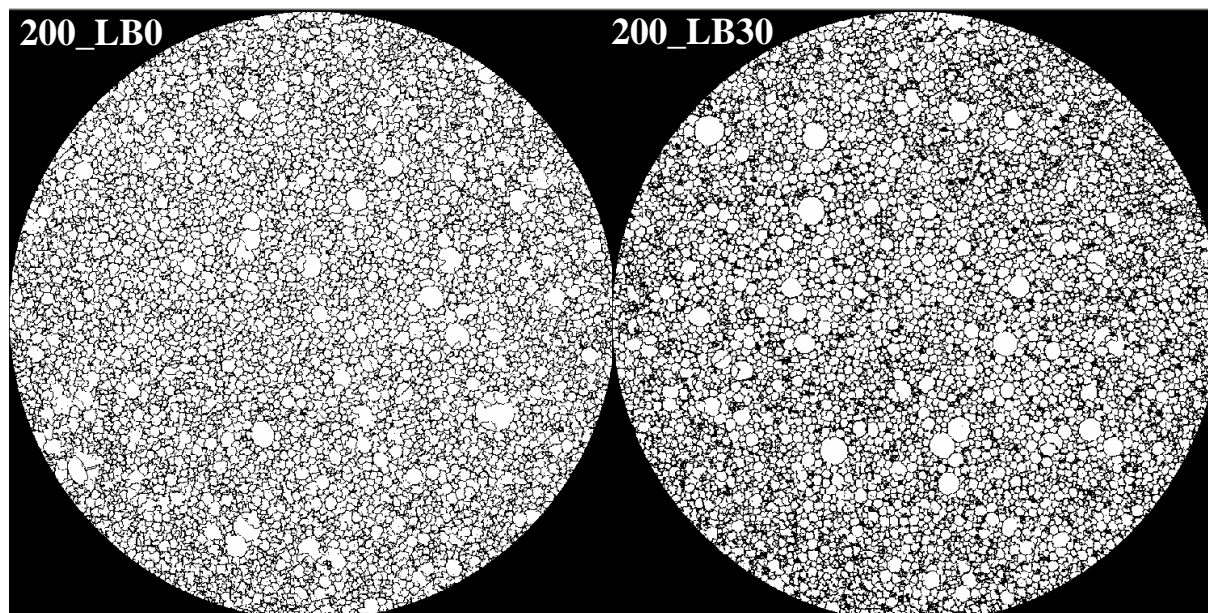
Wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu LB obserwuje się zmniejszenie wartości współczynnika  $\lambda$  o 2.29 mW/(m·K), 1.24 mW/(m·K) oraz 1.26 mW/(m·K), odpowiednio dla pianek z indeksem izocyjanianowym wynoszącym 200, 250 i 300. Największy spadek wartości współczynnika  $\lambda$  obserwuje się dla  $I_{\text{ISO}} = 200$ , co spowodowane mogło być zwiększeniem wymiarów komórek, które wypełniał porofor o niskim współczynniku  $\lambda = 15$  mW/(m·K).

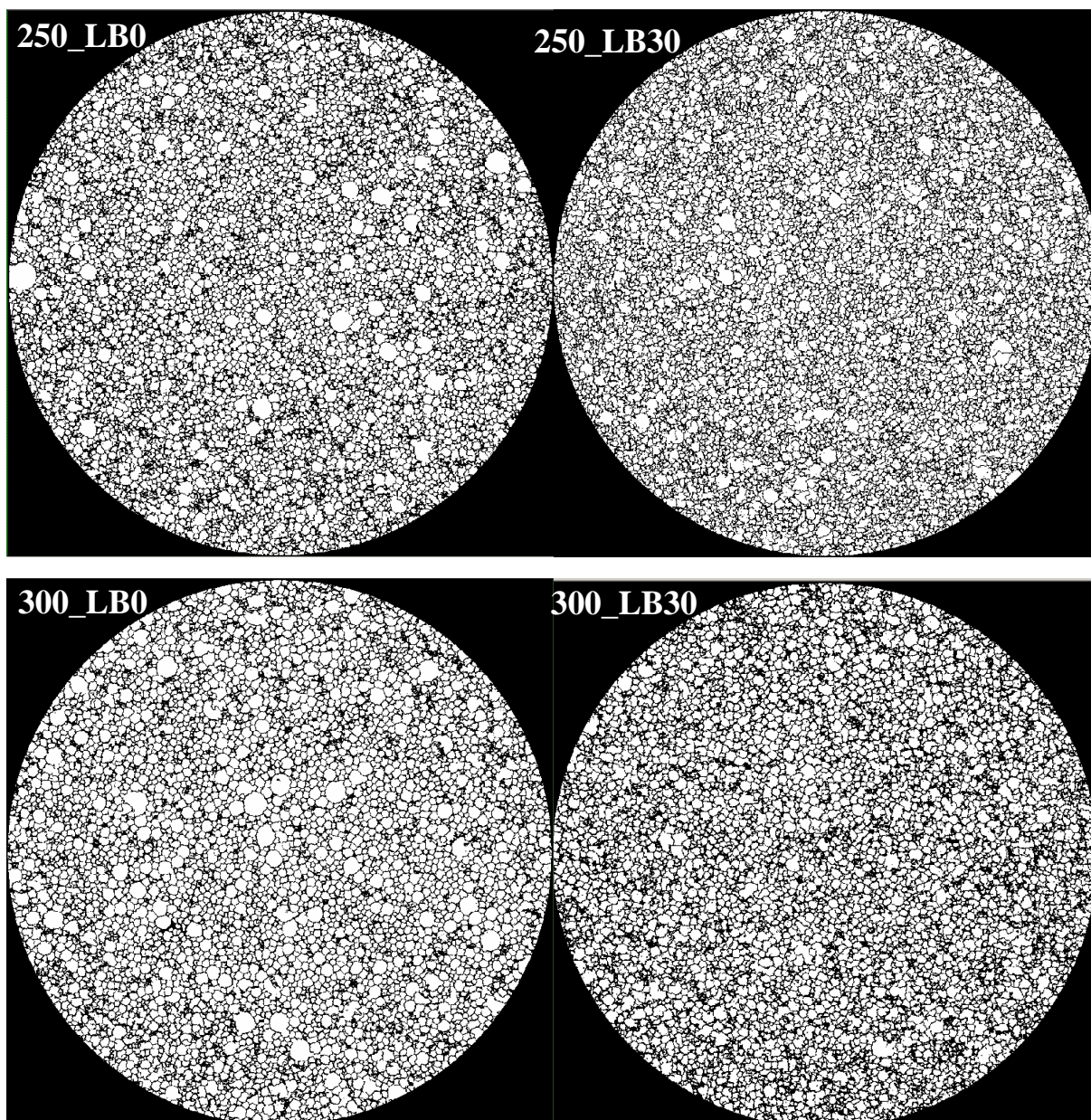
**Tab. 18.** Zdjęcia SEM pianek PUR-PIR.

Iso	Zawartość biopoliolu w formułacji pianek [% wag]			
	0	10	20	30
200				
250				
300				

### 10.5.2. Mikrotomografia komputerowa

Mikrotomografia rentgenowska (zwana mikro-CT lub  $\mu$ CT) jest techniką obrazowania 3D, wykorzystującą promieniowanie rentgenowskie do tworzenia przekrojów obiektu fizycznego, które służą do odtworzenia modelu wirtualnego (model 3D). Mikrotomograf rentgenowski zastosowany w tym badaniu reprezentuje nową generację systemów mikrotomografii komputerowej o wysokiej rozdzielczości [206, 207]. W porównaniu ze zwykłymi mikrotomografami rentgenowskimi, użyty skaner ma dwie podstawowe zalety: a) możliwość zbadania dużych próbek o średnicy do 150mm, b) większa precyzja skanu (2-3 mikrony). Na Rys. 37 przedstawiono przekroje 2D pianek PUR-PIR. Zauważyć można, że dla wszystkich układów wprowadzenie biopoliolu LB spowodowało zmniejszenie średnicy porów, co zostało potwierdzone na histogramach (Tab. 20). Dla układów 250\_LB oraz 300\_LB zauważyć można, że wprowadzenie biopoliolu LB do formulacji spowodowało powstanie równomiernych porów. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że w niektórych przypadkach pory zostały „sztucznie” zamknięte lub podzielone. Jest to spowodowane bardzo cienkimi ściankami porów w piance, będącymi na granicy oznaczalności mikrotomografu.





Rys. 37. Zdjęcia 2D wykonane mikrotomografem komputerowym pianek PUR-PIR.

W Tab. 19 zaprezentowano przedstawiono wybrane właściwości charakteryzujące morfologię pianek PUR-PIR. Wszystkie parametry zostały wyznaczone z obrazów 3D przedstawionych w Tab. 21. Ogólnie zauważyć można, że średnice porów wyznaczone przy użyciu  $\mu$ CT różnią się od wartości otrzymanych z wykorzystaniem SEM. Różnice w tych wartościach mogą wynikać z:

- większej ilości analizowanych porów techniką  $\mu$ CT (10000), w porównaniu z SEM (100)
- grubości ścianki porów na granicy oznaczalności  $\mu$ CT, co wymusiło ich „sztuczne” zamknięcie
- niewłaściwym podziałem porów w przypadku przez  $\mu$ CT.



Niezależnie od techniki wyznaczania obserwuje się wzrost średnicy porów wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Wyniki z SEM wskazują, że dodanie biopoliolu LB do formulacji pianek powoduje zwiększenie średnicy porów, a wyniki otrzymane z  $\mu$ CT sugerują odwrotną zależność. Należy jednak zwrócić uwagę, że niezależnie od techniki pomiarowej różnice w średnicach porów są niewielkie i mieszczą się w zakresie błędu.

**Tab. 19.** Właściwości morfologiczne pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Średnica porów (SEM) [ $\mu\text{m}$ ]	Średnica porów ( $\mu$ CT) [ $\mu\text{m}$ ]	Objętość porów [ $\text{mm}^3 \cdot 10^{-3}$ ]	Porowatość [%]
<b>200_LB0</b>	147 ± 26	117 ± 43	8.9 ± 18	58
<b>200_LB30</b>	179 ± 25	108 ± 44	6.5 ± 15	81
<b>250_LB0</b>	154 ± 25	115 ± 46	8.3 ± 21	83
<b>250_LB30</b>	177 ± 34	95 ± 31	5.4 ± 9	80
<b>300_LB0</b>	176 ± 30	131 ± 55	11.0 ± 27	84
<b>300_LB30</b>	191 ± 28	124 ± 35	7.2 ± 9	83

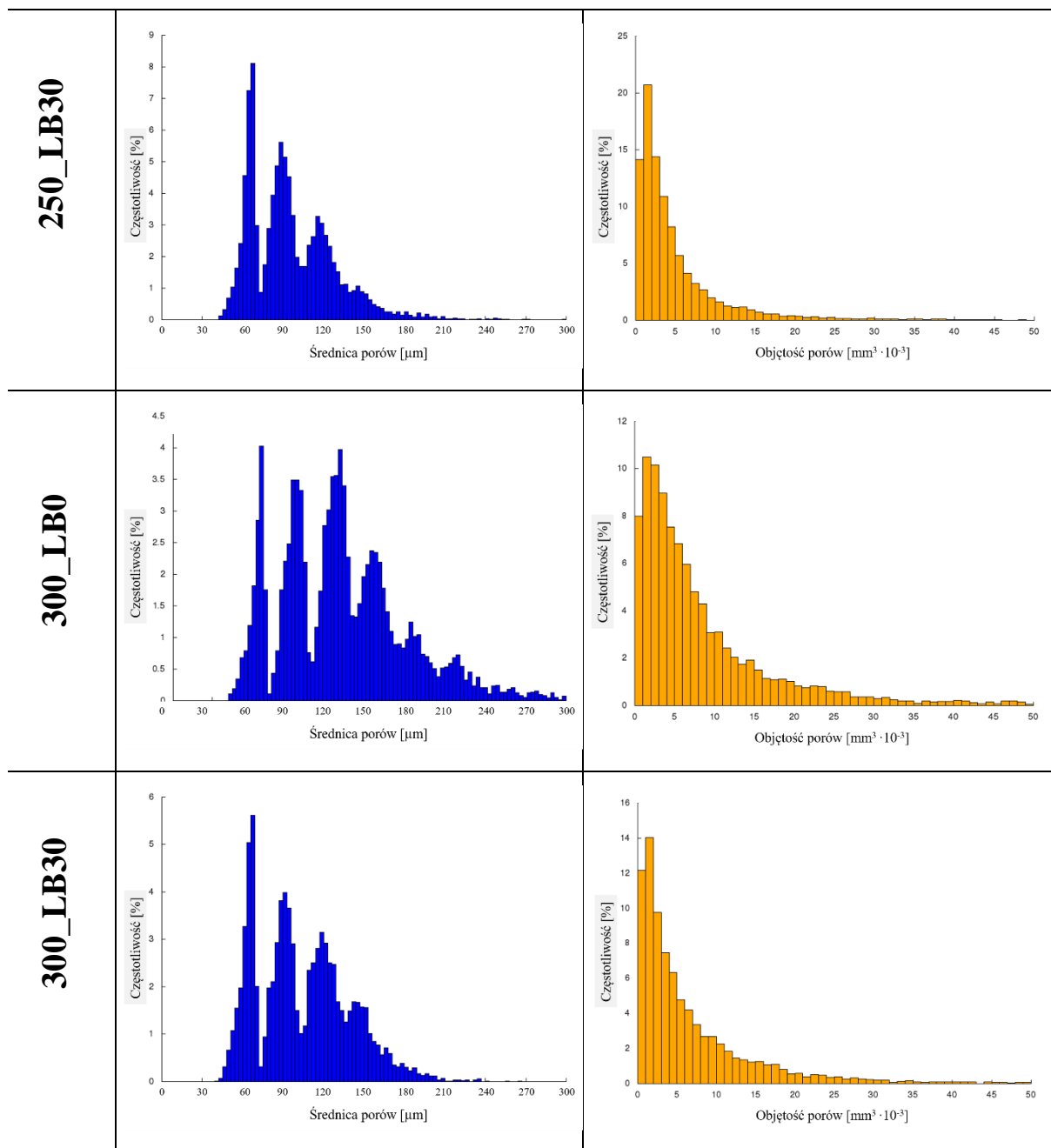
Wraz ze wzrostem zawartości biololiolu LB obserwuje się zmniejszenie średniej objętości porów. Porównując objętość porów ze średnicą nie można jednoznacznie stwierdzić zmiany kształtu porów. Zdjęcia SEM wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu następuje wydłużenie porów w kierunku wzrostu dla pianki 200\_LB30. Dla tej pianki obserwuje się również najmniejszą zmianę objętości porów oraz największą zmianę średnicy porów, w porównaniu z pianką otrzymaną z petrochemicznego polioliu, co potwierdza wydłużenie komórek. Innym ważnym parametrem przedstawionym w Tab.19 jest porowatość pianek PUR-PIR, definiowana wzorem (9):

$$p = \frac{V_{porów}}{V_{PUR-PIR}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Ogólnie, jeżeli porowatość materiałów jest stała przy jednoczesnym zmniejszeniu średnicy porów obserwuje się zwiększenie wytrzymałości mechanicznej [208]. Ciecierska i inni [209] stwierdzili, że na porowatość sztywnych pianek poliuretanowych wpływa również lepkość mieszaniny polioliowej. Ich badania wykazały, że większa lepkość mieszaniny polioliowej przyczyniła się do powstania bardziej porowatej struktury, jednocześnie nie zmieniając wielkości porów. W takim przypadku obserwowano pogorszenie właściwości mechanicznych.

Tab. 20. Histogramy wielkości porów oraz objętości porów.

Symbol pianki	Rozrzut wielkości porów	Rozrzut objętości
200_LB0		
200_LB30		
250_LB0		

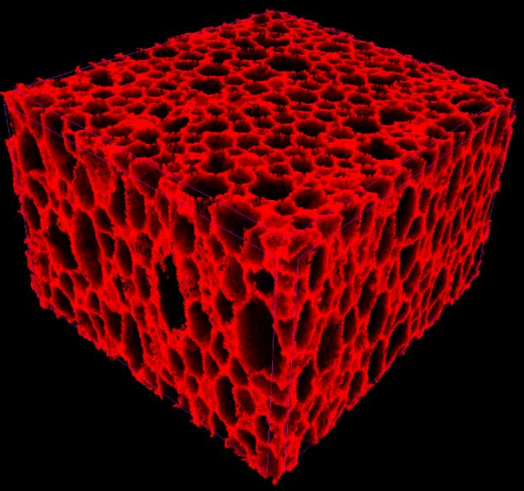
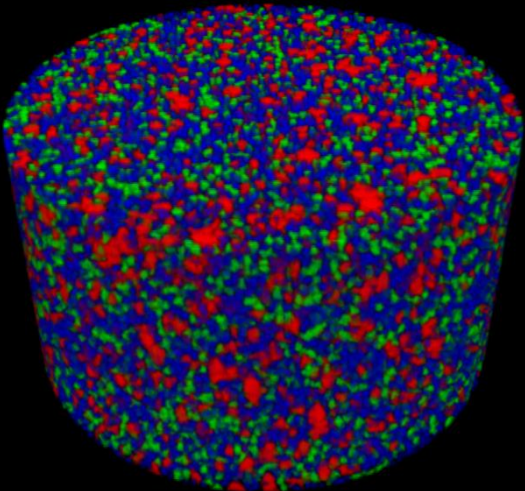




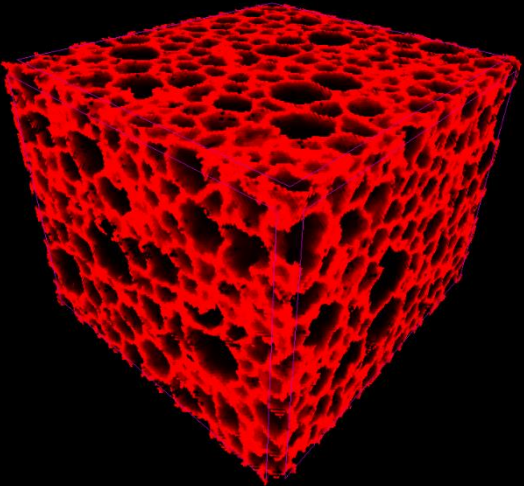
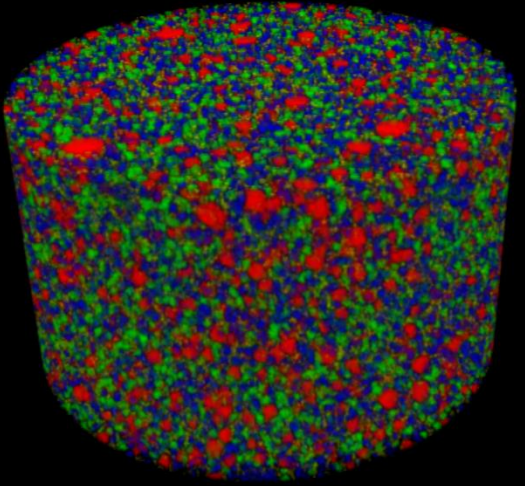






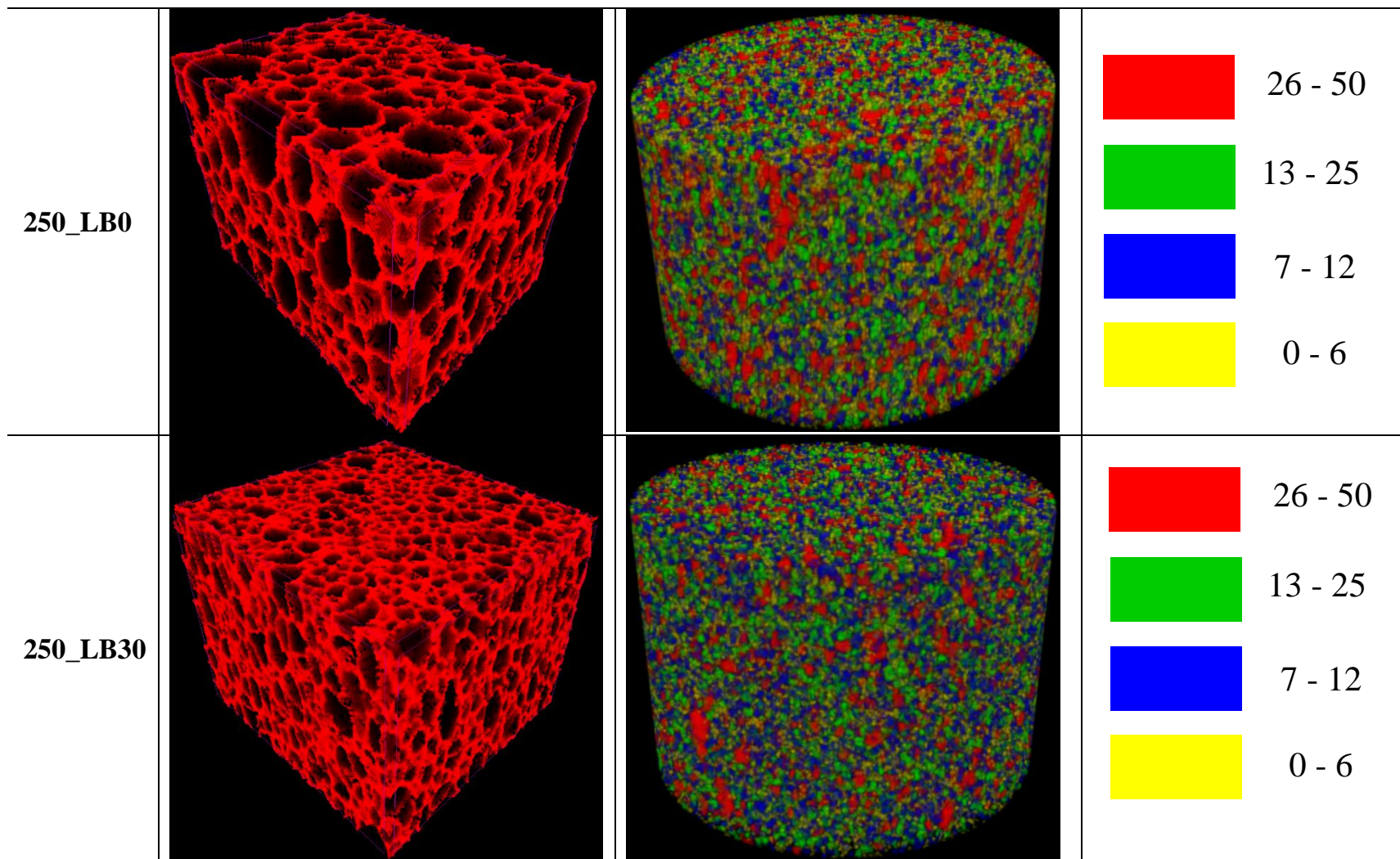
Analizując histogramy (Tab. 20) zauważyć można, że dodatek biopoliolu LB do formulacji pianek nie zmienia znacząco kształtu histogramów. W przypadku średnicy porów obserwuje się cztery główne obszary w okolicy: 60, 90, 120 oraz 150  $\mu\text{m}$ . Ogólne dla wszystkich pianek zawierających 30% wag. biopoliolu LB obserwuje się zwiększenie częstości występowania obszaru 60  $\mu\text{m}$  w porównaniu do pianek otrzymanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu, co wpływa na zmniejszenie średnicy porów. Analizując wartości objętości, zauważyć można, że dla wszystkich pianek częściej występują pory o małych objętościach. Dodatkowo obserwuje się wzrost zawartości procentowej mniejszych objętości porów wraz ze wzrostem zawartości biopoliolu LB. Rozkład objętości porów w piankach został przedstawiony na

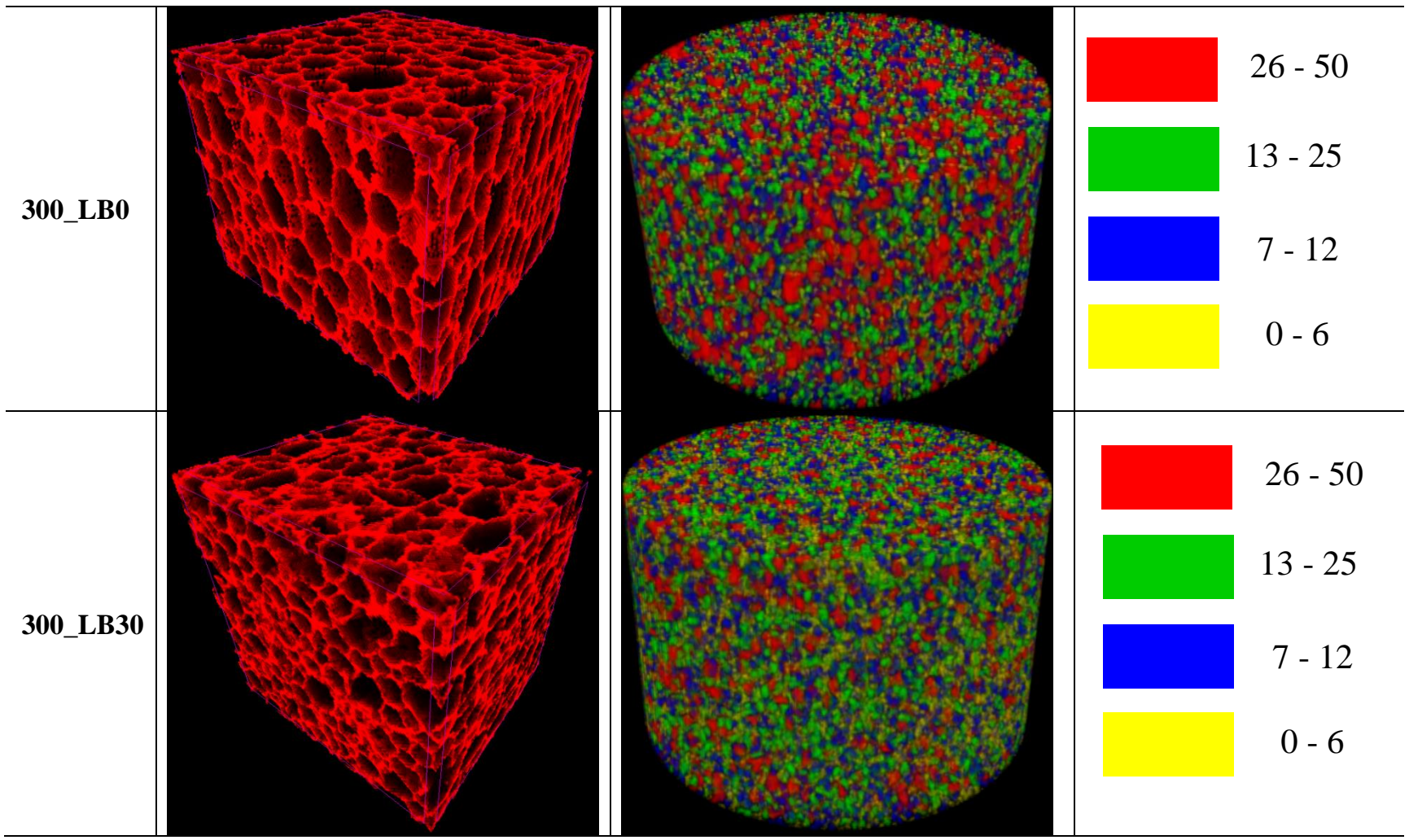


obrazie 3D w Tab. 21. Wszystkie pianki zawierające 30% wag. biopoliol LB charakteryzują się równomiernym rozkładem porów o objętościach w zakresie  $0 - 0.05\text{mm}^3$ . W piance 200\_LB0 dominują pory o objętości w zakresie  $0.007 - 0.012\text{mm}^3$ , w piance 250\_LB0 obserwuje się dużą zawartość porów o objętości w zakresie  $0 - 0.006\text{mm}^3$  a pianka 300\_LB0 zawiera dominującą ilość porów o objętości  $0.026 - 0.050\text{mm}^3$ . W literaturze brak jest prac dotyczących analizy morfologii sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z biopolioli przy użyciu mikrotomografu komputerowego.

Tab. 21. Obrazy 3D pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Szkielet pianki	Rozrzut objętości	Skala [ $\text{mm}^3 \cdot 10^{-3}$ ]
200_LB0			 26 - 50  13 - 25  7 - 12  0 - 6
200_LB30			 26 - 50  13 - 25  7 - 12  0 - 6





## Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono sposób otrzymywania biopoliolu w jednoetapowym procesie upłynniania biomasy pochodzenia morskiego odpadową gliceryną oraz poli(tlenkiem etylenu). Omówiono wpływ parametrów procesu na liczbę hydroksylową, konwersję biomasy, strukturę produktu oraz jego właściwości reologiczne. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury maleje liczba hydroksylowa oraz rośnie konwersja biomasy, co świadczy o postępie reakcji. W zależności od użytego rozpuszczalnika reakcja zachodziła z różną wydajnością. Dla mieszaniny rozpuszczalników zawierających glicerynę odpadową obserwowano pojawienie się pasma absorpcji mogącego pochodzić od grup karbonylowych lewulinianu, co może potwierdzać zajście proponowanej reakcji (Rys. 20). Wraz ze wzrostem temperatury reakcji zmieniała się lepkość biopolioli. Przy zastosowaniu wszystkich używanych rozpuszczalników lepkość upłynnionej biomasy malała przy temperaturach reakcji wynoszących najwyżej 150°C, powyżej tej temperatury lepkość rosła, co mogło być spowodowane kondensacją rozpuszczalnika bądź powstawaniem bardziej rozgałęzionych struktur. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika biopoliole wykazywały różne właściwości reologiczne. Większość biopolioli wykazywała charakter cieczy rozrzedzanych ścinaniem, co jest korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia. Wraz ze wzrostem temperatury procesu upłynniała zaobserwowano wzrost zawartości wody w otrzymanych biopoliolach, co potwierdza większy stopień przereagowania. Stwierdzono również, że wraz ze wzrostem zawartości PEG400 w mieszaninie rozpuszczalników powstaje mniej wody jako produktu ubocznego reakcji. Spowodowane to może być mniejszą reaktywnością PEG400, w porównaniu z odpadową gliceryną. Ostatecznie stwierdzono, że najbardziej korzystnymi właściwościami charakteryzuje się biopoliol otrzymany w wyniku reakcji prowadzonej przez 6 godzin w temperaturze 150°C oraz z zastosowaniem mieszaniny rozpuszczalników 50G50P.

Biopoliol otrzymany w wyżej wymienionych warunkach zastosowano do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, w celu potwierdzenia możliwości zastąpienia w formulacji części petrochemicznego polioliu. Do formulacji pianek wprowadzono maksymalnie 30% wag. biopoliolu. Stwierdzono, że dodatek biopoliolu spowodował skrócenie czasu wzrostu pianek oraz większy wzrost temperatury podczas syntezy, co świadczy o zwiększeniu reaktywności układu. Wprowadzenie biopoliolu do formulacji wpłynęło również na właściwości mechaniczne pianek. Pianki otrzymane z użyciem biopoliolu charakteryzowały się większą wytrzymałością na ściskanie oraz wyższą wartością temperatury zeszklenia, co mogło być spowodowane większym usztywnieniem materiału. Wraz ze wzrostem zawartości



reszt biopoliolu w piankach obserwowano również poprawę stabilności termicznej oraz właściwości termoizolacyjnych. Analiza spektroskopowa oraz analiza głównych czynników potwierdziła obecność grup poliuretanowych oraz pierścieni izocyjanurowych w piankach. Zawartość reszt biopoliolu w piankach skutkowała nieznacznie na mniejszą średnicą porów i spowodowała ich wydłużenie w kierunku wzrostu. Na podstawie wyników otrzymanych przy użyciu mikrotomografu stwierdzono, że dodatek biopoliolu spowodował powstanie porów o bardziej regularnych objętościach. Ogólnie stwierdzić można, że dodatek otrzymanego biopoliolu w ilości do 30% wag. nie zmienia znacząco właściwości pianek PUR-PIR, a nawet polepsza wytrzymałość na sciskanie. Stanowi to dużą zaletę pod względem potencjalnego zastosowania go w produkcji poliuretanów.

Otrzymane wyniki oraz dane literaturowe sugerują, że dalsze badania powinny dotyczyć:

- określenia palności otrzymanych pianek PUR-PIR,
- określenia wpływu dodatku biopoliolu na procesy starzeniowe pianek,
- oceny wpływu większej ilości biopoliolu na właściwości sztywnych pianek PUR-PIR.

Przestawione w pracy wyniki w pełni potwierdzają hipotezę, że upłynniona biomasa pozyskiwana ze środowiska wodnego stanowi alternatywę dla polioli pochodzenia petrochemicznego stosowanych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.

## Literatura

1. Prociak A., *Cell. Polymer.*, 26, 2007, 381.
2. Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Czasopismo Techniczne 1-Ch.*, 2009, 111.
3. Yeganeh H., Mehdizadeh M.R., *Eur. Polym. J.*, 40, 2004, 1233.
4. *Pat. JP 2004083695* (2002).
5. Petrović Z.S., Lukić M., Zhang W., Shirley W., *Fatty Acid-Based Polyols And Polyurethanes*, Academy of Science and Arts of Serbian Republic, Scientific Sessions vol. VII, Section of natural, Mathematical and Technical Sciences: Banja Luka, 2005.
6. Li Y., Luo X., Hu S., *Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives. W: Bio-based Polyols and Polyurethanes*, SpringerBriefs in Molecular Science, Springer, Cham, 2015, str.15-43.
7. Vlcek T., Petrović Z.S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 83, 2006, 247.
8. Sinadinović-Fiser S., Janković M., Petrović Z.S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 78, 2001, 725.
9. Petrović Z.S., Zlatanić A., Lava C.C., Sinadinović-Fiser S., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 2002, 293.
10. Lee C.S., Ooi T.L., Chuah C.H., Ahmad S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84, 2007, 1161.
11. Frankel E.N., Thomas F.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49, 1972, 10.
12. Kandanarachchi P., Guo A., Petrović Z., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 184, 2002, 65.
13. Petrović Z.S., Guo A., Javni I., Cvetković I., Hong D.P., *Polym. Int.*, 57, 2008, 275.
14. Arniza M.Z., Hoong S.S., Idris Z., Yeong S.K., Hassan H.A., Din A.K., Choo Y.M., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 92, 2015, 243.
15. Guo Y., Hardesty J.H., Mannari V.M., Massingill J.L., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 84, 2007, 929.
16. Guo A., Cho Y., Petrović Z.S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 2000, 3900.
17. Pott R.W.M., Howe C.J., Dennis J.S., *Bioresource Technol.*, 152, 2014, 464.
18. Petrov K., Petrova P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 87(3), 2010, 943.
19. Ionescu M., Petrović Z.S., *J. Cell. Plast.*, 46, 2010, 223.
20. Hu S., Luo X., Li Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132(6), 2015, 41425.
21. Luo X., Hu S., Zhang X., Li Y., *Bioresource Technol.*, 139, 2013, 323.
22. Piszczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Hejna A., Haponiuk J.T., *Eur. Polym. J.*, 57, 2014, 143.
23. Liang L., Mao Z., Li Y., Wan C., Wang T., Zhang L., *BioResources*, 1(2), 2006, 1.
24. Hassam E., Shurky N., *Ind. Crop. Prod.*, 27, 2008, 33.
25. Soares B., Gam N., Frerie C., Barros-Timmons A., Brandão I., Silva R., Neto C.P., Ferreira A., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2(4), 2014, 846.
26. Kosmela P., Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *Cellulose*, 23(5), 2016, 2929.
27. Chen F., Lu Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 2009, 508.
28. Hu S., Wan C., Li Y., *Bioresource Technol.*, 103, 2012, 227.
29. Wang Y., Wu J., Wan Y., Lei H., Yu F., Chen P., Lin X., Liu Y., Ruan R., *Int. J. Agric. & Biol. Eng.*, 2(2), 2009, 32.
30. Wilk-Woźniak E., *Przyroda Górnego Śląska*, 34, 2003, 10.
31. *Pat. WO2009148909* (2009).
32. Vazquez B., Deb S., Bonfield W., Roman J.S., *J. Biomed. Mater. Res.*, 63(2), 2002, 88.
33. Ramey D., Yang S.T., *Production of butyric acid and butanol from biomass*. Morgantown (WV): U.S. Department of Energy, Report No.DE-F-G02-00ER86106, 2004.
34. Delattre C., Fenoradosoa T., Michaud A., Galactans P., *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 54, 2011, 1075.
35. [algaebase.org](http://www.algaebase.org/) [Internet, data dostępu: 09.06.2018r.]. Adres: <http://www.algaebase.org/>.
36. Duckworth M., Hong K.C., Yaphe W., *Carbohydr. Res.*, 1(18), 1971, 1.

37. Kaeffer B., Benard C., Lahaye M., Blottiere H.M., Cherbut C., *Planta. Med.*, 65(6), 1999, 527.
38. Groth I., Grunewald N., Alban S., *Glycobiology*, 19(4) 2009, 408.
39. Tuvikene R., Truus K., Vaher M., Kailas T., Martin G., Kersen P., *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.*, 55, 2006, 40.
40. Li B., Lu F., Wei X., Zhao R., *Molecules.*, 13, 2008, 1671.
41. Jensen A., *Proc. Int. Seaweed Symp.*, 9, 1979, 17.
42. Atta-ur-Rahman, Choudhary M.I., Hayat S., Khan A.M., Ahmed A., *Chem. Pharm. Bull.*, 49(1), 2001, 105.
43. Yumiko Y.S., Ya-Pei H., Takwshi S., *J. Tokyo. Univ. Fish.*, 89, 2003, 1.
44. Balakrishnan C.P., Jenifer P., Esakkilingam M., *J. Pharmacogn. Phytochem.*, 2(4), 2013, 193.
45. Ellouali M., Boissonvidal C., Durand P., Jozefonvicz J., *Anticancer Res.*, 13(6A), 1993, 2011.
46. Glombitza K.W., Rosener H.U., Vilter H., Rauwald W., *Planta. Med.*, 24(4), 1973, 301.
47. Glombitza K.W., Gerstberger G., *Phytochemistry*, 3(24), 1985, 543.
48. Okada Y., Ishimaru A., Suzuki R., Okuyama T., *J. Nat. Prod.*, 67(1), 2004, 103.
49. Koch M., Gregson R.P., *Phytochemistry*, 11(23), 1984, 2633.
50. Ishitsuka M., Kusumi T., Kakisawa H., Kawakami Y., Nagai Y., Sato T., *Tetrahedron Lett.*, 51(15), 1974, 4463.
51. Sut J.C., Hassid W.Z., *Biochemistry*, 3(1), 1962, 468.
52. Frank H.A., Young A., Britton G., Cogdell R.J., *The Photochemistry of carotenoids*, vol. 8. New York: Springer Science & Business Media, 2006, 31.
53. Nozaki H., Ohira S., Takaoka D., Senda N., Nakayama M., *Chem. Lett.*, 4, 1995, 331.
54. Gerber N.N., *Tetrahedron Lett.*, 25(9), 1968, 2971.
55. Fattorusso E., Magno S., Santacroce C., Sica D., Impellizzeri G., Mangiafico S., Oriente G., Piattelli M., Sciuto S., *Phytochemistry*, 7(14), 1975, 1579.
56. Volkman J.K., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W., *Phytochemistry*, 4(52), 1999, 659.
57. Patterson G.W., *Lipids*, 2(6), 1971, 120.
58. Rezanka T., Vyhnalek O., Podojil M., *Folia Microbiol.*, 31, 1986, 44.
59. Jensen T.E., Sicko L.M., *J. Bacteriol.*, 2(106), 1971, 683.
60. Stal L.J., *FEMS Microbiol. Rev.*, 103, 1992, 169.
61. Tominaga F., Oka K., *J. Biochem.*, 3(54), 1963, 222.
62. Ito K., Hashimoto Y., *Nature*, 211, 1966, 417.
63. Wrkamiya T., Kobayashi Y., Shiba T., Setogawa K., Matsutani H., *Tetrahedron*, 1(40), 1984, 235.
64. Impellizzeri G., Mangiafico S., Oriente G., Piattelli M., Sciuto S., Fattorusso E, Magno S., Santacroce C., Sica D., *Phytochemistry*, 7(14), 1975, 1549.
65. Gribble G.W., *Naturally occurring organohalogen compounds a comprehensive update*, vol. 91. New York: Springer Science & Business Media; 2009.
66. Steiner M., Hartmann T., *Planta*, 79(2), 1968, 113.
67. Youngblood W.W., Blumer M., Guillard R.L., Fiore F., *Mar. Biol.*, 3(8), 1971, 190.
68. McConnell O., Fenical W., *Phytochemistry*, 3(16), 1977, 367.
69. Feige G.B., Kremer B.P., *Phytochemistry*, 8(19), 1980, 1844.
70. Chudek J.A., Foster R., Davison I.R., Reed R.H., *Phytochemistry*, 5(23), 1984, 1081.
71. Raven J.A., Beardall J., Chudek J.A., Scrimgeour C.M., Clayton M.N., McInroy S.G., *Phytochemistry*, 3(58), 2001, 389.
72. Fushiya S., Komato Y., Nozoe S., *Nat. Med.*, 51(6), 1997, 558.
73. Cooney R.V., Mumma R.O., Benson A.A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 9(75), 1978, 4262.
74. Burrenson B.J., Moore R.E., Roller P.P., *J. Agric. Food. Chem.*, 24(4), 1976, 856.

75. Abdel-Aal F.I., Haroon A.M., Mofeed J., *Egypt J. Aquat. Res.*, 3(41), 2015, 233.
76. Krzemieniewski M., Zieliński M., Dębowski M., *Czysta Energia*, 12, 2007, 18.
77. Andrulewicz E., Szymelfenig M., Urbański J., Węśławski J.M., Węśławski S., Zeszyt nr 7: Morze Bałtyckie – o tym warto wiedzieć, w: „Zeszyty Zielonej Akademii”, red. Szymelfenig M., Urbański J., Polski Klub Ekologiczny, Gdynia 2008, 48-62.
78. Smoliski A., Howaniec N., *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko*, 3, 2008, 67.
79. Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N., *Biomass Gasifer Tars: Their Nature, Formation and Conversion*, Report No. NREL/Tp-570-25337; National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 1998.
80. Alonso D. M., Bond J. Q., Dumesic J. A., *Green Chem.*, 12, 2010, 1493.
81. Lewandowski W.M., Ryms M., *Biopaliwa – proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2013.
82. biomasa.org, [Internet, data dostępu: 09.06.2018r.]. Adres: <http://www.biomasa.org/index.php?d=artykul&kat=52&art=48>.
83. Khana A.A., de Jonga W., Jansensb P.J., Spliethoff H., *Fuel Process. Technol.*, 90(1), 2009, 21.
84. Bridgwater A.V., *Appl. Catal. A: General*, 116, 1994, 5.
85. Lede J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39(4), 2000, 893.
86. Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 4, 2000, 4, 1.
87. Lu Z., Wu Z., Fan L., Zhang H., Liao Y., Zheng D., Wang S., *Bioresource Technol.*, 199, 2016, 423.
88. Zhou M., Eberhardt T.L., Xin P., Hse CH.Y., Pan H., *Energy Fuels*, 30, 2016, 5862.
89. Jin Y., Ruan X., Cheng X., Lu Q., *Bioresource Technol.*, 102(3), 2011, 3581.
90. Karmańska A., Kowalczyk K., Wędzisz A., *Bromat. Chem. Toksykol.* 45, 2012, 66.
91. Pielesz A., *Algi i Alginiany – leczenie, zdrowie, uroda*, Wydawnictwo internetowe e-bookowo, 2010.
92. Priyadarshani I., Rath B., *J. Algal Biomass Thln.*, 3, 2012, 89.
93. Godlewska K., Michalak I., Chojnacka K., *Wiadomości chemiczne*, 68, 2014, 833.
94. Zhou G., Sun Y. P., Xin H., Zhang Y., Li Z., Xu Z., *Pharmacol. Res.*, 50, 2004, 47.
95. Guerra Dore C.M.P., das C. Faustino Alves M.G., Pofirio Will L.S.E., Costa T.G., Sabry D.A., de Souza Rego L.A.R., Accardo C.M., Rocha H.A.O., Filgueira L.G.A., Leite E.L., *Carbohydr. Polym.*, 91, 2013, 467.
96. Chattopadhyay K., Mateu C.G., Mandal P., Pujol C.A., Damonte E.B., Ray B., *Phytochemistry*, 68, 2007, 1428.
97. Ishikawa C., Tafuku S., Kadokaru T., Sawada S., Tomita M., Okudaira T., Nakazato T., Toda T., Uchihara J.N., Taira N., Ohshiro K., Yasumoto T., Ohta T., Mori N., *In. J. Cancer*, 123, 2008, 2702.
98. Jung H.A., Jin S.E., Ahn B.R., Lee C.M., Choi J.S., *Food Chem. Toxicol.*, 59, 2013, 199.
99. Park M.K., Jung U., Roh C., *Mar. Drugs*, 9, 2011, 1359.
100. Li Y., Lee S.H., Le Q.T., Kim M.M., Kim S.K., *J. Agric. Food Chem.*, 56, 2008, 12073.
101. Namvar F., Mohamed S., Fard S.G., Behravan J., Mustapha N.M., Alitheen N.B.M., Othman F., *Food Chem.*, 130, 2012, 376.
102. Rodrigues J.A.G., de S.O. Vanderlei E., Silva L.M.C.M., de Araújo I.W.F., de Queiroz I.N.L., de Paula G.A., Abreu T.M., Ribeiro N.A., Bezerra M.M., Chaves H.V., Lima V., Jorge R.J.B., Monteiro H.S.A., Leite E.L., Benevides N.M.B., *Pharmacol. Rep.*, 64, 2012, 282.
103. Ishihara K., Murata M., Kaneniwa M., Saito H., Shinohara K., Maeda-Yamamoto M., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62, 1998, 1412.
104. Soares A.R., Abrantes J.L., Lopes Souza T.M., Leite Fontes C.F., Pereira R.C., de Palmer Paixão Frugulhetti I.C., Teixeira V.L., *Planta Med.*, 73, 2007, 1221.

105. Dhivya S., Padma V.V., Santhini E., *Biomedicine (Taipei)*, 5(4), 2015, 22.
106. Brennan L., Owende P., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(2), 2009, 1.
107. Bień J., Zabochnicka-Świątek M., *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 13, 2010, 197.
108. Netka S., *Środowisko*, 7(415), 2010, 1.
109. Zullaikah S., Rakhadima Y.T., Rachimoellah M., Widjaja T., Sumarno S., *IPTEK J. Proc. Ser.*, 1(1), 2015, 351.
110. Chang Y.C., Lee W.J., Wang L.C., Yang H.H., Cheng M.T., Lu J.H., Tsai Y.I., Yong L.H., *Appl. Energy*, 113, 2014, 631.
111. Zhang Y., Dube M., McLean D., Kates M., *Bioresource Technol.*, 90(3), 2003, 229.
112. Fukuda H., Kondo A., Noda H., *J. Biosci. Bioeng.*, 92, 2001, 405.
113. Sharma R., Chisti Y., Banerjee U.C., *Biotechnol. Adv.*, 19, 2001, 627.
114. Huang G., Chen F., Wei D., Zhang X., Chen G., *Appl. Energy*, 87, 2010, 38.
115. Demirbas A., Demirbas M.F., *Energy Convers. Manage.*, 52(1), 2011, 163.
116. Gouveia L., Oliveira A.C., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 36(2), 2009, 269.
117. Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(1), 2010, 217.
118. Chisti Y., *Biotechnol. Adv.*, 25(3), 2007, 294.
119. Sharma K.K., Schuhmann H., Schenk P.M., *Energies*, 5(5), 2012, 1532.
120. Balat M., Balat H., *Appl. Energy*, 86(11), 2009, 2273.
121. John R.P., Anisha G., Nampoothiri K.M., Pandey A., *Bioresource Technol.*, 102(1), 2011, 186.
122. Mosier N., Wyman Ch., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M., *Bioresource Technol.*, 96, 2005, 673.
123. Dien B.S., Cotta M.A., Jeffries T.W., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63, 2003, 258.
124. Jeffries T.W., Jin Y.S., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63, 2004, 495.
125. Hirano A., Hon-Nami K., Kunito S., Hada M., Ogushi Y., *Catal. Today*, 45, 1998, 399.
126. Dueblein D., Steinhauser A., *Biogas. W: Biogas from waste and renewable resources*. KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.; 2008.
127. Taherzadeh M.J., Karimi K., *Int. J. Mol. Sci.*, 9(9), 2008, 1621.
128. Weiland P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85(4), 2010, 849.
129. Kuligowski K., Tonderski A., Wojcik M., *Biogaz z alg - szanse i zagrożenia*, Konferencja - Międzynarodowe Spotkanie Kłastrów Ekoenergetycznych, Gdańsk 2010.
130. Vergara-Fernández A., Vargas G., Alarcón N., Velasco A., *Biomass Bioenerg.*, 32, 2008, 338.
131. Suriyamongkol P., Weselake R., Narine S., Moloney M., Shah S., *Biotechnol. Adv.*, 25, 2007, 148.
132. Stevens E.S., *Biocycle*, 44, 2003, 24.
133. Ohara H., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 62, 2003, 474.
134. Kuruppallil Z., *Int. J. Eng. Res. Innov.*, 3, 2011, 59.
135. Pathak S., Sneha C.L.R., Mathew B.B., *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem.*, 2, 2014, 84.
136. Idrus N.F., Manshor N.M., Davis B.G., *Appl. Mech. Mater.*, 575, 2014, 26.
137. Albano C., Karam A., Dominguez N., Sanchez Y., Gonzalez J., Aguirre O., Catano L., *Compos. Struct.*, 71, 2005, 282.
138. Jang Y.H., Han S.O., Sim I.N., Kim H., *Compos. Part A*, 47, 2013, 83.
139. algix.com, [Internet, data dostępu: 09.06.2018r.]. Adres: <http://algix.com/products-services/solaplast-resin-grades/>.
140. Oh S.T., Kim S.H., Jeong H.Y., Lee J.M., Cho J.W., Park J.S., *Fibers Polym.*, 14(2), 2013, 173.
141. Yun J.K., Yoo H.J., Kim H.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 105(3), 2007, 1168.
142. Yuvarani I., Senthilkumar S., Venkatesan J., Kim S.K., Al-Kheraif A.A., Anil S., Sudha P.N., *J. Biomater. Tissue. Eng.*, 5(8), 2015, 665.

143. Chen H.B., Shen P., Chen M.J., Zhao H.B., Schiraldi D.A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(47), 2016, 32557.
144. Kwon O.J., Oh S.T., Lee S.D., Lee N.R., Shin C.H., Park J.S., *Fibers Polym.*, 8(4), 2007, 347.
145. Pawar M.S., Kadam A.S., Daeane B.S., Yemul O.S., *Polym. Bull.*, 73, 2016, 727.
146. Kim K.H., Jo Y.J., Lee C.G., Lee E., *Algal Res.*, 12, 2015, 539.
147. Ruddic C., Fishman B.D., *World's First Algae Surfboard Makes Waves in San Diego*, University of California, San Diego 2015.
148. Mayfield S., *Consortium for Algal Biofuel Commercialization (CAB-COMM)*, University of California, San Diego 2015.
149. algenesismaterials.com [Internet, data dostępu: 09.06.2018r.]. Adres: <https://angel.co/algenesis-materials/jobs>
150. Balakrishnan C.P., Jenifer P., Esakkilingam M., *J. Pharmacogn. Phytochem.*, 2(4), 2013, 193.
151. Kinch J., Bagita J., Bate M., *SPC Fish Newsl.*, 104, 2003, 25.
152. Craigie J.S. *Cell walls. W: Biology of the red algae*, vol. 517. Cambridge University Press; 1990, str. 221-58.
153. Lahaye M., Yaphe W., *Bot. Mar.*, 32, 1989, 369.
154. Trivedi T.J., Kumar A., *Green Sustain. Chem.*, 4, 2014, 190.
155. Roberts M.A., Quemener B., *Trends Food Sci. Technol.*, 10, 1999, 169.
156. Viana A.G., Nosedá M.D., Duarte M.E.R., Cerezo A.S., *Carbohydr. Polym.*, 58, 2004, 455.
157. Bixler H.J., *Hydrobiologia*, 326, 1996, 35.
158. Pelegrin F.Y., Robledo D., Azamar J.A., *Bot. Mar.*, 49, 2006, 65.
159. Rowley J.A., Madlambayan G., Mooney D.J., *Biomaterials*, 20, 1999, 45.
160. Usov A., *Russ. Chem. Rev.*, 68, 1999, 957.
161. Navarro S.A., Garcia C.CH. Biopolymers by *Azotobacter vinelandii*, W: Elnashar M., editor. *Biopolymers*, InTech Open Access Publisher, 2010.
162. Latifi A.M., Nejad E.S., Babavalian H., *J. Appl. Biotechnol. Reports*, 2(2), 2015, 251.
163. *Pat. WO2005094581A1* (2005).
164. Cabello-Pasini A., Muñiz-Salazar R., Ward D.H., *Cienc. Mar.*, 30(1A), 2004, 21.
165. Davies P., Morvan C., Sire O., Baley C., *J. Mater. Sci.*, 13(42), 2007, 4850.
166. *Zgłoszenie Pat.: P.420608* (2017).
167. Kosmela P., Kazimierski P., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *J. Ind. Eng. Chem.*, 56, 2017, 399.
168. Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 1995, 659.
169. Yamada T., Hu Y.H., Ono H. *Nippon Setchaku Gakkaishi*, 37, 2001, 471.
170. Hejna A., Kosmela P., Klein M., Formela K., Kopczyńska M., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *J. Polym. Environ.*, 2018, DOI: 10.1007/s10924-018-1217-4.
171. Jo J., Ly H.V., Kim J., Kim S.S., Lee E.Y., *J. Ind. Eng. Chem.*, 29, 2015, 24
172. Gosz K., Kosmela P., Hejna A., Gajowiec G., Piszczyk Ł., *Wood Sci. Technol.*, 52, 2018, 599.
173. Li C., Luo X., Li T., Tong X., Li Y., *Polymer*, 55, 2014, 6529.
174. Hu S., Wan C., Li Y., *Bioresource Technol.*, 103, 2012, 227.
175. Deshpande A.P., Krishnan J.M., Kumar S., *Rheology of Complex Fluids*, Springer-Verlag New York, New York, 2010.
176. Chhabra R.P., *Non-Newtonian fluids: an introduction*. W: Deshpande A.P., Krishnan J.M., Kumar S., editor. *Rheology of complex fluids*, Springer, Berlin, 2010, str. 3–34.
177. Dziubiński M., Kiljanski T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2009.

178. Głowiska E., Datta J., *Ind. Crop. Prod.*, 60, 2014, 123.
179. Deng S., Ting Y.P., *Water Res.*, 39, 2005, 2167.
180. Budarin V.L., Clark J.H., Lanigan B.A., Shuttleworth P., Macquarrie D.J., *Bioresource Technol.*, 101, 2010, 3776.
181. Grilc M., Likozar B., Levec J., *Biofuel from lignocellulosic biomass liquefaction in waste glycerol and its catalytic upgrade*, W: Dell G., Egger Ch., editor. *World Sustainable Energy Days Next 2014*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015, str. 137-144.
182. Wang Y., Wu J., Wan Y., Lei H., Yu F., Chen P., Lin X., Liu Y., Ruan R., *Int. J. Agric. Biologic. Eng.*, 2(2), 2009, 32.
183. Modesti M., Lorenzetti A., *Eur. Polym. J.*, 37(5), 2001, 949.
184. Kosmela P., Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *J. Polym. Environ.*, 2017, DOI: 10.1007/s10924-017-1145-8.
185. Hejna A., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Klein M., Formela K., *e-Polymers*, 17(5), 2017, 1.
186. Kim S.H., Kim B.K., *Macromol. Res.*, 16, 2008, 467.
187. Modesti M., Lorenzetti A., *Eur. Polym. J.*, 39, 2003, 263.
188. Guo H., Gao Q., Ouyang C., Zheng K., Xu W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2015, 42349.
189. Javni I., Zhang W., Petrović Z.S., *J. Polym. Environ.*, 12, 2004, 123.
190. Somania K.P., Kansara S.S., Patel N.K., Rakshit A.K., *Int. J. Adhes. Adhes.*, 23, 2003, 269.
191. Zhang L., Zhang M., Zhou Y., Hu L., *Polym. Degrad. Stabil.*, 98, 2013, 2784
192. Sormana J.L., Meredith J.C., *Macromolecules*, 37, 2004, 2186.
193. Fournier D., Du Prez F., *Macromolecules*, 41, 2008, 4622.
194. Samborska-Skowron R., Balas A., *Polimery*, 48, 2003, 371.
195. Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J., *Polym. Degrad. Stabil.*, 98, 2013, 2687
196. Pretsch T., Jakob I., Müller W., *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 2009, 61
197. Romero R.R., Grigsby R.A., Rister E.L., Pratt J.K., Ridgway D., *J. Cell. Plast.*, 41, 2005, 339.
198. Malinowski E.R., *Factor analysis in chemistry*, 3 edition, Wiley-Interscience, New York, 2002.
199. Xu Q., Hong T., Zhou Z., Gao J., Xue L., *Fire Mater.*, 42, 2018, 119.
200. Yarahmadi N., Vega A., Jakubowicz I., *Polym. Degrad. Stabil.*, 138, 2017, 192.
201. Zieleniewska M., Leszczyński M.K., Kurańska M., Prociak A., Szczepkowski L., Krzyżowska M., Ryszkowska J., *Ind. Crop. Prod.*, 74, 2015, 887.
202. Hejna A., Kosmela P., Kirpluks M., Cabulis U., Klein M., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *J. Polym. Environ.*, 26, 2018, 1854.
203. Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes. 1st Edition*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
204. Kurańska M., Prociak A., Kirpluks M., Cabulis U., *Ind. Crop. Prod.*, 74, 2015, 849
205. Bogdan M., Hoerter J., Moore F.O., *J. Cell. Plast.*, 41, 2005, 41.
206. Skarżynski Ł., Tejchman J., *Strain*, 52, 2016, 26.
207. Suchorzewski J., Nitka M., Tejchman J., *Theor. Appl. Fract. Mec.*, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2017.10.011>.
208. Shams A., Stark A., Hoogen F., Hegger J., Schneider H., *Compos. Struct.*, 121, 2015, 271.
209. Ciecierska E., Jurczyk-Kowalska M., Bazarnik P., Gloc M., Kulesza M., Kowalski M., Krauze S., Lewandowska M., *Compos. Struct.*, 140, 2016, 67.

## Spis Rysunków

<b>Rys. 1.</b> Reakcja estryfikacji oleju roślinnego przy użyciu gliceryny [6].	11
<b>Rys. 2.</b> Schemat reakcji epoksydowania oleju roślinnego z otwarciem pierścienia (R <sub>1</sub> oraz R <sub>2</sub> oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych, R <sub>1</sub> ' , R <sub>2</sub> ' , R <sub>1</sub> '', R <sub>2</sub> '' oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych) [6].	12
<b>Rys. 3.</b> Schemat reakcji hydroformylowania oleju roślinnego. (R <sub>1</sub> oraz R <sub>2</sub> oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych, R <sub>1</sub> ' , R <sub>2</sub> ' , R <sub>1</sub> '', R <sub>2</sub> '' oznaczają zmodyfikowane łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych) [6].	13
<b>Rys. 4.</b> Schemat reakcji transestryfikacji oleju (R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> oraz R <sub>3</sub> oznaczają łańcuchy boczne kwasów tłuszczowych).	14
<b>Rys. 5.</b> Podział biomasy ze względu na źródło pochodzenia.	15
<b>Rys. 6.</b> Najczęściej występujące gatunki mikroglonów w Morzu Bałtyckim [77].	21
<b>Rys. 7.</b> Najczęściej występujące gatunki makroglonów w Morzu Bałtyckim [77].	22
<b>Rys. 8.</b> Najczęściej występujące rośliny kwiatowe w Morzu Bałtyckim [77].	23
<b>Rys. 9.</b> Schemat procesu zgazowania biomasy [80].	25
<b>Rys. 10.</b> Schemat procesu spalania biomasy [83].	26
<b>Rys. 11.</b> Schemat procesu szybkiej pirolizy biomasy [86].	26
<b>Rys. 12.</b> Schemat procesu upłynniania biomasy [81].	27
<b>Rys. 13.</b> Główne kierunki wykorzystania glonów w produkcji biopaliw.	31
<b>Rys. 14.</b> Deski surfingowe otrzymane z wykorzystaniem modyfikowanego oleju z alg [159].	40
<b>Rys. 15.</b> Wzory strukturalne agarozy oraz agropektyny.	41
<b>Rys. 16.</b> Najważniejsze izomery karagenu.	42
<b>Rys. 17.</b> Wzory strukturalne kwasu D-mannuronowego, L-guluronowego oraz blokowej struktury alginianu.	43
<b>Rys. 18.</b> Zdjęcie mikroskopowe <i>Zostera marina</i> wykonane przy użyciu 4x powiększenia.	47
<b>Rys. 19.</b> Składy otrzymanych w pracy biopolioli.	47
<b>Rys. 20.</b> Proponowany przebieg reakcji głównej zachodzącej w wyniku upłynniania biomasy ze środowiska morskiego: A) gliceryną odpadową, B) PEG400, C) mieszaniną gliceryna/PEG400.	49
<b>Rys. 21.</b> Wpływ czasu oraz temperatury reakcji upłynniania na zmianę liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy w zależności od stosowanych rozpuszczalników.	54
<b>Rys. 22.</b> Zmiany liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy po 6h prowadzenia procesu upłynniania w zależności od temperatury reakcji upłynniania.	55
<b>Rys. 23.</b> Zmiany liczby hydroksylowej oraz konwersji biomasy po 6h prowadzenia procesu upłynniania w zależności od stosowanego rozpuszczalnika.	56
<b>Rys. 24.</b> Lepkość otrzymanych biopolioli w zależności od składu mieszaniny rozpuszczalników oraz temperatury upłynniania (szybkość ścinania 200s <sup>-1</sup> ).	57
<b>Rys. 25.</b> Krzywe płynięcia biopolioli (*temp. pomiaru 50°C).	58
<b>Rys. 26.</b> Krzywe lepkościowe biopolioli (*temp. pomiaru 50°C).	60
<b>Rys. 27.</b> Widma FTIR: biopoliolu 50G50P_150, stosowanej biomasy oraz rozpuszczalników.	63
<b>Rys. 28.</b> Widma FTIR biopolioli przedstawiające zależność temperatury upłynniania oraz rodzaju rozpuszczalnika na strukturę	65
<b>Rys. 29.</b> Zawartość wody w biopoliolach w zależności od rozpuszczalnika oraz temperatury upłynniania.	66
<b>Rys. 30.</b> Krzywe DTG sztywnych pianek PUR-PIR.	77
<b>Rys. 31.</b> Widma FTIR otrzymanych pianek PUR-PIR.	79
<b>Rys. 32.</b> Widma FTIR pianek w zależności od I <sub>ISO</sub> .	80
<b>Rys. 33.</b> Schematyczne przedstawienie idei analizy głównych czynników.	81
<b>Rys. 34.</b> Wartości własne dla 12 czynników (12 widm pianek PUR-PIR).	81
<b>Rys. 35.</b> Widmo głównych czynników: PUR oraz PIR.	82



<b>Rys. 36.</b> Stężenia względne głównych czynników. ....	83
<b>Rys. 37.</b> Zdjęcia 2D wykonane mikrotomografem komputerowym pianek PUR-PIR. ....	88

## Spis Tabel

<b>Tab. 1.</b> Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem olejów roślinnych. ....	14
<b>Tab. 2.</b> Wybrane właściwości polioli otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny. ....	15
<b>Tab. 3.</b> Wybrane właściwości polioli otrzymanych w procesie upłynniania biomasy. ....	17
<b>Tab. 4.</b> Związki chemiczne pozyskiwane z glonów. ....	18
<b>Tab. 5.</b> Biomasa wykorzystywana w procesie zgazowania [79]. ....	24
<b>Tab. 6.</b> Lecznicze działania wybranych gatunków glonów. ....	29
<b>Tab. 7.</b> Produkty firmy SOLAPLAST otrzymane z wykorzystaniem glonów. ....	36
<b>Tab. 8.</b> Skład chemiczny biomasy ze środowiska wodnego wykorzystanej do otrzymania biopolioli. ....	46
<b>Tab. 9.</b> Zestawienie dopasowania modeli opisujących charakter biopolioli. ....	61
<b>Tab. 10.</b> Wartości liczb falowych odpowiednich grup funkcyjnych dla widm FTIR. ....	64
<b>Tab. 11.</b> Wybrane właściwości polioli użytych do otrzymania pianek PUR-PIR. ....	68
<b>Tab. 12.</b> Formułacje sztywnych pianek PUR-PIR. ....	70
<b>Tab. 13.</b> Czasy wzrostu oraz maksymalne temperatury zarejestrowane podczas syntezy pianek PUR-PIR. ....	73
<b>Tab. 14.</b> Właściwości fizyko-mechaniczne pianek PUR-PIR. ....	75
<b>Tab. 15.</b> Wyniki analizy termograwimetrycznej sztywnych pianek PUR-PIR. ....	75
<b>Tab. 16.</b> Opis próbek użytych do obliczenia stężenia względnego. ....	82
<b>Tab. 17.</b> Średnie wartości średnicy porów oraz właściwości termoizolacyjne otrzymanych pianek. ...	84
<b>Tab. 18.</b> Zdjęcia SEM pianek PUR-PIR. ....	86
<b>Tab. 19.</b> Właściwości morfologiczne pianek PUR-PIR. ....	89
<b>Tab. 20.</b> Histogramy wielkości porów oraz objętości porów. ....	90
<b>Tab. 21.</b> Obrazy 3D pianek PUR-PIR. ....	93

## Dorobek naukowy

### Publikacje w czasopismach:

1. Hejna A., **Kosmela P.**, Klein M., Formela K., Kopczyńska M., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Two-step conversion of crude glycerol generated by biodiesel production into biopolyols: synthesis, structural and physical chemical characterization, *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, DOI: 10.1007/s10924-018-1217-4, IF= 1.877, Q1
2. Hejna A., **Kosmela P.**, Klein M., Gosz K., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Rheological properties, oxidative and thermal stability, and potential application of biopolyols prepared via two-step process from crude glycerol, *Polymer Degradation and Stability* 152, 2018, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.022, IF= 3.386, Q1
3. Gosz K., **Kosmela P.**, Hejna A., Gajowiec G., Piszczyk Ł., Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and thermal properties, *Wood Science and Technology*, 2018, DOI: 10.1007/s00226-018-0991-4. IF=1.509, Q1
4. **Kosmela P.**, Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., The study on application of biopolyols obtained by cellulose biomass liquefaction performed with crude glycerol for the synthesis of rigid polyurethane foams, *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, DOI: 10.1007/s10924-017-1145-8. IF= 1.877, Q1
5. **Kosmela P.**, Kazimierski P., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Liquefaction of macroalgae *Enteromorpha* biomass for the preparation of biopolyols by using crude glycerol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, DOI: 10.1016/j.jiec.2017.07.037. IF= 4.421, Q1
6. Hejna A., **Kosmela P.**, Kirpluks M., Cabulis U., Klein M., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Structure, Mechanical, Thermal and Fire Behavior Assessments of Environmentally Friendly Crude Glycerol-Based Rigid Polyisocyanurate Foams, *Journal of Polymers and the Environment*, DOI: 10.1007/s10924-017-1086-2. IF= 1.877, Q1
7. Hejna A., Kirpluks M., **Kosmela P.**, Cabulis U., Haponiuk J., Piszczyk Ł., The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, *Industrial Crops and Products*, 2017, 95, s. 113; <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.023>, IF=3.449; Q1

8. Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Strankowski M., Elastic polyurethane foams containing graphene nanoplatelets, *Advances in Polymer Technology*, 2017, DOI: 10.1002/adv.21819. IF= 1.291, Q3
9. **Kosmela P.**, Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Biopolyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal characterization, *Cellulose*, 2016, 23(5), s. 2929; DOI: 10.1007/s10570-016-1034-7; IF= 3.195; Q1
10. Hejna A., Kopczyńska M., Kozłowska U., Klein M., **Kosmela P.**, Piszczyk Ł., Foamed polyurethane composites with different types of ash – morphological, mechanical and thermal behavior assessments, *Cellular Polymers*, 2016, 35, 287 IF = 0,615, Q4
11. Hejna A., **Kosmela P.**, Kopczyńska M., Haponiuk J., Piszczyk Ł., Microwave assisted liquefaction with crude glycerol as a potential method of brewer's spent grain utilization, *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, 10(4), s. 465.
12. **Kosmela P.**, Zedler Ł., Formela K., Haponiuk H., Piszczyk Ł., Recent developments in polyurethane foams containing low-cost and pro-ecological modifiers, *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, 10(4), s. 571.
13. Węsierska K., **Kosmela P.**, Formela K., Hejna A., Piszczyk Ł., Morfologia, właściwości mechaniczne oraz palność spienionych materiałów poliuretanowo-poliglicerynowych modyfikowanych grafitem ekspandowanym, *Materiały Kompozytowe* 2016, 1, s.50.
14. Hejna A., **Kosmela P.**, Formela K., Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., Potential applications of crude glycerol in polymer technology - current state and perspectives, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 66, s. 449; <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.020>; IF=6,798; Q1
15. Piszczyk Ł., Strankowski M., **Kosmela P.**, Study of the effect of thermally reduced graphene oxide on the physical and mechanical properties of flexible polyurethane foams, *Polymer Composites*, 2015, DOI: 10.1002/pc.23805; IF= 2.004; Q1
16. Strankowski M., Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Korzeniowski P., Morphology and the physical and thermal properties of thermoplastic polyurethane reinforced with thermally reduced graphene oxide, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2015, 17(4), s. 88; DOI: <https://doi.org/10.1515/pjct-2015-0073>; IF= 0.575; Q4

17. **Kosmela P.**, Kluska J., Heda Ł., Kardaś D., Piroliza pianki poliuretanowej, analiza produktów rozkładu, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2015, 5, s.256
18. Hejna A., **Kosmela P.**, Mikicka M., Danowska M., Piszczyk Ł., Modification of microporous polyurethane elastomers with different types of ash – morphological, mechanical, and thermal studies, Polymer Composites, 2014, 37, s.881; DOI: 10.1002/pc.23246; IF= 2.004; Q1

#### **Publikacje w pracach zbiorowych:**

1. Gągól M., **Kosmela P.**, Piszczyk Ł., Haponiuk J., Formela K., Kontrola jakości materiałów polimerowych wytwarzanych metodą wytlaczania: stan obecny i perspektywy rozwoju, w: Modyfikacja polimerów stan obecny i perspektywy w roku 2015, praca zbiorowa pod redakcją Ryszarda Stellera i Danuty Żuchowskiej, wyd. TEMPO s.c., Wrocław 2015
2. **Kosmela P.**, Gągól M., Węsierska K., Formela K., Piszczyk Ł., Ekologiczne pianki poliuretanowe otrzymane z surowców odnawialnych, w: Modyfikacja polimerów stan obecny i perspektywy w roku 2015, praca zbiorowa pod redakcją Ryszarda Stellera i Danuty Żuchowskiej, wyd. TEMPO s.c., Wrocław 2015
3. **Kosmela P.**, Kazimierski P., Możliwości recyklingu materiałów poliuretanowych, W: Ekoenergetyka - biogaz : Badania, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego / ed. Praca zbiorowa, red. nauk. A. Cenian, J. Gołaszewski, T. Noch Gdańsk: Wydawnictwo Gdańskiej Szkoły Wyższej, 2014, s.236-243

#### **Wystąpienia konferencyjne:**

1. **Kosmela P.**, Kazimierski P., Węsierska K., Hejna A., Piszczyk Ł., Otrzymywanie spienionych materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem biomasy celulozowej, Ochrona Środowiska i Energetyka, Gliwice, 11.12.2015

#### **Postery na konferencjach naukowych:**

1. **Kosmela P.**, Gosz K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., Rigid polyurethane foam from biopolyols obtained in the process liquefaction of macroalgae Enteromorpha biomass, 5th

International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Poland, 27-29.09.2017

2. Gosz K., **Kosmela P.**, Olszewski A., Połczyńska D., Haponiuk J., Piszczyk Ł. Flame-retardant rigid polyurethane foam from bio-polyols, 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Poland, 27-29.09.2017
3. **Kosmela P.**, Piszczyk Ł., Gosz K., Haponiuk J., Obtaining of foamed polyurethane materials with application of cellulosic biomass, VIII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-8), Lviv, Ukraine, 16-21.05.2016
4. Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Gosz K., Hejna A., Haponiuk J., The application of lignocellulosic biomass for the preparation of reactive raw materials for polyols, VIII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-8), Lviv, Ukraine, 16-21.05.2016
5. **Kosmela P.**, Gągol M., Formela K., Węsierska K., Piszczyk Ł., Ekologiczne pianki poliuretanowe otrzymane z surowców odnawialnych, XXII Konferencja Naukowa Modyfikacji Polimerów, Kudowa Zdrój, 21-23.09.2015
6. Hejna A., Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Haponiuk J.T., Incorporation of crude glycerol into polyurethane technology, Baltic Polymer Symposium 2015, Sigulda, Latvia, 16-18.09.2015.
7. Piszczyk Ł., Hejna A., **Kosmela P.**, Szmajda M., Strankowski M., Production and characterization of biopolyols from bran and straw oat, Baltic Polymer Symposium 2015, 16-18 September, Sigulda, Latvia.
8. Piszczyk Ł., Hejna A., **Kosmela P.**, Formela K., Haponiuk J.T., Waste glycerol in polyurethane technology, Third International Conference on Polymer Processing and Characterization (ICPPC 2014), Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India, 11-13.10.2014.

#### **Zgłoszenia patentowe:**

1. Piszczyk Ł., Danowska M., **Kosmela P.**, Hejna A., Haponiuk J.T., P.413814 Sztywna pianka poliuretanowa na bazie biomasy ligninocelulozowej o zmniejszonej palności.

2. Piszczyk Ł., Danowska M., **Kosmela P.**, Hejna A., Węsierska K., Strankowski M., Haponiuk J.T., P.413790, Sposób wytwarzania pianki poliuretanowej na bazie biomasy ligninocelulozowej.
3. Piszczyk Ł., Danowska M., **Kosmela P.**, Hejna A., Węsierska K., Haponiuk J.T., P.413788, Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej.
4. Ł. Piszczyk, M. Danowska, P. Kosmela, A. Hejna, K. Węsierska, J.T. Haponiuk, EP.15460078.7, Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej.
5. Zgłoszenie patentowe: Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Hejna A., Haponiuk J.T., , P.420608, Sposób wytwarzania przyjaznych środowisku nowych hydroksypochodnych.
6. Zgłoszenie patentowe: Piszczyk Ł., **Kosmela P.**, Gosz K., Hejna A., Haponiuk J.T., P.420607, Sposób otrzymywania przyjaznych środowisku pianek poliuretanowych z biomasy alg

## Sumarycznie

- 18 publikacji naukowych, w tym 14 w czasopismach z listy JCR, 4 publikacje w czasopismach branżowych
- 3 publikacjach w pracach zbiorowych
- liczba cytowań (bez autocytowań): 48, indeks Hirscha: 4 (wg bazy Web of Science),
- sumaryczny impact factor publikacji – 34.884, najwyższy – 6,798,
- 6 zgłoszeń patentowych, w tym 5 krajowych, 1 o zasięgu europejskim,
- 1 wystąpienie na konferencji krajowej, 7 posterów na konferencjach międzynarodowych, 1 poster na konferencji krajowej.