

Józef T. Haponiuk^{1)*}, Aleksander Hejna¹⁾, Łukasz Piszczyk¹⁾

Wykorzystanie surowców odnawialnych i odpadowych w syntezie poliuretanów

Na podstawie literatury i badań własnych przedstawiono stan wiedzy na temat możliwości stosowania w syntezie poliuretanów surowców odnawialnych i odpadowych, głównie polioli pochodzenia roślinnego, gliceryny odpadowej z produkcji biodiesla i oleju talowego.

Słowa kluczowe: synteza poliuretanów, surowce odnawialne, odpady, poliole

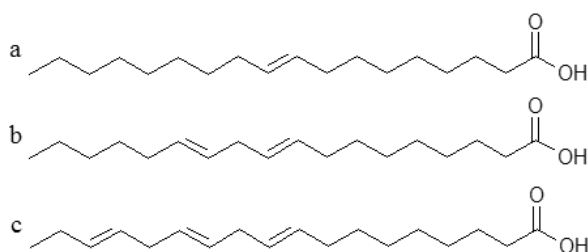
The use of renewable raw materials and waste in the synthesis of polyurethanes

The review, based on the literature and personal research, shows the status of knowledge about application in the synthesis of polyurethanes of renewable raw materials and waste materials, mainly natural oil derived polyols, waste glycerol from biodiesel production and tall oil.

Key words: synthesis of polyurethanes, renewable raw materials, waste materials, polyols

I. Wprowadzenie

Obecnie przemysł poliuretanów (PU) uzależniony jest od ropy naftowej, ponieważ najważniejsze substraty do ich produkcji, tj. poliole, to w zdecydowanej większości produkty ropopochodne. Ropa naftowa nie jest



Rys. 1. Główne składniki oleju rzepakowego, obecne w postaci triglicerydów: a – kwas oleinowy, b – kwas linolowy, c – kwas linolenowy

Fig. 1. The main components of rapeseed oil present in the form of triglycerides: a – oleic acid, b – linoleic acid, c – linolenic acid

jednak surowcem odnawialnym, więc jej dostępność będzie w przyszłości coraz mniejsza, a cena coraz wyższa, co w połączeniu z panującymi obecnie trendami zrównoważonego rozwoju oraz postanowieniami Protokołu z Kioto o ograniczeniu wykorzystywania paliw kopalnych powoduje wzrost zainteresowania przemysłu polioli pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Surowce

pozyskiwane z tychże źródeł są stosunkowo tanie w porównaniu z surowcami ropopochodnymi, a dostępność zdecydowanie przemawia na ich korzyść, ponieważ są to zasoby, które właściwie regenerują się co roku. Te tzw. biopoliole pod względem budowy chemicznej są najczęściej estrami gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych [1, 2]. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej stosowanych olejów, z których otrzymuje się poliole, w zależności od położenia geograficznego, należą: w Europie – olej rzepakowy, słonecznikowy [3, 4], w Azji – olej palmowy i kokosowy [5], w USA olej sojowy [6-8]. Ponadto przedmiotem badań było również wykorzystanie w produkcji polioli takich substancji, jak olej lniany czy olej z żelaznego drzewa cejlońskiego [9-11].

W Polsce najbardziej popularnym olejem, z którego można otrzymywać poliole, jest olej rzepakowy, który jest triglicerydem nienasyconych wyższych kwasów tłuszczowych, zawierającym średnio 61% reszt kwasu oleinowego, 21% reszt linolowego, 10% reszt linolenowego oraz 8% reszt nasyconych wyższych kwasów tłuszczowych. Pochodne oleju rzepakowego mogą być użyte jako reak-

Prof. dr hab. inż. Józef T. Haponiuk studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej i w Technische Hochschule w Merseburgu. W Politechnice Gdańskiej jest zatrudniony od 1974 roku, obecnie pełni funkcję kierownika Katedry Technologii Polimerów. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą technologii poliuretanów, mieszanin, kompozytów i nanokompozytów polimerowych, recyklingu elastomerów i gumy oraz analizy termicznej polimerów.



¹⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów

* e-mail: jozhapon@pg.gda.pl

tywne składniki do wytwarzania poliestrów, poliamidów oraz poliuretanów [12].

2. Otrzymywanie biopolioli

Wytwarzanie polioli roślinnych może odbywać się na kilka sposobów. Jeden z nich polega na utlenianiu nienasyconych kwasów tłuszczowych. Sposób ten ma jednak swoje wady. Jest to proces o charakterze statystycznym i bardzo trudno jest kontrolować go w taki sposób, aby efektem było otrzymanie produktów zawierających jako grupy funkcyjne jedynie grupy hydroksylowe [3]. Zamiast tego należy spodziewać się znacznej zawartości innych produktów utleniania, takich jak nadtlutki, aldehydy, ketony czy związki karboksylowe, których obecność może powodować występowanie różnego rodzaju wad w gotowych materiałach, np. odbarwień, nieprzyjemnego zapachu czy nierównomierności we właściwościach mechanicznych spowodowanych zróżnicowaniem w strukturze chemicznej polioliu [9, 13].

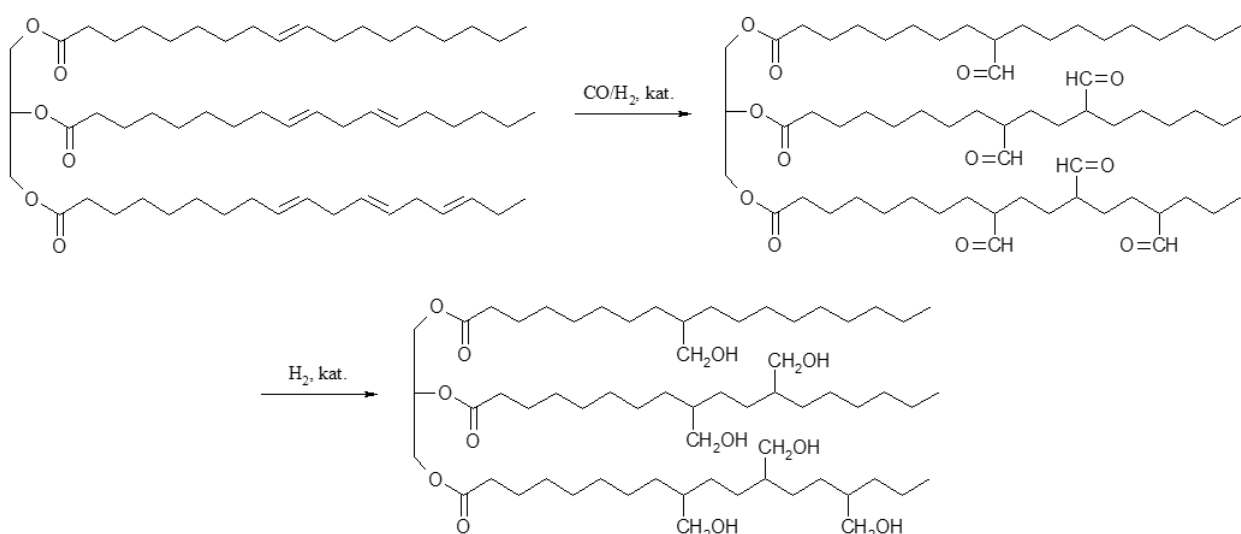
Lepszą kontrolę procesu można uzyskać poprzez epoksydację wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych, a następnie otwarcie pierścieni epoksydowych w reakcji z donorami wodoru [14, 16], co prowadzi do utworzenia grup hydroksylowych. Epoksydacja oleju roślinnego może być prowadzona również w reakcji *in situ* z użyciem kwasu octowego i nadtlutku wodoru [17] lub innych czynników utleniających. W wyniku modyfikacji olejów roślinnych można otrzymać poliole o liczbie hydroksylowej od kilkudziesięciu do powyżej 400 mg KOH/g oraz lepkości od kilkuset do ponad 10 000 mPa·s [13, 18]. Poliole wytworzone na drodze otwarcia pierścienia charakteryzują się niską zawartością wiązań podwójnych, co znacząco zwiększa ich odporność na utlenianie i działanie czynników środowiskowych

[19-29]. Najczęściej jest to jednak związane ze zwiększoną lepkością dynamiczną tych substancji, co może stanowić problem technologiczny.

Kolejnym sposobem otrzymywania polioli z olejów roślinnych jest ich hydroformylowanie [3, 9, 30-32]. Proces ten polega na poddaniu olejów działaniu mieszaniny tlenku węgla i wodoru, a następnie dalszej konwersji grup aldehydowych do grup hydroksylowych na drodze uwodornienia. Wadą tej metody jest niewątpliwe konieczność stosowania nierzadko drogich katalizatorów [33, 34]. Najbardziej efektywnymi katalizatorami reakcji hydroformylowania są związki rodu, które pozwalają na uzyskanie niemal 100-procentowej konwersji, jednak aby ich stosowanie było w jakikolwiek sposób opłacalne, konieczne by było pełne odzyskiwanie katalizatora, co wymagałoby kosztownych metod. Wykorzystywane mogą być również znacznie tańsze katalizatory kobaltowe, jednak nie zapewniają one tak wysokiej wydajności i selektywności procesu. Przyjmuje się, że hydroformylowanie w obecności katalizatora kobaltowego pozwala na uzyskanie około 65% konwersji [3].

Biopolioli można otrzymywać również na drodze ozonolizy [3, 35]. Proces ten pozwala na ilościową przemianę wiązań podwójnych w grupy hydroksylowe. Produktami tej przemiany są jednak również małowczątkowe glikole i alkohole monohydroksylowe. Alternatywnie można przeprowadzać ozonolizę w obecności glikoli, które powodują jednoczesną estryfikację wytwarzanych związków małowczątkowych z poliolem [36, 37]. Poliole otrzymywane na drodze ozonolizy charakteryzują się znacząco mniejszą masą cząsteczkową w porównaniu z produktami epoksydacji lub hydroformylowania, co powoduje zmniejszenie ich lepkości [38].

Najpopularniejszą metodą otrzymywania biopolioli jest jednak reakcja estryfikacji [39-44]. Polega ona na



Rys. 2. Schemat procesu hydroformylowania na przykładzie triglicerydu zawierającego reszty kwasów oleinowego, linolowego i linoleinowego

Fig. 2. Scheme of the hydroformylation process shown on example of the triglyceride containing residues of oleic, linoleic and linolenic acids

przereagowaniu olejów roślinnych z alkoholami polihydroksylowymi, najczęściej z gliceryną. Proces ten wymaga zastosowania katalizatorów w celu uzyskania wysokiej wydajności, jednak stosowane mogą być tanie i łatwo dostępne kwasy lub zasady nieorganiczne [45, 46]. Poliole otrzymane na drodze estryfikacji gliceryny z olejami roślinnymi charakteryzują się najczęściej wysokimi liczbami hydroksylowymi, co jest bardzo korzystne dla otrzymywania materiałów poliuretanowych o dużej gęstości usieciowania [47]. Oczywiście w tej metodzie można również wykorzystywać różnego rodzaju glikole, co pozwoli na otrzymywanie dwufunkcyjnych polioli, mogących znaleźć zastosowanie w produkcji termoplastycznych elastomerów poliuretanowych [48].

3. Otrzymywanie materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem biopolioli

W literaturze znaleźć można wiele przykładów dotyczących wykorzystania polioli, otrzymanych w wyniku wyżej opisanych procesów, w produkcji materiałów poliuretanowych.

Petrovic i inni [49] wykorzystali w produkcji termoutwardzalnych poliuretanów poliole otrzymane na drodze epoksydacji oleju sojowego i otwarcia pierścienia za pomocą metanolu, chlorowodoru oraz bromowodoru. Wykazano, że czynnik otwierający pierścień ma znaczący wpływ na gęstość, stabilność termiczną, palność i właściwości mechaniczne otrzymywanego tworzywa. Wprowadzenie atomów chloru oraz bromu do struktury poliuretanu na etapie otrzymywania polioli pozwoliło na otrzymanie materiałów samogasnących, bez zastosowania dodatkowych środków zmniejszających palność.

Pielichowski, Marek i Prociak [50] stosowali olej sojowy oraz glicerynę do syntezy pianek poliuretanowych (PUR). Glicerynę stosowano jako środek sieciujący, ponieważ używany olej sojowy miał zbyt małą liczbę hydroksylową i nie zapewniał odpowiedniego stopnia usieciowania PUR. W wyniku przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że pianka, w której 50% tradycyjnego polioliu zastąpiono poliolem zsyntezowanym z oleju sojowego i glicerolu, charakteryzowała się nieco gorszymi – lecz wciąż zadowalającymi – właściwościami mechanicznymi oraz termoizolacyjnymi niż pianka referencyjna.

H. Pawlik i inni [51] badali pianki poliuretanowe zsyntezowane z udziałem polioliu otrzymanego poprzez epoksydację oleju palmowego i dalsze otwarcie pierścienia oksiranowego. Badano gęstość pozorną, sprężystość przy odbiciu, czas powrotu po odkształceniu, naprężenie przy ściskaniu, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne otrzymanych pianek. Udział polioliu palmowego wynosił do 30% mas. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału polioli palmowych wzrasta twardość pianki. Zwiększenie udziału tego biopolioliu w mieszaninie poli-

olowej do 30% mas. powoduje prawie dwukrotny wzrost wytrzymałości przy 40-proc. odkształceniu.

Tą samą metodę otrzymywania polioliu z oleju palmowego wykorzystali Lee i inni [52]. Wykorzystanie biopolioli pozwoliło na otrzymanie materiałów o zwiększonej zawartości komórek zamkniętych i zmniejszonym współczynniku przewodnictwa cieplnego, co pozwoliłoby na ich wykorzystanie w produkcji materiałów termoizolacyjnych.

Aleksander Prociak z Politechniki Krakowskiej [53] otrzymywał sztywne PUR na podstawie polioli z olejów roślinnych, a następnie badał ich właściwości termoizolacyjne. Wykorzystał w tym celu olej rzepakowy, sojowy, słonecznikowy i lniany. Stwierdził, że stosowanie dodatku polioli pochodzenia roślinnego pozwala na otrzymanie pianek o lepszych właściwościach termoizolacyjnych niż właściwości próbek porównawczych otrzymanych wyłącznie z surowców petrochemicznych. Najkorzystniej wypadają pianki, w których stosowano olej rzepakowy lub słonecznikowy, jednak inne oleje również poprawiły współczynnik przewodzenia ciepła w stosunku do pianki referencyjnej. Według autora nie należy stosować surowców roślinnych w ilości większej niż 30% całkowitej masy polioli, ponieważ prowadzi to do powstawania struktury o porach otwartych, co niekorzystnie wpływa na właściwości termoizolacyjne.

Narine i inni [54] otrzymali sztywne pianki poliuretanowe z polioli zsyntezowanych z olejów: rzepakowego, sojowego oraz rycynowego, których zawartość w mieszaninie polioliowej wynosiła od 12 do 15% mas. Odnotowano, że wprowadzenie olejów naturalnych do mieszaniny polioliowej pozwoliło na skrócenie czasów przetwórczych, co stanowi zaletę procesu z technologicznego punktu widzenia.

W ciągu ostatnich kilku lat badania dotyczące biopolioli stały się coraz bardziej zaawansowane. Zespół badawczy z Bogaziçi University [55] w Istambule otrzymywał PU na podstawie gliceryny lub oleju rycynowego oraz izocyjanianu otrzymanego z oleju sojowego. Obie próbki miały dość niski moduł Younga, który wynosił około 50 kPa, ale za to charakteryzowały się bardzo dużym wydłużeniem przy zerwaniu, które wynosiło 353% dla PU na bazie gliceryny i 410% dla próbki na bazie oleju rycynowego. Przeprowadzono również analizę termogravimetryczną, której wyniki wykazały, że strata 5% masy w przypadku materiału otrzymanego z użyciem gliceryny nastąpiła w temperaturze 149°C, a w przypadku PU na bazie oleju rycynowego w 194°C. W podsumowaniu autorzy sugerują, że otrzymane przez nich poliole mogą być stosowane do otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych.

Petrovic i inni [56] wykorzystali proces hydroformulowania oleju sojowego do otrzymania polioliu, a następnie poliuretanu. Ogólnie metodą hydroformulowania otrzymuje się poliole stosowane do wytwarzania materiałów sztywnych, jednak autorzy zmniejszyli funkcjonalność polioliu poprzez częściową estryfikację kwasem mrówkowym. Pozwoliło to na otrzymanie materiału cha-

rakteryzującego się 60-procentowym wydłużeniem przy zerwaniu oraz udarnością Izoda z karbem na poziomie 150 J/m.

Karak, Rana i Cho [57] badali rozgałęzione PU o różnej zawartości segmentów sztywnych, które zsyntezowali na podstawie kombinacji oleju rycynowego z polikaprolaktonem (PCL) oraz poli(tlenkiem etylenu) (PEG). Otrzymali 2 próbki na bazie PCL o zawartości segmentów sztywnych 36% (PCL-36) i 23% (PCL-23) oraz 3 PU na bazie PEG o zawartości segmentów sztywnych 22% (PEG-22), 30% (PEG-30) i 36% (PEG-36). Stopień usieciowania wyznaczony na podstawie widm $^1\text{H-NMR}$ w przypadku wszystkich próbek wynosił od 0,69 do 0,84, przy czym próbki otrzymane z wykorzystaniem PCL były bardziej usieciowane. W obu przypadkach krystaliczność PU była odwrotnie proporcjonalna do ilości segmentów sztywnych. W przypadku PCL zwiększenie zawartości sztywnych segmentów o 13% spowodowało wzrost T_0 (początkowa temperatura degradacji) o 52°C , zaś w przypadku PEG różnica T_0 pomiędzy PEG-22, a PEG-36 wyniosła zaledwie 14°C . Co jest interesujące, masa pozostałości po poddaniu próbek działaniu temperatury 500°C wykazywała inną zależność od zawartości segmentów sztywnych w przypadku użycia PCL, a inną w przypadku PEG. Dla PCL-23 masa ta wynosiła 3,3% masy próbki, podczas gdy PCL-36 degradowało się całkowicie w tej temperaturze. Z kolei w przypadku PU otrzymanych na podstawie PEG masa pozostałości zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych (5,2% dla PEG-22, 12,9% dla PEG-36). W podsumowaniu autorzy wyrażają pogląd, że otrzymane materiały ze względu na swoją strukturę mogą mieć zastosowanie jako materiały o pamięci kształtu.

Wang, Zheng i Mao [58] do syntezy PUR używali „upłynnionych” łodyg kukurydzy, które pozyskiwano z plantacji kukurydzy w Pekinie. Sporządzono 7 próbek różniących się stosunkiem NCO/OH, który wynosił od 0,4 do 1 i zmieniał się co 0,1. Po zbadaniu próbek za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) stwierdzono, że wraz ze wzrostem stosunku NCO/OH ulegała podwyższeniu temperatura zeszklenia (od $-36,42^\circ\text{C}$ dla NCO/OH wynoszącego 0,4 do $1,2^\circ\text{C}$ dla NCO/OH równego 1). Następnie za pomocą TGA analizowano stabilność termiczną otrzymanych próbek. Początkowa temperatura degradacji wynosiła od $52,18^\circ\text{C}$ do $73,30^\circ\text{C}$, przy czym rosła wraz ze wzrostem stosunku NCO/OH. Autorzy przypisują to zwiększonej gęstości usieciowania próbek o wyższym stosunku NCO/OH. W podsumowaniu wyrażają opinię, że niezbyt wysoka początkowa temperatura degradacji tworzywa jest obecnie ograniczeniem, jeżeli chodzi o stosowanie otrzymanych PUR, jednak w przyszłości będą prowadzić badania nad poprawieniem tego parametru.

Yoshioka i inni [59] otrzymywali biopoliiole ze skrobi kukurydzianej poprzez poddanie jej działaniu tlenu propylenu w obecności wodorotlenku potasu w roli katalizatora oraz „upłynnionej” skrobi w roli inicjatora. Nas-

ępnie na podstawie otrzymanych biopolioli zsyntezowali sztywne PUR. Skrobię upłynniano w 2 różnych mediach i dla każdego medium przygotowywano 3 poliole o różnych liczbach hydroksylowych. Dla porównania sporządzono też odpowiednie pianki o tej samej formule, z tym że stosowano komercyjnie dostępne poliole petrochemiczne o liczbach hydroksylowych odpowiadających uzyskanym wcześniej próbkom biopolioli. Zbadano zawartość biomasy w PUR oraz zmierzono ich gęstość. Na podstawie tych pomiarów otrzymano zależność mówiącą, że gęstość pianek rośnie wraz ze zwiększającą się zawartością biomasy w PUR. Następnie zmierzono wytrzymałość próbek na ściskanie, której wartości rosły wraz ze wzrostem gęstości pianki. Zmierzono także dynamiczny moduł sprężystości, który podobnie jak w przypadku odporności na ściskanie rósł wraz ze wzrostem zawartości biomasy w próbce. Ogólnie, zbadane parametry mechaniczne PUR otrzymanych na podstawie biopolioli były porównywalne, bądź nawet lepsze niż w przypadku próbek referencyjnych sporządzonych z użyciem komercyjnie dostępnych polioli.

Xu i inni [60] syntezowali pianki poliuretanowe z polioli otrzymanych na drodze upłynniania pyłu drzewnego w glicerynie i metanolu. Otrzymano tą metodą 3 różne poliole o liczbie hydroksylowej przekraczającej 1000 mg KOH/g. Pozwoliło to na przygotowanie pianek spełniających wymogi specyfikacji dotyczącej właściwości pianek poliuretanowych wykorzystywanych do otrzymywania materiałów izolacyjnych. Autorzy zasugerowali, że upłynnianie biomasy pozwala na zwiększanie reaktywności polioli przez zwiększenie zawartości pierwszorzędowych grup hydroksylowych w cząsteczkach.

Na podstawie przywołanych wyżej publikacji można zauważyć, że obecnie prowadzi się bardzo wiele badań dotyczących wykorzystania surowców odnawialnych w charakterze polioli do produkcji poliuretanów. Poziom zaawansowania tychże badań stale rośnie, początkowo stosowano surowe substancje pozyskane z roślin, obecnie są badane i sukcesywnie wprowadzane różnego rodzaju modyfikacje mające na celu poprawienie właściwości polioli oraz otrzymywanych z nich poliuretanów. Ze względu na stale zmniejszające się zasoby ropy naftowej oraz, co za tym idzie, rosnące jej ceny, będzie się obserwować coraz więcej badań dotyczących potencjalnych biopolioli do produkcji PU.

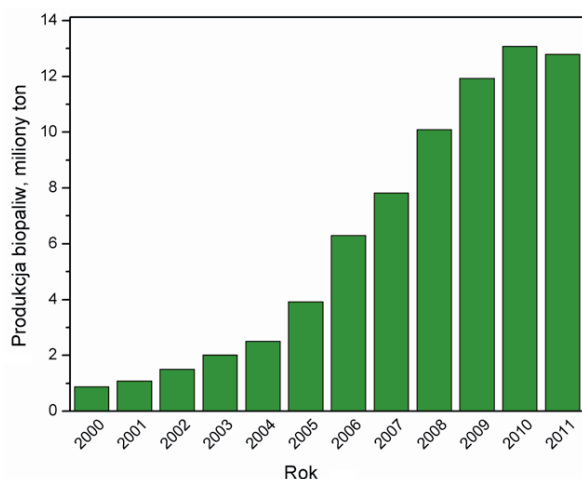
4. Wykorzystanie surowców odpadowych w technologii poliuretanów

Powyżej opisane przykłady dotyczą wykorzystania różnego rodzaju olejów pochodzących ze źródeł odnawialnych. Jednak zdecydowana większość wymienionych substancji wykorzystywana jest obecnie w przemyśle spożywczym, a wprowadzenie ich na wielką skalę do produkcji tworzyw sztucznych mogłoby wpłynąć nie-

korzystnie na ich cenę i spowodować podwyższenie cen różnego rodzaju produktów spożywczych. Z tego też powodu zdecydowanie bardziej korzystne jest zagospodarowanie produktów recyklingu poliuretanów [61-66] lub materiałów odpadowych powstających podczas różnego rodzaju przetwórstwa surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, takich jak odpadowa gliceryna lub olej talowy.

4.1. Gliceryna odpadowa

Na skutek ciągle rosnących cen ropy naftowej państwa Unii Europejskiej (UE) wydały nakaz oszczędzania oleju napędowego i stosowania w zamian biopaliwa. Dzięki ulgom podatkowym europejska produkcja biodiesla (dodawanego do oleju napędowego w ilościach od 5 do 20%) osiągnęła 3,91 mln t w 2005 r. (zdolności produkcyjne 4,23 mln t, z czego w Niemczech 1,9 mln t). Wynosiło to średnio 2% oleju napędowego sprzedanego



Rys. 3. Produkcja biopaliw w krajach Unii Europejskiej w latach 2000-2011

Fig. 3. The production of biofuels in the European Union 2000-2011

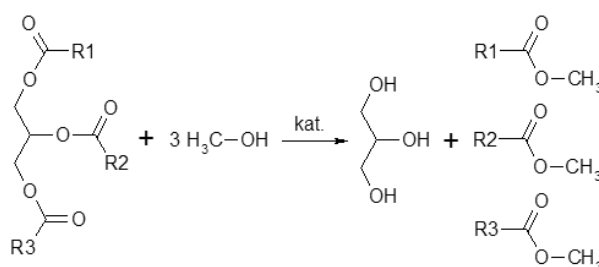
w krajach Unii Europejskiej. Dyrektywa unijna (weszła w życie w 2003 r.) obligowała kraje członkowskie do osiągnięcia 5,75% udziału biopaliw w rynku paliwowym w 2010 r. Zdolności wytwórcze biodiesla podwoiły się w Unii w ciągu 2 lat (2003–2005), a w 2006 r. przekroczyły 6 mln t. Obecnie zdolności produkcyjne UE wynoszą około 12 mln t, a prognozy przewidują przekroczenie poziomu 15 milionów t w roku 2020 [67, 68].

Widoczny rozwój rynku biopaliw spowodowany jest również przez lokalne samorzady, które podejmują działania ukierunkowane na promowanie paliw alternatywnych. Stawiają sobie bowiem za cel osiągnięcie pułapów udziału biopaliw w zużyciu. Wartość światowego rynku biopaliw będzie rosła w tempie ponad 12,3% rocznie do 2017 roku. Światowy rynek biodiesla wzrośnie do poziomu niemal 19 mln ton przed końcem 2014 roku, w tym

9,75 mln ton i 7,46 mld euro rocznie w Europie. Rynek biodiesla będzie nadal skoncentrowany głównie w Europie (67% światowej konsumpcji biodiesla przypadnie na Europę).

W Polsce ponad połowa krajowych zbiorów rzepaku jest wykorzystywana do produkcji biopaliw. W ciągu ostatniej dekady produkcja rzepaku podwoiła się i jest to głównie wynik rozpoczęcia wykorzystywania rzepaku na cele paliwowe. Areał upraw zwiększył się w tym czasie, ale znacznie większy wpływ na wzrost zbiorów ma poprawa efektywności produkcji.

W 2012 roku produkcja estrów metylowych stanowiących główny składnik biodiesla wyniosła w Polsce około 600 tys. ton. Na jedną tonę wytworzonych metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada 90 do 110 kg odpadowej gliceryny [69]. Przed odprowadzeniem odpadowej gliceryny do ścieków trzeba oczyścić ją z katalizatora transestryfikacji (kwas lub zasada) i alkoholu (z reguły metanol), co pociąga za sobą koszty obciążające cenę biodiesla [70-73]. Dodatkowo, odpadowa gliceryna musi być rozcieńczana, by nie zatruła złoża biologicznego w oczyszczalni ścieków, co zwiększa objętość ścieków. W ciągu 10 lat europejska produkcja gliceryny odpadowej zwiększy się o 1,3 mln ton, co zwiększy występujące już problemy z jej zagospo-

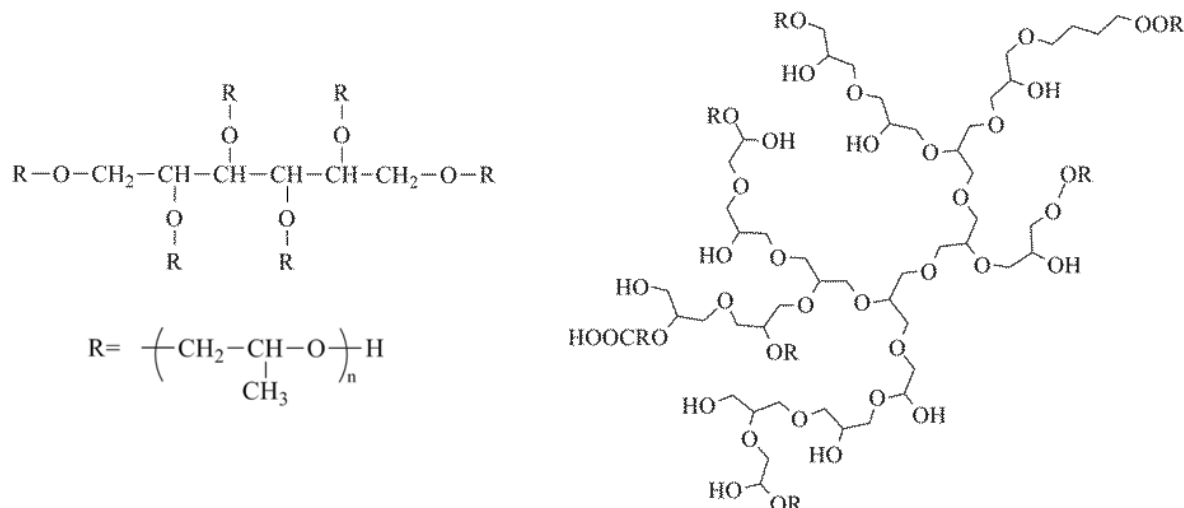


Rys. 4. Schemat reakcji transestryfikacji prowadzącej do otrzymania estrów metylowych kwasów tłuszczowych

Fig. 4. Transesterification reaction scheme followed to obtain fatty acid methyl esters

darowaniem. Jednym ze sposobów zagospodarowania odpadowej gliceryny jest reakcja polimeryzacji tego związku w obecności katalizatorów zasadowych, co prowadzi do otrzymania pełnowartościowego substratu polioliowego, służącego do otrzymywania materiałów polimerowych [74-76].

Wg raportów European Biodiesel Board w 2011 roku produkcja biodiesla w Europie wyniosła 12 Mt, co daje 1,2 Mt gliceryny odpadowej, którą można w dużej mierze wykorzystać do produkcji tworzyw sztucznych. Jak wspomniano wyżej, zdolność produkcyjna Europy jeżeli chodzi o biodiesla stale rośnie. Przyczyni się to z pewnością do zwiększonej produkcji gliceryny, dzięki czemu jej cena i dostępność będą coraz bardziej atrakcyjne, a co za tym idzie, gliceryna będzie coraz częściej wykorzystywana w produkcji tworzyw sztucznych [77].



Rys. 5. Struktura chemiczna polioliu petrochemicznego (Rokopol RF551) oraz poligliceryny otrzymanej w wyniku termo-katalitycznej polikondensacji odpadowej gliceryny

Fig. 5. Chemical structure of the petrochemical polyol (Rokopol RF551) and polyglycerol obtained by thermo-catalytic polycondensation of waste glycerin

Już w latach 90. przeprowadzano wiele badań dotyczących wykorzystania olejów roślinnych w syntezie poliuretanów, a na przestrzeni ostatnich lat mamy do czynienia z coraz większą ilością publikacji opisujących wykorzystanie do tego celu odpadowej gliceryny. Interesujące rozwiązania opisał w swoich pracach S. Hu [78, 79], w których zastosowano surową frakcję glicerynową jako rozpuszczalnik dla biomasy w produkcji biopolioli.

Sposób wytwarzania oligoeteroli z surowego odcieku glicerynowego opisany został w patencie Z. Wirpszy i A. Banasiak [80]. Synteza oligomerolu polega na kondensacji frakcji glicerynowej w obecności wodorotlenku sodu w temperaturze 260-300°C, następnie mieszaninę zobojętnia się kwasem do uzyskania pH od 4 do 8 i ponownie ogrzewa. W patencie nadmieniono także, że korzystne jest dodanie do mieszaniny mocznika oraz bezwodnego rozpuszczalnika.

Hoong i inni [81] opatentowali inny sposób, polegający na prowadzeniu syntezy poligliceryny przez 3 h w temperaturze 270°C. Autorzy wykorzystali otrzymane

oligomery do produkcji pianek, jednak nie opisano ich właściwości.

Piszczyk i inni [82] wykorzystywali komercyjnie dostępne poligliceryny Pole oraz PGK z firmy Eco Innova, uzyskane z frakcji glicerynowej na drodze termo-katalitycznej polikondensacji, do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Zastąpienie 35% mas. polioliu petrochemicznego poligliceryna pozwala na otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowych o niezmiennych właściwościach izolacyjnych i termicznych, jednocześnie charakteryzujących się bardziej korzystnymi właściwościami mechanicznymi, bez zastosowania dodatkowych modyfikatorów. Pozwala to na uproszczenie procesu produkcyjnego oraz obniżenie kosztów wytwarzania materiału. Dodatkowo, zastosowanie poligliceryny, będącej produktem przetwórstwa odpadowej gliceryny powstającej podczas wytwarzania biopaliw, poprawia „aspekt ekologiczny” całego procesu.

Piszczyk i inni [83] otrzymywali również nanokompozyty poliuretanowe zawierające glinokrzemiany warstwowe wykorzystując dwa typy poligliceryny. Wprowa-

Tabela 1. Porównanie właściwości sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z wykorzystaniem polioliu petrochemicznego (Rokopol RF551) oraz poprzez zastąpienie 35 i 70 % mas. Rokopolu poligliceryną Pole lub PGK [74]
Table 1. Comparison of properties of rigid polyurethane foams obtained using a polyol derived from petroleum (Rokopol RF551) and by replacing 35 and 70% by mass of Rokopol by polyglycerol type Pole or PGK [74]

Właściwości	Symbol pianki				
	P ₀	P _{Pole 35}	P _{Pole 70}	P _{PGK 35}	P _{PGK 70}
Gęstość pozorna, kg/m ³	21,7±1,2	30,3±0,9	36,1±1,3	25,5±1,2	28,1±1,1
Wytrzymałość na ściskanie przy 20% odkształcenia, kPa	140±3	170±4	180±4	164±3	168±4
Współczynnik przewodności cieplnej, mW/m·K	26,1±0,8	25,8±0,7	32,6±0,6	26,3±0,8	28,1±0,8
Zawartość komórek zamkniętych, %	82	83	65	82	77
Średnica porów, μm	110±9	111±8	121±9	107±8	109±8

dzenie badanych biopolioli spowodowało skrócenie czasów przetwórczych kompozytów zawierających laponit lub bentonit. Otrzymane pianki, z udziałem 35% mas. poligliceryny w mieszaninie polioliowej, charakteryzowały się zwiększoną gęstością pozorną w porównaniu z pianką referencyjną, co przełożyło się również na wzrost wytrzymałości na ściskanie.

4.2. Olej talowy

Dyrektywa 2009/28/EC, dotycząca promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, ma na celu osiągnięcie 20% udziału odnawialnych źródeł energii w UE do 2020 roku [84]. Jedną z substancji, która spełnia kryteria przedstawione w Artykule 17 „Kryteria zrównoważonego rozwoju w odniesieniu do biopaliw i biopłynów” jest olej talowy – produkt uboczny powstający w procesie wytwarzania celulozy metodą Krafta. Na każdą tonę celulozy wytwarzanej z sosny przypada od 30 do 50 kilogramów oleju talowego, który stanowi źródło cennych substancji wykorzystywanych w wielu gałęziach przemysłu. Uzyskiwany olej talowy jest zazwyczaj zanieczyszczony ługiem czarnym, produktami utleniania kwasów żywicznych i tłuszczowych oraz siarką, które wpływają na ciemne zabarwienie i przykry zapach produktu [85-87]. Pierwsze zastosowania surowego oleju talowego (CTO) polegały na wykorzystywaniu go jako paliwa podczas procesów spalania. Obecnie olej talowy



Rys. 6. Schemat otrzymywania kwasów tłuszczowych i żywicznych z oleju talowego [77]

Fig. 6. Scheme of preparation of resin and fatty acids from tall oil [77]

jest frakcjonowany głównie na kwasy żywiczne oraz kwasy tłuszczowe, które znalazły zastosowanie do produkcji detergentów, środków emulgujących, klejów, farb, środków flotacyjnych oraz smarnych. Na znaczeniu zyskuje również coraz częściej stosowany pak oleju talowego. Ponadto olej talowego zawiera kwasy dikarboksyłowe, fitosterole, wielkocząsteczkowe alkohole alifatyczne, węglowodory, w niewielkiej ilości spotykane są również fenole oraz ich pochodne, np. gwajakol, eugenol. Olej talowy (OT) w porównaniu z kalafonią balsamiczną lub kalafonią ekstrakcyjną, charakteryzuje się dużą zawartością kwasów tłuszczowych, które wpływają na jego konsystencję. Skład i właściwości oleju talowego są bar-

dzo zróżnicowane i zależą od wielu czynników, m.in. rodzaju drewna, regionu z którego pochodzi, czasu przerobu zrębów od momentu ścięcia, metody roztwarzania drewna, metody oczyszczania itp. Właściwości oleju talowego mieszczą się zazwyczaj w przedziałach [88, 89]: gęstość – $0,950 \div 1,024 \text{ g/cm}^3$; liczba kwasowa – $100 \div 175$; liczba zmydlania – $120 \div 180$; liczba jodowa – $140 \div 150$; zawartość popiołu – $0,04 \div 4,60 \%$; wilgoć – $0,8 \div 7,2 \%$; związki nierozpuszczalne w benzynie – $0,1 \div 8,5\%$; kwasy tłuszczowe – $20 \div 60\%$; kwasy żywiczne – $20 \div 65\%$; pozostałe – $5 \div 35\%$.

Produkty uboczne i zanieczyszczenia oleju talowego, mogą być usuwane metodami chemicznymi za pomocą środków bielących lub metodami fizycznymi przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi lub destylację [87]. Opatentowano [90-96] wiele metod produkcji, przetwórstwa oraz rafinacji oleju talowego oraz jego pochodnych. Rocznie około 2 milionów ton surowego oleju talowego poddawane jest procesom oczyszczania [97, 98].

Ostatnimi czasy podjęto próby wykorzystania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych pochodzących z oleju talowego do produkcji biodiesla, który stanowi alternatywne rozwiązanie dla powszechnie stosowanych paliw z ropy naftowej. Keskin i współpracownicy [99-102], opisali możliwość syntezy biodiesla z kwasów tłuszczowych oleju talowego, który charakteryzował się m.in. małą zawartością siarki oraz związków aromatycznych, niską lepkością, wysoką liczbą cetanową, spadkiem emisji tlenu węgla(II) oraz stosunkowo korzystną ceną, ponieważ olej talowy jest o około 60% tańszy od innych olejów roślinnych.

Proces produkcji alternatywnego paliwa, polegający na estyfikacji oleju talowego z alkoholami C_1-C_6 , przy udziale kwaśnego katalizatora lub na reakcji oleju talowego z chlorkami kwasowymi w obecności alkanoli C_1-C_6 , został niedawno opatentowany przez Research Foundation of State University of New York [103].

Otrzymywaniem biodiesla bazującego na oleju talowym zainteresowała się szwedzka firma SunPine AB, która planuje wkrótce uruchomić instalację do produkcji tego alternatywnego paliwa [104].

Zuwała i Matuszek [105] badali ostatnio możliwości zastosowania oleju talowego, który charakteryzuje się ciepłem spalania około 40 MJ/kg , jako substytutu paliw pochodzenia naftowego.

Olej talowy oraz jego modyfikowane pochodne stosowane są w przetwórstwie tworzyw sztucznych i gumy. Produkt reakcji oleju talowego z tlenkiem cynku znalazł zastosowanie jako aktywator sieciowania kauczuków naturalnych i syntetycznych. Olej talowy modyfikowany siarką dodawany jest do kauczuków nitylowych, które wymagają użycia większej ilości plastyfikatorów [106]. Olej talowy poddany działaniu siarki, chlorku siarki lub organicznego związku siarki, a następnie zobojętniony tlenkami wapnia, glinu lub cynku zastępuje z powodzeniem olej lniany [107]. Mieszanina kwasów żywicznych i tłuszczowych stosowana jest podczas regeneracji opa-

dów gumowych metodą kotłowo-parową [108, 109]. Zmodyfikowany siarką olej talowy w mieszaninie z frakcją petrochemiczną jest efektywnym środkiem stosowanym podczas regeneracji kauczuków naturalnych lub syntetycznych [110]. Pirolizaty otrzymane w wyniku pirolizy oleju talowego, znalazły zastosowanie jako środki zwiększające kleistość mieszanek gumowych kauczuku butadienowo-styrenowego [111]. Kwasy tłuszczowe frakcjonowane z oleju talowego mogą być używane jako aktywatory wulkanizacji [112], zmniejszają koszty produkcji, a także polepszają adhezję oraz właściwości dynamiczne elastomerów.

Kwasy tłuszczowe uzyskane podczas destylacji oleju talowego charakteryzują się dużą zawartością wiązań nienasyconych, co sprawia że wykazują zdolność do oksydacyjnego schnięcia oraz sieciowania. Cechy te są szczególnie korzystne w przypadku potencjalnego zastosowania otrzymanych żywic jako różnego rodzaju powłok [113-115]. Uschanov i współpracownicy [116] badali możliwość zastosowania kwasów tłuszczowych frakcjonowanych z oleju talowego w żywicach alkidowych oraz kopolimerach alkidowo-akrylowych. Murillo [117] i współpracownicy zsyntezowali silnie rozgałęzione żywice alkidowe na bazie kwasów tłuszczowych uzyskanych z oleju talowego. Otrzymane żywice charakteryzowały się korzystnym zespołem właściwości, m.in. niską lepkością, dobrą stabilnością w czasie, dobrą adhezją, elastycznością, krótkim czasem schnięcia oraz odpornością na działanie wody, chlorku sodu i kwasu solnego.

Olej talowy oraz jego pochodne znalazły również zastosowanie do produkcji aromatycznych poliestrów. Metoda polega na transestryfikacji oleju talowego [116] lub frakcjonowanych z niego kwasów tłuszczowych [117, 118] z nadmiarem poliestrów aromatycznych w obecności katalizatorów. Reakcja może być również modyfikowana poprzez zastosowanie dodatków, np. bezwodników, alkoholi wielowodorotlenowych. Otrzymane poliole znajdują zastosowanie do produkcji pianek poliuretanowych oraz poliuretanowo-izocyjanurowych. Znany jest również sposób otrzymywania pianek poliuretanowych na podstawie hydroksylovanego oleju talowego [119]. Proces hydroksylowania polega na utlenieniu wiązań nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz kwasów żywiczych za pomocą m.in. perhydrolu, nadmanganianu potasu, kwasu nadoctowego, ozonu itp.

Pietrzak i inni [120] wykorzystywali oleje talowe o różnej zawartości kwasów żywiczych do otrzymywania polioli, a następnie elastomerów poliuretanowych. Odnotowano, że zastosowanie oleju talowego do produkcji polioli pozwala na otrzymanie elastomerów o 5-krotnie wyższym module zachowawczym w temperaturze pokojowej, w porównaniu do materiałów otrzymanych z wykorzystaniem glikolu etylenowego. Korzystne jest jednak, aby stosowany olej talowy charakteryzował się jak najniższą zawartością kwasów żywiczych. Wprowadzenie OT pozwoliło również na zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu o niemal 20% w porównaniu z elastome-

rami otrzymanymi z polioli zawierającego glikol etylenowy

5. Podsumowanie

Przedstawione powyżej dane wskazują, że wykorzystywanie biopolioli w technologii poliuretanów stanowi potencjalną alternatywę dla konwencjonalnej produkcji z wykorzystaniem surowców ropopochodnych. Bardzo atrakcyjne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia jest użycie do produkcji biopolioli surowców odpadowych. Przykładowym takim surowcem, mogącym znaleźć zastosowanie w technologii materiałów poliuretanowych, jest gliceryna odpadowa, jednak wykorzystywanie jej jako substytutu polioli petrochemicznych wciąż wymaga dużej ilości badań. Opisane wyżej badania dotyczące gliceryny odpadowej koncentrowały się głównie na otrzymaniu i charakterystyce przygotowanych biopolioli, podczas gdy bardzo niewiele jest publikacji dotyczących wykorzystania tychże polioli do produkcji materiałów poliuretanowych. Ponadto opublikowane wyniki badań związane były wyłącznie z otrzymywaniem spienionych materiałów poliuretanowych.

Celem badań podjętych ostatnio w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej jest m.in. zbadać możliwości wykorzystania odpadowej gliceryny do przygotowania na jej podstawie polioli, które zostaną wykorzystane do produkcji elastomerów uretanowych.

Literatura

1. Bogoczek R., Kociotek-Balawejder E., *Technologia chemiczna organiczna, surowce i półprodukty*, Wyd. Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.
2. Datta J., Głowińska E., *Ind. Crop. Prod.*, 61, 2014, 84.
3. Petrović Z., *Polym. Review.*, 48, 2008, 109.
4. Prociak A., *Cell. Polymer.*, 26, 2007, 381.
5. Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Czasopismo Techniczne*, 1-Ch., 2009, 111.
6. Zhang L., *A Dissertaion Submitted To The Faculty Of The Graduate School Of The University of Minnesota*, September, 2008, Minneapolis, Minnesota.
7. Yeganeh H., Mehdizadeh M.R., *Eur. Polym. J.*, 40, 2004, 1233.
8. Zlatanic A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z.S., *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, 42, 2004, 809.
9. Ionescu M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shropshire, 2005.
10. Sharma V., Kundu P.P., *Prog. Polym. Sci.*, 33, 2008, 1199.
11. Lye O.T., Ahmad S., Hassan H.A., Jin C.Y., *An Overview of R&D in Palm Oil-Based Polyols and Polyurethanes in MPOB*, *Palm Oil Developments* 44, 1-7.
12. Lligadas G., Ronda J.C., Galina C., Cadiz V., *Polym.*, 2, 2010, 440.
13. Wilkes G.L., Pechar T.W., *Structure-Property Studies of Polyurethane Networks that Incorporate Soy-Based Poly-*

- ols; United Soybean Board, Technical Advisory Panel (TAP) Meeting: Detroit, April 27, 2005.
14. Prociak A., Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
 15. Prociak A., Rynek Chemiczny, 7-8, 2007, 17.
 16. Głowińska E., Datta J., Przem. Chem., 91, 2012, 1234.
 17. Szałajko U., Fiszer S., Przem. Chem., 7-8, 2003, 18.
 18. Ionescu M., Petrovic Z.S., Javini I., Stojadinov J., Polyurethane Technical Conference and Trade Fair, 17-19 October 2005, Houston 2005.
 19. Swern D., Findley T.W., Scanlan J.T., J. Am. Chem. Soc., 66, 1944, 1925.
 20. Pat. US4647678 (1987).
 21. Findley T.W., Swern D., Scanlan J.T., J. Am. Chem. Soc., 67, 1945, 412.
 22. Pat. US5026881 (1991).
 23. Badran B.M., Elmehelmy F.M., Ghanem N.A., J. Oil & Colour Chemists' Assoc., 59, 1976, 291.
 24. De la Cuesta P.J.M., Martinez E.R., Cortes V.R., Grasas Y Aceites, 42, 1991, 38.
 25. Pat. US3328430 (1967).
 26. Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M., Petrovic Z.S., J. Amer. Oil Chem. Soc., 78, 2001, 725.
 27. Wisniak J., Navarrete E., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 9, 1970, 33041.
 28. Petrovic Z.S., Zlatanovic A., Lava C.C., Sinadinovic-Fiser S., Eur. J. Lipid Sci. Technol., 104, 2002, 293.
 29. Vlcek T., Petrovic Z.S., J. Amer. Oil Chem. Soc., 83, 2006, 247.
 30. Guo A., Demydov D., Zhang W., Petrovic Z.S., J. Polymers and Environment, 10, 2002, 49.
 31. Frankel E.N., Thomas F.L., J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 1972, 10.
 32. Frankel E.N., J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 1976, 138.
 33. Kandamarachchi P., Guo A., Petrovic Z., Journal of Molecular Catalysis A, 184, 2002, 65.
 34. Kandamarachchi P., Guo A., Demydov D., Petrovic Z., J. Amer. Oil Chem. Soc., 79, 2002, 1221.
 35. Petrovic Z.S., Zhang W., Javni I., Biomacromolecules, 6, 2005, 713.
 36. Tran P., Graiver D., Narayan R., J. Amer. Oil Chem. Soc., 82, 2005, 653.
 37. Graiver D., Tran P., Laura P., Farminer K.W., Narayan R., Degradable Polymers and Materials. Principles and Practice, Oxford Univ. Press: New York, USA, 2005.
 38. Graiver D., Narayan R., Lipid Tech., 17, 2006, 31.
 39. Pat. JP 2004083695 (2002).
 40. Desai S.D., Patel J.V., Sinha V.K., Int. J. Adhesion and Adhesives, 23, 2003, 393.
 41. Domide T., Rosetti M., About the usage of polyhydroxyl oligomers in the synthesis of alkyd resins by transesterification with triglycerides, FATIPEC Congress, Lugano, 1984.
 42. Pat. EP 1260497 (2002).
 43. Pat. DE 4128649 A1 (1993).
 44. Nagakura M., Prog. Org. Coatings, 5, 1977, 35.
 45. Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., J. Brazil. Chem. Soc., 9, 1998, 199.
 46. Hoydonckx H.E., Vos D.E.D., Chavan S.A., Jacobs P.A., Topics in Catalysis, 27, 2004, 83.
 47. Petrovic Z.S., Lukic 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.
 48. Petrovic Z.S., Xu Y., Zhang W., Polymer Preprints; (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 48, 2007, 852.
 49. Petrovic Z.S., Guo A., Zhang W., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, 2000, 4062.
 50. Pielichowski J., Marek M., Prociak A., Polimery, 50, 2005, 727.
 51. Paulik H., Prociak A., Rojek P., Bogdal D.: Materiały Poli-merowe '2010, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010.
 52. Lee C.S., Ooi T.L., Chuah C.H., Ahmad S., J. Amer. Oil Chem. Soc., 84, 2007, 1161.
 53. Prociak A., Polimery, 53, 2008, 195.
 54. Narine S.S., Kong X., Bouzidi L., Sporns P., J. Amer. Oil Chem. Soc., 84, 2007, 65.
 55. Çaylı G., Küsefoğlu S., J. Appl. Polym. Sci., 109, 2008, 2948.
 56. Petrovic Z.S., Guo A., Javni I., Cvetkovic I., Hong D.P., Polymer International, 57, 2008, 275.
 57. Karak N., Rana S., Cho J.W., J. Appl. Polym. Sci., 112, 2009, 736.
 58. Wang T.P., Zheng Z.M., Mao Z.H., Can. J. Chem. Eng., 89, 2011, 171.
 59. Yoshioka M., Nishio Y., Saito D., Ohashi H., Hashimoto M., Shiraiishi N., J. Appl. Polym. Sci., 130, 2013, 622.
 60. Xu J., Jiang J., Hse C.Y., Shupe T.F., J. Appl. Polym. Sci., 131, 2014, doi:10.1002/APP.40096
 61. Molero C. de Lucas A., Rodriguez J.F., Polym. Degrad. Stabil. 91, 2006, 221.
 62. Datta J., Rohn M., Polimery 53, 2008, 871.
 63. Datta J., Pniewska K., Polimery 53, 2008, 27.
 64. Molero C., de Lucas A., Rodriguez J.P. Polym. Degrad. Stabil. 93, 2008, 353.
 65. Molero C., de Lucas A., Rodrigues J.P. Polym. Degrad. Stabil. 91, 2006, 894.
 66. Datta J., Janicka M. Przem. Chem. 86, 2007, 624.
 67. Borychowski M., Roczniki Ekonomiczne Kujawsko-Pomorskiej Szkoły Wyższej w Bydgoszczy, 5, 2012, 39.
 68. Roszkowski A., Problemy Inżynierii Rolniczej, 3, 2012, 65.
 69. Klugmann-Radziemska E., Ciunel K., Meler P., Ryms M., Chemistry, 1-2, 2011, 61.
 70. Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O., Biomass Bioenerg, 61, 2014, 275.
 71. Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., Chemia. Dydaktyka, Ekologia, Meteorologia, 14, 2009, 79.
 72. Pott R.W.M., Howe C.J., Dennis J.S., Bioresource Technol., 152, 2014, 464.

73. Micał M., Pasierb B., Warchoń J., *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 58, 2011, 167.
74. Pat. EP 2080778 A1 (2009).
75. Pat. PL 176878 (1999).
76. Pat. PL 210779 (2012).
77. <http://www.ebb-eu.org> (European Biodiesel Board)
78. Hu S., *Production and Characterization of Bio-based Polyols and Polyurethanes from Biodiesel-derived Crude Glycerol and Lignocellulosic Biomass*, The Ohio State University, 2013.
79. Hu S., Wan C., Li Y., *Bioresource Technol.*, 103, 2012, 227.
80. Pat. PL 210779 B1 (2004).
81. Pat. US 0190545 A1 (2011).
82. Piszczczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Hejna A., Haponiuk J.T., *Eur. Polym. J.*, 57, 2014, 143.
83. Piszczczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Haponiuk J.T., Gazda M., *Eur. Polym. J.*, 48, 2012, 1726.
84. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.
85. Langenheim J.H., *Plant resins. Chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*, Timber Press Inc., 2003.
86. Formela K., Haponiuk J.T., *Przem. Chem.* 91, 2012, 1160.
87. Surmiński J., *Żywnice naturalne. Składniki chemiczne i reakcje*, Wyd. AR, Poznań 1994.
88. Thrush R.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 3, 1965, 193.
89. Gemeinhardt P.G., Darr W.C., Saunders J.H., *I&EC Product Research and Development*, 2, 1962, 92.
90. Pat. PL 40495 (1957).
91. Pat. PL 41273 (1958).
92. Pat. PL 148080 (1990).
93. Pat. US6348566 (2002).
94. Pat. US 6409882 (2002).
95. Pat. US 7208570 (2007).
96. Pat. US 0152478 (2010).
97. Gullichsen J., Paulapuro H., *Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy*, Sci. Tech Service Ltd, 2000.
98. www.arizonachemical.com (Arizona Chemical webpage)
99. Keskin A., Guru M., Altiparmak D., *Fuel*, 86, 2007, 1139.
100. Keskin A., Guru M., Altiparmak D., *Bioresource Technol.*, 99, 2008, 6434.
101. Altiparmak D., Keskin A., Koca A., Guru M., *Bioresource Technol.*, 98, 2007, 241.
102. Keskin A., Yasar A., Guru M., Altiparmak D., *Energ. Convers. Manag.*, 51, 2010, 2863.
103. Pat. US 7695532 (2010).
104. SunPine AB, Szwecja, Prospekt firmowy.
105. Zuwała J., Matuszek K., *Przem. Chem.*, 6, 2010, 818.
106. Pat. PL 108454 (1980)
107. Pat. US 2870105 (1959).
108. Pat. PL 43541 (1960).
109. Pat. PL 53658 (1967).
110. Pat. PL 116 793 (1982).
111. Pat. US 3008906 (1961).
112. Pat. US 3873482 (1975).
113. Pat. US 4895911 (1990).
114. Kraft W.M., Janusz E.G., Sughrue D., Forschrim A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 1965, 96.
115. Uschanov P., Heiskanen N., Mononen P., Maunu S.L., Koskimies S., *Progr. Org. Coating*, 63, 2008, 92.
116. Murillo E.A., Vallejo P.P., Lopez B.L., *Progr. Org. Coating*, 69, 2010, 235.
117. Pat. US 478602 (1988).
118. Pat. US 4897429 (1990).
119. Pat. US 5075417 (1991).
120. Pietrzak K., Kirpluks M., Cabulis U., Ryszkowska J., *Polym. Degrad. Stabil.*, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.038.