

Autor rozprawy doktorskiej: Aleksander Hejna

Tytuł rozprawy doktorskiej: Badania nad zastosowaniem gliceryny
odpadowej pochodzącej z procesu produkcji biopaliw w technologii
poliuretanów

W tym miejscu chciałbym serdecznie podziękować:

prof. dr hab. inż. Józefowi Haponiukowi

za pomoc, cenne wskazówki oraz bezproblemową współpracę

dr inż. Łukaszowi Piszczkowi

za pomoc, wsparcie i współpracę

Rodzinie

za wsparcie i motywację

Milenie Kopczyńskiej

za pomoc, wsparcie i motywację

dr inż. Krzysztofowi Formeli

za pomoc, wsparcie i współpracę

mgr inż. Paulinie Kosmeli

za pomoc i współpracę

panu Andrzejowi „Leszkowi” Stelmasikowi

za pomoc i cenne wskazówki

dr inż. Markowi Kleinowi

za pomoc w przeprowadzaniu badań

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

Spis treści

Streszczenie	6
Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń	7
Wstęp.....	8
Cel i zakres pracy	9
I. Część teoretyczna	10
1. Przemysł poliuretanów - wiadomości ogólne.....	10
2. Biopolioli	13
2.1. Wiadomości ogólne	13
2.2. Otrzymywanie biopolioli z olejów roślinnych	14
2.3. Otrzymywanie pianek poliuretanowych z użyciem biopolioli z olejów roślinnych.....	16
3. Wykorzystanie gliceryny odpadowej w technologii poliuretanów	18
3.1. Wiadomości ogólne	18
3.2. Oczyszczanie odpadowej gliceryny.....	21
3.3. Zastosowanie gliceryny odpadowej w technologii poliuretanów.....	24
3.3.1. Otrzymywanie polioli i środków pomocniczych do produkcji materiałów poliuretanowych z gliceryny odpadowej.....	25
3.3.1.1. Konwersja mikrobiologiczna.....	25
3.3.1.1.1. Kwas butanodiowy	26
3.3.1.1.2. Butanodiol	27
3.3.1.1.3. Propanodiol	28
3.3.1.2. Hydrogenoliza	30
3.3.1.3. Dehydroksylacja	31
3.3.1.4. Karboksylacja	31
3.3.1.5. Estryfikacja.....	31
3.3.1.6. Gliceroliza mocznika.....	32
3.3.1.7. Upłynnianie biomasy lignocelulozowej	34
3.3.1.8. Oligomeryzacja i polimeryzacja gliceryny odpadowej	38
3.3.2. Otrzymywanie sztywnych pianek PUR z wykorzystaniem gliceryny odpadowej	41
4. Podsumowanie.....	44
5. Informacje dodatkowe	45
II. Część eksperymentalna	46
A. Dwuetapowa synteza biopolioli z wykorzystaniem gliceryny odpadowej.....	46
6. Wykorzystane substraty oraz metodyka badawcza	46
6.1. Surowce wykorzystane do syntezy biopoliolu	46

6.2.	Synteza biopoliolu	46
6.3.	Metodyka badań	49
7.	Wyniki badań oraz dyskusja.....	51
7.1.	Liczba hydroksylowa.....	51
7.2.	Zawartość wody.....	53
7.3.	Analiza spektroskopowa - FTIR.....	54
7.3.2.	Wpływ temperatury reakcji	56
7.3.3.	Wpływ czasu trwania reakcji.....	58
7.3.4.	Analiza produktów ubocznych reakcji	59
7.4.	Analiza reologiczna	61
7.5.	Analiza procesu utleniania z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej	68
7.6.	Analiza termograwimetryczna.....	70
7.6.1.	Wpływ temperatury reakcji	70
7.6.2.	Wpływ czasu trwania reakcji.....	72
7.6.3.	Analiza spektroskopowa gazowych produktów degradacji termicznej	74
B.	Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z odpadowej gliceryny i zbadanie wpływu kompozycji na ich strukturę, właściwości mechaniczne, termiczne oraz palność.....	76
8.	Wykorzystane substraty oraz metodyka badawcza	76
8.1.	Surowce wykorzystane do syntezy biopoliolu	76
8.2.	Synteza sztywnych pianek PUR-PIR	77
8.3.	Metodyka badań	79
9.	Omówienie wyników badań.....	80
9.1.	Właściwości sztywnych pianek PUR-PIR.....	80
	Podsumowanie i wnioski.....	99
	Literatura	101
	Spis rysunków	115
	Spis tabel	116
	Dorobek naukowy	117

Streszczenie

Niniejsza praca zatytułowana *Otrzymywanie biopolioli oraz sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzystaniem gliceryny odpadowej* składa się z dwóch części. W części teoretycznej, na podstawie analizy danych literaturowych, przedstawiono aktualny stan rynku tworzyw sztucznych, ze szczególnym uwzględnieniem spienionych materiałów poliuretanowych. Wskazano na silne uzależnienie rynku od cen i dostępności ropy naftowej oraz coraz silniejsze trendy związane z poszukiwaniem alternatywnych surowców do produkcji poliuretanów. Następnie omówiono wykorzystanie olejów roślinnych do produkcji biopolioli i pianek poliuretanowych. Wskazano również, że interesującą alternatywą dla polioli pochodzenia petrochemicznego, jest wykorzystanie materiałów odpadowych pochodzących z przetwórstwa surowców odnawialnych, w szczególności gliceryny odpadowej, będącej produktem ubocznym procesu otrzymywania biopaliwa. Następnie, omówiono dotychczasowe prace badawcze prowadzone w tym temacie i na tej podstawie wykazano słuszność prowadzonych badań.

W części eksperymentalnej opisano dwuetapowy sposób otrzymywania biopoliolu z wykorzystaniem gliceryny odpadowej oraz oleju rycynowego. Omówiono wpływ parametrów procesu na strukturę chemiczną, właściwości reologiczne oraz termiczne otrzymanych materiałów. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań stwierdzono, że przygotowane nowe biopoliole mogą być stosowane w technologii poliuretanów, w szczególności w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych.

Kolejnym etapem było przygotowanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych oraz określenie wpływu zawartości biopoliolu na strukturę chemiczną oraz komórkową, a także właściwości mechaniczne, termiczne i palność materiałów. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że zastąpienie do 35% mas. polioli petrochemicznego biopoliolem pozwala na otrzymanie spienionych materiałów poliuretanowych o właściwościach porównywalnych do komercyjnie dostępnych pianek poliuretanowych.

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

- λ – współczynnik przewodności cieplnej
- 1,3-PDO – 1,3-propanodiol
- 2,3-BDO – 2,3-butanodiol
- COY_{av} – średnia ilość wydzielonego tlenku węgla (II)
- CO₂Y_{av} – średnia ilość wydzielonego tlenku węgla (IV)
- DMA – analiza dynamicznych właściwości mechanicznych
- DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa
- DTG – różnicowa krzywa termograwimetryczna
- E' – moduł zachowawczy
- E'' – moduł stratności
- FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
- HRR – szybkość wydzielania ciepła
- MONG – nie-glicerolowa materia organiczna
- O – okrągłość
- PEG – poli(tlenek etylenu)
- pHRR – wartość piku szybkości wydzielania ciepła
- pMDI – polimeryczny metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian
- PUR – poliuretan
- PUR-PIR – pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe
- SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa
- tan δ – tangens kąta stratności
- TCCP – fosforan trichloropropylu
- T_g – temperatura zeszklenia
- TGA – analiza termograwimetryczna
- THR – ilość uwolnionego ciepła
- TSR – ilość uwolnionego dymu
- UE – Unia Europejska
- WP – współczynnik proporcji

Wstęp

Pianki poliuretanowe obecnie są najlepszym materiałem termoizolacyjnym dostępnym na rynku. Ze względu wzrost i rozwój gospodarczy wielu regionów świata, a w szczególności wzrost intensywności sektora budowlanego, popyt na te materiały stale rośnie. Szacuje się, że w skali światowej około 40% zużywanej energii służy do utrzymania odpowiedniej temperatury w budynkach, zarówno poprzez ogrzewanie jak i klimatyzację, co świadczy o bardzo istotnej roli izolacji termicznej. Dlatego bardzo istotne jest, nie tylko z punktu widzenia ekologicznego ale także i ekonomicznego, stosowanie materiałów zapewniających jak najlepszą izolację. Sztywne pianki poliuretanowe jako materiały izolacyjne prócz najefektywniejszej energochłonności wśród obecnie stosowanych materiałów izolacyjnych (wełna mineralna, styropian) posiadają szereg zalet do których należy zaliczyć łatwość ich stosowania w trudno dostępnych miejscach, brak pylenia oraz możliwość dodatkowego usztywnienia konstrukcji.

Przemysł poliuretanów jest silnie uzależniony od ceny i dostępności ropy naftowej, ponieważ większość surowców stosowanych do produkcji poliuretanów to materiały pochodzenia petrochemicznego. Wobec panujących obecnie trendów ekologicznych oraz z powodów ekonomicznych poszukuje się alternatywnych surowców mogących zastąpić materiały ropopochodne. Bardzo interesujące jest zastosowanie materiałów odpadowych, w szczególności tych pochodzących z procesów przetwórstwa surowców odnawialnych, czego przykładem jest gliceryna odpadowa generowana w procesie produkcji biopaliwa. W ostatnich latach opracowano wiele metod zagospodarowania tego odpadu, jednak większość z nich wymaga skomplikowanych i często kosztownych procesów oczyszczania. Interesującą alternatywą, nie wymagającą dodatkowego przygotowania jest wykorzystanie gliceryny odpadowej w przemyśle poliuretanowym.

Istotą niniejszej pracy jest wykorzystanie gliceryny odpadowej, generowanej podczas produkcji biopaliw, do otrzymania biopolioli, które następnie będą stosowane do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych oraz zdobycie nowej wiedzy dotyczącej tego procesu poprzez analizę wpływu jego parametrów na strukturę, właściwości reologiczne oraz termiczne przygotowanych materiałów.

Cel i zakres pracy

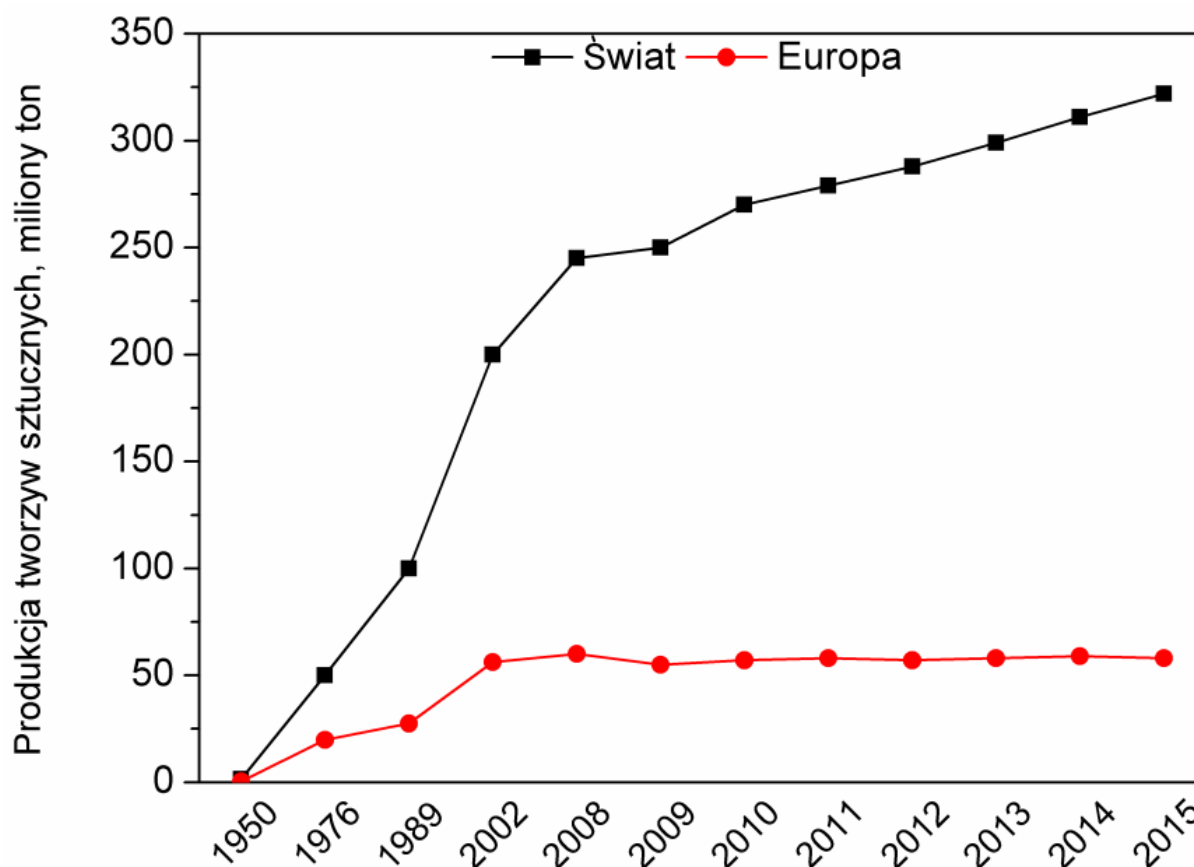
Celem badań związanych z moją dysertacją doktorską było pozyskanie nowej wiedzy dotyczącej procesu otrzymywania biopolioli wykorzystywanych do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) z wykorzystaniem gliceryny odpadowej. W tym celu opracowano dwuetapową syntezę prowadzącą do przekształcenia surowca odpadowego, pochodzącego z produkcji biopaliwa w materiał mogący być efektywnie wykorzystany do produkcji sztywnych pianek PUR-PIR mogących znaleźć zastosowanie w charakterze materiałów termoizolacyjnych. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu parametrów prowadzenia procesu na strukturę oraz właściwości otrzymanych biopolioli, z uwzględnieniem dość skromnie opisanych dotychczas w literaturze, a istotnych z technologicznego punktu widzenia, właściwości reologicznych oraz termicznych.

W celu potwierdzenia możliwości potencjalnego zastosowania otrzymanych biopolioli, przygotowano sztywne pianki PUR-PIR oraz określono wpływ zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej na właściwości otrzymanych materiałów. Analiza sztywnych pianek PUR-PIR obejmowała badania struktury chemicznej i komórkowej, właściwości mechanicznych, termicznych oraz palności.

I. Część teoretyczna

1. Przemysł poliuretanów - wiadomości ogólne

Przemysł tworzyw sztucznych jest bardzo dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu chemicznego, z uwagi na mnogość zastosowań jego produktów oraz możliwość doboru odpowiedniego materiału o właściwościach pożądanych do niemal każdego zastosowania. W przeciągu ostatnich dziesięcioleci odnotowano znaczący wzrost światowej produkcji tworzyw sztucznych, co przedstawiono na Rys. 1 [1]. Przedstawione statystyki nie obejmują produkcji różnego rodzaju włókien otrzymywanych z materiałów polimerowych, takich jak włókna PET, PP, PA czy poliakrylowe [2].



Rys. 1. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie i na świecie w latach 1950-2015 [1].

Dynamiczny rozwój rynku europejskiego został nieco zahamowany przez ogólnoświatowy kryzys gospodarczy oraz fakt, że część firm przeniosło swoją produkcję do krajów azjatyckich, z uwagi na mniejsze koszty produkcji. Z tego powodu udział Europy w światowej produkcji tworzyw sztucznych zmniejszył się z 23 do 20 % w latach 2006-2014. Polski udział w rynku europejskim wynosi około 6,3% (dane za rok 2014), co plasuje Polskę

na szóstym miejscu w Europie [3]. Pomimo tego zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w Polsce stale rośnie w ostatnich latach, a krajowa produkcja nie zaspokaja obecnego popytu, wobec czego bilans handlu zagranicznego jest ujemny.

Według raportów organizacji PlasticsEurope największym konsumentem tworzyw sztucznych jest rynek opakowań, który pochłania niemal 40% całkowitej produkcji tworzyw sztucznych. Około 20% europejskiej produkcji tworzyw sztucznych trafia do budownictwa. W przypadku produkcji opakowań dominują tworzywa takie jak polietylen, polipropylen oraz politereftalan etylenu. Na rynku tworzyw konstrukcyjnych najpopularniejsze są: polichlorek winylu, polietylen wysokiej gęstości, ekspandowany polistyren oraz poliuretan (PUR).

W przypadku poliuretanów, zdecydowanie największym producentem są kraje azjatyckie. W 2012 roku azjatycka produkcja PUR wyniosła około 10 milionów ton, podczas gdy Europa wyprodukowała około 4,8 miliona ton [4]. Prognozy wskazują na osiągnięcie poziomu 5,4 miliona ton w roku 2018, co ma być związane z silnym wzrostem produkcji w Europie Wschodniej [5]. Można więc zauważyć, że wzrost gospodarczy w wielu regionach świata powoduje, że zarówno produkcja jak i popyt na PUR stale rośnie. W Chinach siłą napędową dla przemysłu poliuretanów jest znaczący wzrost zapotrzebowania na materiały używane w budownictwie [6]. W innych regionach świata zapotrzebowanie na materiały PUR jest również duże, poliuretany plasują się na 5 miejscu w Europie jeżeli chodzi o zapotrzebowanie na konkretne tworzywa sztuczne (7,5%) [7].

Poliuretany, z uwagi na możliwość regulacji ich parametrów w bardzo szerokim zakresie są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu. Blisko 50% całego rynku poliuretanów stanowią kleje i uszczelniacze oraz elastomery (CASE – powłoki poliuretanowe, kleje, uszczelniacze i elastomery). Pokrycia poliuretanowe są stosowane w celu poprawienia trwałości i wyglądu oferowanych produktów. W przemyśle motoryzacyjnym powłoki poliuretanowe zapewniają wysoki połysk oraz odporność na korozję i zarysowania. Kleje poliuretanowe oraz uszczelniacze zapewniają wytrzymałość i dużą odporność na czynniki biologiczne, chemiczne i wodę. Wykorzystywane są głównie w budownictwie oraz przemyśle motoryzacyjnym. Elastomery poliuretanowe to tworzywa o wysokiej odporności na przetarcia, ścieranie, o dobrej udarności, niskiej kruchości, odporności na starzenie się oraz pleśń. Ich zastosowanie jest bardzo szerokie, np. w kołach do wózków sklepowych, kolejek górskich oraz kontenerów do zbiórki odpadów.

Druga połowa produkcji PUR obejmuje elastyczne i sztywne pianki poliuretanowe. Pianki elastyczne wykorzystywane są głównie w przemyśle odzieżowym, tapicerskim i samochodowym, podczas gdy główne zastosowania pianek sztywnych to produkcja

materiałów termoizolacyjnych i strukturalnych dla urządzeń chłodniczych i budownictwa. Zalety sztywnych pianek poliuretanowych wynikają z ich niskiej gęstości pozornej, wysokiej zawartości komórek zamkniętych, sztywności, stosunkowo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, niskiej chłonności i przepuszczalności wody, dobrej odporności chemicznej oraz, przede wszystkim, znakomitych właściwości termoizolacyjnych.

Wykorzystanie pianek poliuretanowych w charakterze materiałów termoizolacyjnych w budownictwie jest bardzo istotnym zagadnieniem z uwagi na oszczędność energii. Szacuje się, że w skali światowej około 40% zużywanej energii służy do utrzymania odpowiedniej temperatury w budynkach, zarówno poprzez ogrzewanie jak i klimatyzację. Liczba ta pozwala sobie wyobrazić jak duże znaczenie z punktu widzenia zużycia energii ma dobra termoizolacja w budownictwie [8]. Niezaprzeczalną zaletą stosowania natryskowych pianek PUR jest możliwość izolacji termicznej bez łączeń, co znacząco zmniejsza straty ciepła spowodowanego przerwami lub spoinami. Przekłada się to na energooszczędność i obniżenie kosztów ogrzewania/klimatyzowania budynków. Wyrób ten może być także stosowany w trudno dostępnych miejscach, bez konieczności docinania. Zastosowanie twardej pianki poliuretanowej gwarantuje dodatkowe usztywnienie konstrukcji dachu, co może wpłynąć na zwiększenie żywotności obiektów. W trakcie stosowania pianki izolacyjnej nie występuje tzw. „zjawisko pylenia”, dzięki czemu jest bezpieczna dla zdrowia. Stanowi szczelną barierę dla kurzu oraz pyłków. Odpowiednie nałożenie pianki na metalowe elementy wpływa na zwiększenie właściwości antykorozyjnych [9].

Wartość rynku spienionych poliuretanów w 2012 wynosiła 40,1 mld dolarów, podczas gdy prognozy wskazują na osiągnięcie wartości 61,9 mld dolarów w roku 2018. Również w Polsce rynek pianek PUR rozwija się bardzo dynamicznie, szacunkowa wielkość rynku stale rośnie. W roku 2011 wielkość produkcji wyniosła 113,4 tys. ton, a w 2013 już 133,8 tys. ton [10].

Obecnie przemysł poliuretanów uzależniony jest od ropy naftowej, ponieważ najważniejsze substraty do ich produkcji, tj. poliole, to w zdecydowanej większości produkty ropopochodne. Niemniej jednak, zarówno w przypadku pianek PUR jak i tworzyw niespienionych bardzo popularnym kierunkiem badań są tzw. bio-poliuretany. Są to najczęściej materiały otrzymane z wykorzystaniem biopolioli, czyli polioli opartych na surowcach odnawialnych. W efekcie, końcowy produkt zawiera od 30 do 70% surowców ze źródeł odnawialnych, w zależności od zastosowania oraz użytych materiałów. Obecnie rynek bio-poliuretanów nie jest zbyt duży w porównaniu do całości rynku PUR. W 2013 r. globalny rynek tzw. ekologicznych poliuretanów osiągnął 1 634,0 ton produkcji, z czego 75%

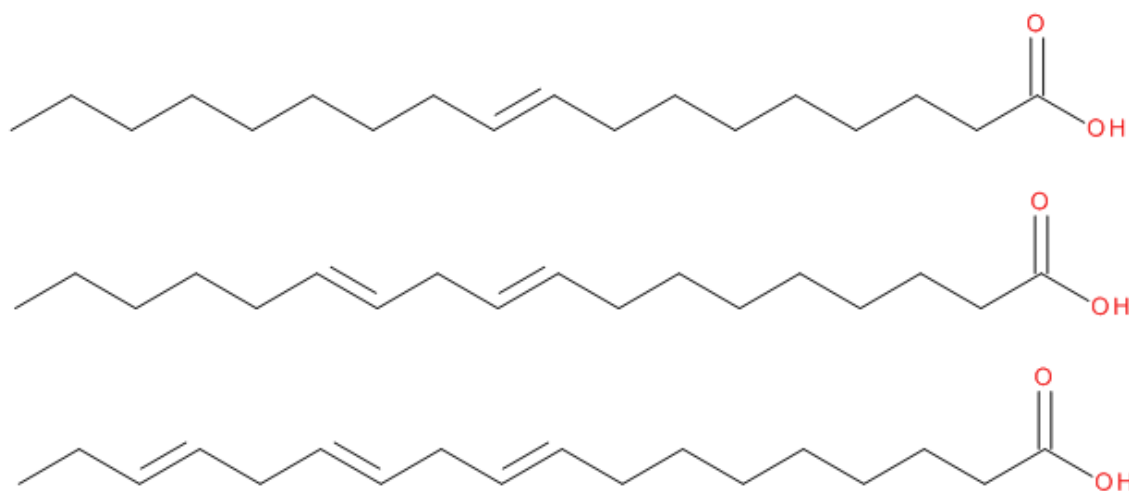
stanowiły elastyczne i sztywne pianki PUR. Około 30% produkcji ekologicznych poliuretanów stanowią materiały używane w budownictwie, zwłaszcza materiały termoizolacyjne. Dynamiczny rozwój gospodarki i urbanizacja w takich krajach jak Indie, Chiny czy Brazylia może znacząco przyczynić się do wzrostu produkcji bio-poliuretanów. Do 2020 r. produkcja bio-PUR ma wzrosnąć do 2 546,6 ton, co ma stanowić 0,07% ogólnego rynku [11]. Wzrost zainteresowania przemysłu bio-poliuretanami związany jest głównie z panującymi obecnie trendami zrównoważonego rozwoju oraz postanowieniami Protokołu z Kioto o ograniczeniu wykorzystywania paliw kopalnych. Ponadto, obowiązują również regionalne regulacje związane z zawartością surowców pochodzenia naturalnego w tworzywach sztucznych, m.in. w krajach takich jak USA, Chiny czy Wielka Brytania. Unia Europejska (UE) poprzez odpowiednie dyrektywy i pakiety klimatyczne obliguje kraje członkowskie do ukierunkowania przemysłu na surowce odnawialne. Dyrektywa UE 2009/28/WE zobowiązuje państwa członkowskie do osiągnięcia 10% udziału biopaliw w sektorze transportowym [12]. Pakiet klimatyczny 3x20 obliguje do redukcji emisji CO₂ o 20% w porównaniu do roku 1990, pozyskiwania 20% energii ze źródeł odnawialnych oraz obniżenia zużycia energii o 20% [13].

2. Biopoliiole

2.1. Wiadomości ogólne

Wobec powyżej opisanych regulacji prawnych, przemysł oraz środowisko naukowe wykazują zwiększone zainteresowanie rozwojem przyjaznych środowisku technologii opartych na surowcach ze źródeł odnawialnych. Surowce pozyskiwane z tych źródeł są stosunkowo tanie w porównaniu do surowców ropopochodnych, a ich dostępność zdecydowanie przemawia na ich korzyść, ponieważ są to zasoby, które właściwie regenerują się co roku. Stosowane w przemyśle poliuretanów biopoliiole pod względem budowy chemicznej są najczęściej estrami glicerolu i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych [14]. Do produkcji biopolioli wykorzystuje się najczęściej oleje roślinne. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej stosowanych olejów, w zależności od położenia geograficznego, należą: dla Europy – olej rzepakowy i słonecznikowy [15, 16], dla Azji – olej palmowy i kokosowy [17], dla USA olej sojowy [18-20]. Ponadto przedmiotem badań było również wykorzystanie w produkcji polioli takich substancji jak olej lniany, czy olej z żelaznego drzewa cejlońskiego [21-23].

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. Główne składniki oleju rzepakowego przedstawiono na Rys. 2. Pochodne oleju rzepakowego mogą być użyte jako reaktywne składniki do wytwarzania poliestrów, poliamidów oraz poliuretanów [24].



Rys. 2. Główne składniki oleju rzepakowego, obecne w postaci triglicerydów: a - kwas oleinowy, b - kwas linolowy, c - kwas linolenowy.

2.2. Otrzymywanie biopolioli z olejów roślinnych

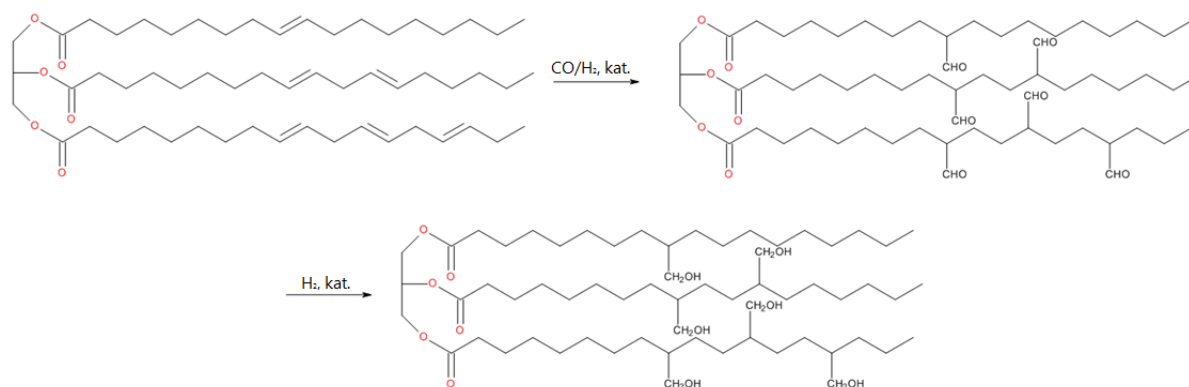
Wytwarzanie polioli z olejów roślinnych może odbywać się na kilka sposobów. Jeden z nich polega na utlenianiu nienasyconych kwasów tłuszczowych. Proces ten ma jednak swoje wady. Jest trudny do kontrolowania w taki sposób, aby efektem było otrzymanie produktów zawierających jako grupy funkcyjne jedynie grupy hydroksylowe [15]. Zamiast tego należy spodziewać się znacznej zawartości innych produktów utleniania, takich jak nadtlenki, 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 [25].

Lepszą kontrolę procesu można uzyskać poprzez epoksydację wiązań podwójnych w kwasach tłuszczowych, a następnie otwarcie pierścieni epoksydowych w reakcji z donorami wodoru [26-28], co prowadzi do utworzenia grup hydroksylowych. Epoksydacja oleju roślinnego może być prowadzona również w reakcji in situ z użyciem kwasu octowego i nadtlenu wodoru [29] 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 10000 mPa·s [30-33]. Poliole wytworzone na drodze otwarcia pierścienia epoksydowego charakteryzują się niską zawartością wiązań podwójnych, co znacząco zwiększa ich odporność na utlenianie i działanie czynników środowiskowych [34]. Związane jest to jednak najczęściej ze zwiększoną lepkością dynamiczną tych substancji, co może stanowić problem technologiczny [35].

Guo i inni [36] otrzymali biopoliol poprzez otwarcie pierścienia w epoksydowanym oleju sojowym. Do otwarcie pierścienia wykorzystali metanol, kwas chlorowodorowy, kwas bromowodorowy oraz wodór. W przypadku wykorzystania HBr otrzymano polioli o najniższej liczbie hydroksylowej, najwyższej funkcyjności oraz masie cząsteczkowej. Autorzy zaobserwowali wspomniany wyżej problem związany z lepkością otrzymanych substancji, ponieważ spośród czterech biopolioli tylko jeden, otrzymany z wykorzystaniem metanolu, był cieczą w temperaturze pokojowej.

Pawlik i inni [37] otrzymali biopolioli na drodze otwarcia pierścienia w epoksydowanym oleju palmowym za pomocą glikolu dietylenowego. Ponadto, zastosowali promieniowanie mikrofalowe w celu skrócenia czasu trwania reakcji. Podobnie jak w przypadku powyżej opisanych wyników badań, otrzymane biopolioli nie były cieczami w temperaturze pokojowej.



Rys. 3. Schemat procesu hydroformylowania na przykładzie triglicerydu zawierającego reszty kwasów oleinowego, linolowego i linoleinowego.

Kolejnym sposobem otrzymywania polioli z olejów roślinnych jest ich hydroformylowanie [38-40]. Proces ten polega na poddaniu olejów działaniu mieszaniny tlenku węgla i wodoru, a następnie dalszą konwersję grup aldehydowych do grup hydroksylowych na drodze uwodornienia. Schemat procesu przedstawiono na Rys. 3. Wadą tej metody jest niewątpliwie konieczność stosowania nierzadko drogich katalizatorów [41, 42].

Guo i inni [43] badali wytwarzanie biopolioli poprzez hydroformylowanie oleju sojowego. Badali oni wpływ katalizatora na przebieg procesu i właściwości otrzymanych materiałów. W przypadku zastosowania kosztownego katalizatora rodowego konwersja wyniosła 95%, podczas gdy tańszy katalizator kobaltowy pozwolił na uzyskanie jedynie 67% konwersji. Ponadto, w pierwszym przypadku polioli charakteryzował się wyższą liczbą hydroksylową, funkcyjnością i masą cząsteczkową. Niemniej jednak, aby zastosowanie katalizatorów rodowych było opłacalne, konieczne było by ich pełne odzyskiwanie po procesie, co wymagałoby zastosowania kosztownych metod.

Biopoliole można otrzymywać również na drodze ozonolizy [44]. Proces ten pozwala na ilościową przemianę wiązań podwójnych w grupy hydroksylowe. Produktami tej przemiany są jednak również niskocząsteczkowe glikole i alkohole monohydroksylowe. Alternatywnie można przeprowadzać ozonolizę w obecności glikoli, które powodują jednoczesną estryfikację wytwarzanych związków niskocząsteczkowych z poliolem [45, 46]. Polioli otrzymywane na drodze ozonolizy charakteryzują się znacząco mniejszą masą cząsteczkową w porównaniu do produktów epoksydacji lub hydroformylowania, co powoduje zmniejszenie ich lepkości [47].

Najpopularniejszą metodą otrzymywania biopolioli jest jednak reakcja estryfikacji [48]. Polega ona na przereagowaniu olejów roślinnych z alkoholami polihydroksylowymi, najczęściej z glicerolem [49]. Proces ten wymaga zastosowania katalizatorów w celu uzyskania wysokiej wydajności, jednak stosowane mogą być tanie i łatwo dostępne kwasy lub zasady nieorganiczne [50, 51]. Polioli otrzymane na drodze estryfikacji glicerolu z olejami roślinnymi charakteryzują się najczęściej wysokimi liczbami hydroksylowymi, co jest bardzo korzystne dla otrzymywania materiałów poliuretanowych o dużej gęstości usieciowania [52]. Oczywiście w tej metodzie można również wykorzystywać różnego rodzaju glikole, co pozwoli na otrzymywanie difunkcyjnych polioli, mogących znaleźć zastosowanie w produkcji termoplastycznych elastomerów poliuretanowych [53].

2.3. Otrzymywanie pianek poliuretanowych z użyciem biopolioli z olejów roślinnych

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

Pielichowski i inni [54] stosowali olej sojowy oraz glicerol do syntezy pianek poliuretanowych. Glicerol 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, wykazywała się nieco gorszymi, lecz wciąż zadowalającymi, właściwościami mechanicznymi oraz termoizolacyjnymi niż pianka referencyjna.

Prociak [55] otrzymywał sztywne pianki PUR na bazie 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 [56] 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.

Podobny efekt obserwowali w swojej pracy Septevani i inni [57]. Wykorzystali oni biopoliol otrzymany z oleju palmowego do przygotowania sztywnych pianek PUR. Poza skróceniem czasów przetwórczych zaobserwowali także inne zalety wykorzystania biopoliolu. Wprowadzenie do 20% mas. biopoliolu do mieszaniny polioliowej pozwoliło na poprawę właściwości materiału, w porównaniu do próbki referencyjnej. Zaobserwowano zmniejszenie średnicy komórek o 7%, co przełożyło się na spadek współczynnika przewodności cieplnej z 26,6 do 24,8 mW/(m·K). Badana modyfikacja pozwoliła również na poprawę właściwości mechanicznych - odnotowano wzrost wytrzymałości na ściskanie o ponad 15%.

Zhang i inni [58] modyfikowali olej rycynowy związkami fosforoorganicznymi w celu otrzymania biopoliolu powodującego zmniejszenie palności pianek PUR. Wprowadzenie modyfikowanego polioliu do formulacji sztywnych pianek spowodowało znaczące

zmniejszenie palności materiałów. Odnotowano spadek całkowitej ilości ciepła wydzielonego podczas spalania o ponad 30% oraz wzrost zawartości stałej pozostałości z 2,5 do 10% mas., co spowodowane było efektywną inhibicją procesu spalania w fazie gazowej. Ponadto, wprowadzenie modyfikowanego biopoliolu spowodowało również wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Li i inni [59] również badali zastosowanie modyfikowanego oleju rycynowego w produkcji pianek PUR. Olej modyfikowano poprzez transestryfikację z glicerolem. Wprowadzenie do 50% mas. biopoliolu do formulacji pianek PUR nie spowodowało znaczących zmian w strukturze komórkowej materiału i nieznacznie pogorszyło wytrzymałość na ściskanie.

Na podstawie przywołanych wyżej publikacji można zauważyć, że obecnie prowadzi się bardzo wiele badań dotyczących wykorzystania olejów roślinnych w charakterze polioli do produkcji poliuretanów. Poziom zaawansowania tych 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 na ich bazie poliuretanów.

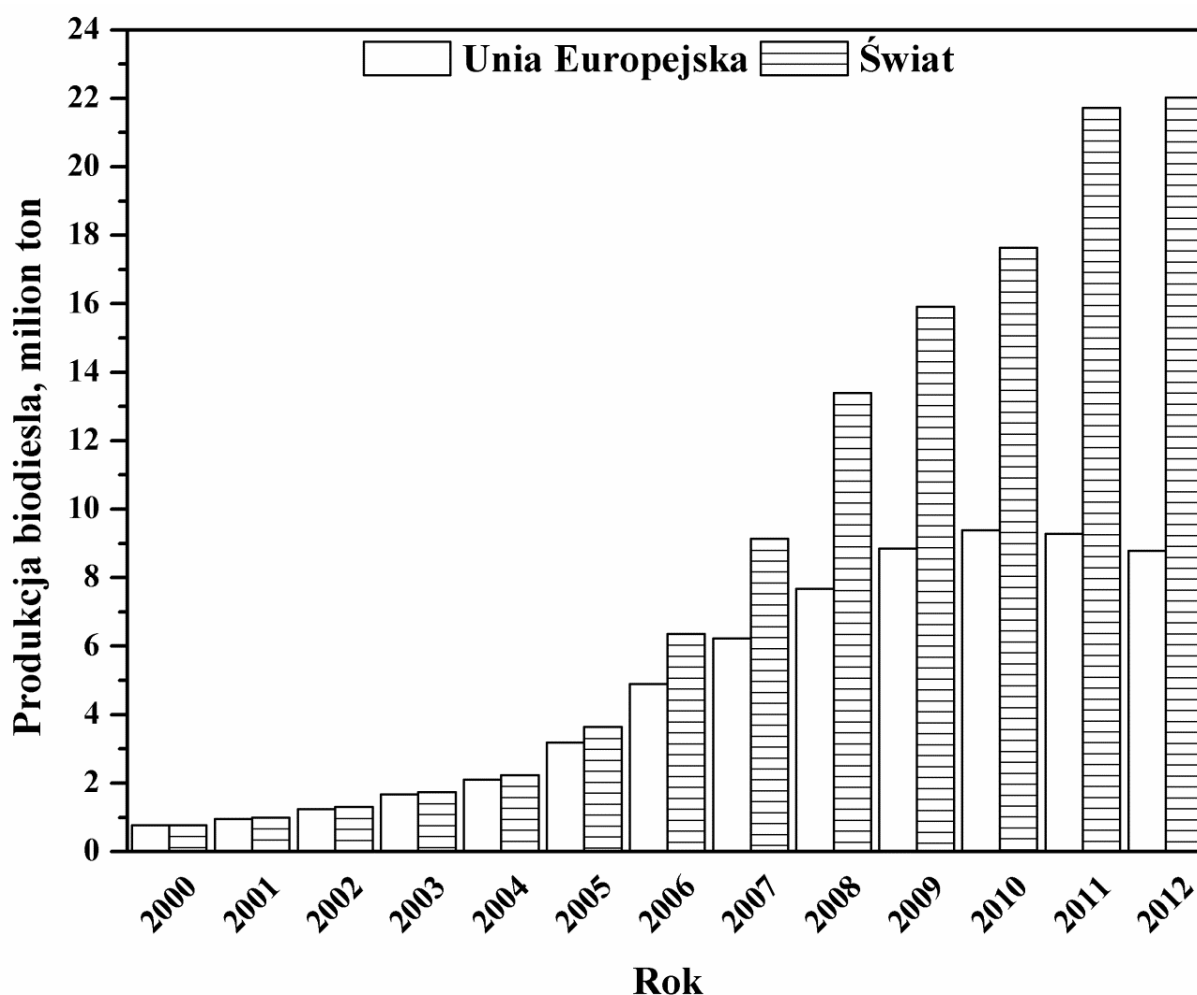
3. Wykorzystanie gliceryny odpadowej w technologii poliuretanów

Oleje roślinne są bardzo ważnymi surowcami dla produkcji biopolioli, a ich otrzymywanie, oczyszczanie i technologia są bardzo dobrze poznane i przeanalizowane. Związane jest to z tym, że zdecydowana większość wyżej wymienionych substancji, zwłaszcza olej sojowy, rzepakowy czy palmowy, wykorzystywana jest sukcesywnie w przemyśle spożywczym [60]. Wprowadzenie ich w większych ilościach do produkcji tworzyw sztucznych mogłoby wpłynąć niekorzystnie na ich cenę i spowodować podwyższenie cen różnego rodzaju produktów spożywczych. Dlatego obecnie większy nacisk kładzie się na wykorzystanie materiałów odpadowych będących produktami ubocznymi podczas przetwórstwa surowców odnawialnych, czego przykładem jest użycie gliceryny odpadowej, będącej produktem ubocznym procesu otrzymywania oleju napędowego z surowców odnawialnych (tzw. biodiesla).

3.1. Wiadomości ogólne

Według Komisji Europejskiej ponad 55% samochodów osobowych wyprodukowanych w 2012 roku posiadało silnik wysokoprężny [61]. Samochody z silnikiem

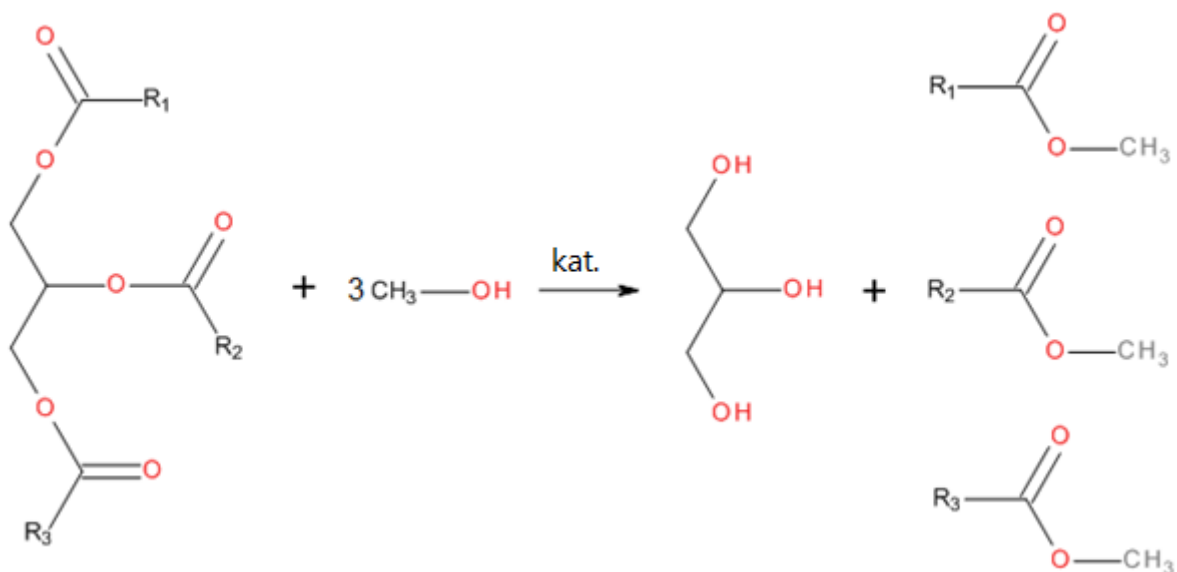
Diesla stanowiły 55% nowo rejestrowanych samochodów, podczas gdy samochody z silnikiem benzynowym tylko 42%. W Wielkiej Brytanii, około 50% nowo zarejestrowanych w 2013 i 2014 roku samochodów posiadało silnik Diesla. W przeciągu tych lat udział paliw alternatywnych wzrósł z 1,4 do 2,1%, jednak stało się to głównie kosztem benzyny [62]. Również w bardzo dynamicznie rozwijających się Indiach udział samochodów z silnikiem wysokoprężnym przekroczył 50%, jednak w Stanach Zjednoczonych, Chinach czy Japonii, silniki benzynowe wciąż dominują na rynku. Przedstawione dane jasno wskazują, że olej napędowy jest jednym z dwóch najważniejszych paliw stosowanych w transporcie samochodowym. Na skutek ciągle rosnących cen ropy naftowej Państwa Unii Europejskiej wydały nakaz oszczędzania oleju napędowego i stosowania w zamian biopaliwa. Dla nowych samochodów osobowych poziom emisji dwutlenku węgla musi zostać obniżony do poziomu 95 g/km w roku 2021 (dalsze propozycje zakładają redukcję do poziomu 68-78 g/km do roku 2025) [63]. Regulacje prawne znacząco przyczyniają się do zwiększającej się popularności biopaliw. Według European Biodiesel Board oraz Ecofys, zastosowanie biodiesla powoduje zmniejszenie całkowitej emisji CO₂ (podczas produkcji paliwa oraz jego użytkowania) o 65-90% w porównaniu do tradycyjnego oleju napędowego [64, 65]. Ponadto, biodiesel zawiera bardzo mało związków siarki, co jest korzystne z ekologicznego punktu widzenia [66, 67]. Dzięki odpowiednim regulacjom podatkowym europejska produkcja biodiesla (stosowanego jako dodatek do oleju napędowego w ilościach od 5 do 20%) osiągnęła w 2005 roku 3,18 mln t (zdolności produkcyjne 4,23 mln t). Stanowiło to średnio 2% paliwa do silników wysokoprężnych sprzedanego w krajach UE. W 2003 roku weszła w życie odpowiednia dyrektywa UE, która obowiązywała kraje członkowskie do osiągnięcia 5,75% udziału biopaliw w rynku paliwowym w 2010 r. Zdolności wytwórcze biodiesla krajów Unii Europejskiej w 2006 r. przekroczyły 6 mln t. Obecnie zdolności produkcyjne UE wynoszą około 11 mln ton, a prognozy wskazują na przekroczenie poziomu 15 milionów ton w roku 2020 [68, 69]. Ożywienie rynku biodiesla można było zaobserwować również poza Europą (Rys. 4) [70, 71]. Zgodnie z przewidywaniami, wartość rynku biopaliw będzie rosła o ponad 12% do roku 2017. 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) [71,72].



Rys. 4. Produkcja biodiesla w Unii Europejskiej i na świecie w latach 2000-2012 [71].

W Polsce ponad połowa krajowej produkcji rzepaku jest wykorzystywana na cele biopaliwowe. 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 w Polsce wyniosła 600 tys. ton.

Na jedną tonę wytworzonych metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada 90 do 110 kg odpadowej gliceryny [73]. Schemat procesu transestryfikacji triglicerydów prowadzącego do otrzymania biodiesla przedstawiono na Rys. 5. 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 [74-76]. W porównaniu do czystego glicerolu zawiera ponadto wolne kwasy tłuszczowe, estry metylowe kwasów tłuszczowych oraz glicerydy [77-79]. Dokładna kompozycja odpadowej gliceryny zależy od użytego do produkcji biodiesla surowca, zastosowanego katalizatora oraz ewentualnych procesów preakcyjnych [80].



Rys. 5. Schemat transestryfikacji triglicerydów prowadzącej do otrzymania biodiesla.

3.2. Oczyszczanie odpadowej gliceryny

W przypadku odprowadzania do ścieków odpadowa gliceryna musi być rozcieńczana, by nie zatrąła złoza biologicznego w oczyszczalni, co znacząco zwiększa objętość ścieków. Mimo niskiej ceny tego odpadu, jego rafinowanie w celu uzyskania wysokiej czystości glicerolu jest procesem kosztownym, zwłaszcza dla małych i średnich producentów biodiesla [81-84]. Glicerol jest cennym surowcem dla wielu gałęzi przemysłu chemicznego (przemysł farmaceutyczny, spożywczy, kosmetyczny, tytoniowy, produkcja materiałów wybuchowych), dlatego rozwój metod oczyszczania surowego glicerolu w celu otrzymania wysoce czystego produktu jest bardzo istotny [85-88]. Obecnie wykorzystuje się wiele technik oczyszczania odpadowej gliceryny np. filtracja, mikrofiltracja, ultrafiltracja z użyciem membran polimerowych, wymiana jonowa i adsorpcja. Połączenie wyżej wymienionych technik może skutkować wyższym stopniem oczyszczenia odpadowej gliceryny [89].

Procesy oczyszczania odpadu glicerynowego można podzielić na dwa główne etapy. Pierwszy etap polega na wstępnym oczyszczeniu i polega na usunięciu substancji nie-glicerolowych np. przez wydzielenie spowodowane zobojętnieniem oraz zatężanie roztworu przez odparowanie (usunięcie alkoholu). Drugi etap to oczyszczanie właściwe, polegające na selektywnym oczyszczaniu w celu uzyskania związku odpowiedniej czystości np. destylacja próżniowa, wymiana jonowa, rozdzielanie membranowe oraz absorpcja [90].

Najczęstszą metodą wstępnego oczyszczania jest neutralizacja. Polega ona na usunięciu katalizatora reakcji syntezy biodiesla oraz mydeł przy pomocy mocnego kwasu. Reakcja katalizatora oraz kwasu powoduje powstawanie soli oraz wody, a reakcja mydeł

i kwasu powstawanie wolnych kwasów tłuszczowych. Po dodaniu kwasu surowy glicerol zwykle rozdziela się na dwie lub trzy warstwy, w zależności od użytego kwasu. Górna faza zawiera głównie wolne kwasy tłuszczowe, środkowa glicerol i metanol, a dolna nieorganiczne sole i katalizator. Yong i inni [91] zastosowali do neutralizacji 6% H_2SO_4 i stwierdzili, że przy niskim pH w środkowej warstwie glicerolowej powstaje większa ilość popiołu oraz nie-glicerolowa frakcja organiczna, jednak Kongjiao i inni [92], udowodnili, że kilkukrotne zakwaszenie kwasem siarkowym odpadowej gliceryny do pH 1-6 powoduje powstawanie bogatszej w glicerol środkowej warstwy. Cai Tianfeng i inni [93] zakwasili odpadową glicerynę 5,85% H_3PO_4 i zaobserwowali wzrost objętości warstwy bogatej w glicerol z 40 do 70% przy pH 5-6. Potwierdzili to Hajek i inni [94] badając wpływ kwasu ortofosforowego, siarkowego, chlorowodorowego oraz octowego na wydajność procesu neutralizacji. Autorzy stwierdzili, że w celu otrzymania frakcji najbogatszej w glicerol należy użyć kwasu ortofosforowego. Javani i inni [95] zaproponowali etapowe dodawanie kwasu ortofosforowego do odpadowej gliceryny celem otrzymania wysokiej jakości fosforanu potasu, co mogłoby spowodować obniżenie końcowej ceny glicerolu.

W celu uzyskania wysokiej wydajności procesu transestryfikacji metanol jest dodawany w nadmiarze, stąd jego znaczna ilość znajduje się w odpadowej glicerynie [96]. Metanol jest toksycznym związkiem chemicznym, dlatego jego usunięcie z frakcji glicerolowej jest bardzo istotne. Najkorzystniej ze względów środowiskowych oraz ekonomicznych jest zawracać metanol do procesu transestryfikacji [97]. Główną metodą usuwania metanolu z odpadowej gliceryny jest jego odparowanie, poprzez ogrzewanie surowej gliceryny do temperatury 50-90 °C przez więcej niż 2 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem [98].

Jak wspomniano powyżej, do dalszych etapów oczyszczania gliceryny odpadowej można zaliczyć destylację próżniową, wymianę jonową, adsorpcję na węglu aktywnym oraz zagęszczanie. Zastosowanie tych metod skutkuje otrzymaniem wysokiej czystości glicerolu (aż do 99,5% mas.), który może być stosowana w wielu gałęziach przemysłu [99]. Wadą większości tych metod jest jednak wysoka energochłonność, dlatego coraz częściej poszukuje się metod alternatywnych. W procesie oczyszczania surowej gliceryny alternatywną do konwencjonalnych metod może być separacja membranowa [100].

Destylację próżniową stosuje się do związków wrażliwych na degradację termiczną lub polimeryzujących w wysokich temperaturach [101]. Wstępnie oczyszczona surowa gliceryna (zawierająca ok. 85% mas. glicerolu) może polimeryzować powyżej 200 °C, dlatego ważne jest, aby proces prowadzony był pod zmniejszonym ciśnieniem. Obecnie

destylacja próżniowa jest najczęściej stosowaną metodą oczyszczania gliceryny odpadowej [102]. Jest to optymalny sposób oczyszczania, zwłaszcza dla średnich oraz małych firm, jednak należy jednak zauważyć, że proces ten jest wysoce energochłonny, z uwagi na dużą wartość ciepła właściwego glicerolu [103]. Yong i inni [91] poddali destylacji surową glicerynę w temperaturze 120-126 °C. Proces przeprowadzili z wydajnością ok. 14%. Autorzy wyznaczyli także optymalne pH procesu, które nie powinno przekroczyć 5, aby uniknąć nadmiernego spienienia mieszaniny.

Wymianę jonową można zastosować w celu usunięcia z surowej gliceryny kwasów tłuszczowych, soli nieorganicznych oraz wolnych jonów [104, 105]. Instalacja do wymiany jonowej może składać się np. z trzech par wymienników anionów i kationów (złożę mieszane) i pracować z wydajnością około 12 ton/dzień. Czystość produktu końcowego najczęściej przekracza 95%. Odpadowa gliceryna może być również oczyszczana z soli kwasów tłuszczowych, soli nieorganicznych oraz wolnych jonów przez zastosowanie kwaśnych żywic [106]. Isahak i inni [89] wykorzystali do oczyszczenia surowej gliceryny żywicy typu Amberlite IRN-78 i Amberlite 200. W celu zbadania efektywności oczyszczania, autorzy zastosowali wysokosprawną chromatografię cieczową. Autorzy stwierdzili, że żywica jonowymienna jest w stanie usunąć takie zanieczyszczenia jak sole nieorganiczne oraz wolne jony. Istotną niedogodnością związaną z procesem wymiany jonowej jest generowanie dużej ilości ścieków, ponieważ wykorzystane złożę należy zregenerować w celu utrzymania jego efektywności [107].

Interesującą alternatywą dla powyższych metod jest separacja membranowa. Siłą napędową procesu jest różnica stężeń lub potencjału elektrycznego [108]. W zależności od wielkości porów oraz zastosowania wyróżnia się membrany do mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji, odwróconej osmozy i elektrodializy [109-112]. Membrany mogą pracować w różnych trybach np. mogą oddzielać dwie fazy i przepuszczać związki chemiczne bądź jony w sposób selektywny [113, 114]. Separacja membranowa stosowana jest coraz częściej do oczyszczania biodiesla, ponieważ jest uznawana za proces przyjazny dla środowiska [115, 116]. Mah i inni [117] zbadali wydajność procesu ultrafiltracji membranowej dla roztworów glicerolu z kwasem oleinowym oraz olejem palmowym. w swoich badaniach wykorzystali handlową membranę GE PVDF 30 kDa. Autorzy stwierdzili, że wykorzystana membrana z powodzeniem oczyszcza roztwór glicerolu. Z drugiej strony, Jeromin i inni [118] zastosowali membranę napędzaną różnicą stężeń w celu oczyszczenia glicerolu z nieprzereagowanego oleju lub tłuszczu i stwierdzili, że wymagane jest kilkukrotne oczyszczenia w celu usunięcia większej ilości zanieczyszczeń. Nurul i inni [119] zbadali

wpływ dwóch membran polimerowych na zdolność oczyszczania glicerolu z trójglicerydów. W eksperymencie wykorzystano membrany z polieterosulfonu oraz poli(fluorku winylidenu). Stwierdzono, że membrana wykonana z poli(fluorku winylidenu) była mniej wydajna w porównaniu z membraną wykonaną z polieterosulfonu. Innym sposobem oczyszczania membranowego jest zastosowanie dwóch lub więcej membran nanofiltracyjnych lub odwróconej osmozy [120].

Oczyszczanie odpadowej gliceryny zostało niedawno dokładnie opisane w publikacji przeglądowej autorstwa Tana i współpracowników [121].

Generalnie wszystkie wyżej wymienione metody oczyszczania są dość kosztowne i z tego powodu niedostępne dla mniejszych producentów biodiesła, dlatego bardzo duży nacisk kładzie się na opracowanie nowych, bardziej przystępnych metod oczyszczania odpadowej gliceryny, dzięki czemu produkcja biodiesła byłaby bardziej opłacalna. Zmniejszenie kosztów produkcji biopaliwa można również osiągnąć poprzez wprowadzenie heterogenicznego katalizatora do procesu transestryfikacji olejów roślinnych, który ułatwiłby oczyszczanie produktów końcowych [122, 123].

3.3. Zastosowanie gliceryny odpadowej w technologii poliuretanów

Pomimo tego, że bardzo wiele gałęzi przemysłu wykorzystuje glicerol w jego czystej formie, jak wspomniano wyżej jego produkcja na drodze oczyszczania gliceryny odpadowej nie jest obecnie zbyt opłacalna. Z uwagi na bardzo duże ilości odpadowej gliceryny generowanej przez produkcję biodiesła, następuje przesylenie rynku, co znacząco wpływa na cenę produktu ubocznego i jednocześnie na opłacalność produkcji biodiesła (Tabela 1) [124]. Fan i Burton [125] stwierdzili, że cena biodiesła mogłaby spaść nawet o 25%, jeśli wzrosłaby wartość odpadowej gliceryny. Z tego powodu zarówno przemysł jak i środowisko naukowe są zainteresowane poszukiwaniem nowych zastosowań dla odpadowej gliceryny, nie wymagających skomplikowanego oczyszczania.

Tabela 1. Średnia cena glicerolu w latach 2001-2012 [126, 127]

Typ glicerolu	Cena (\$ za tonę)											
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Syntetyczny	1584	1606	1980	1870	1870	-	-	-	-	-	-	-
Oczyszczony	1320	1276	1430	1210	1232	770	1551	1210	902	836	814	748
Odpadowy	330	264	264	220	110	44	220	110	132	154	44	88

Najprostszym i najbardziej oczywistym rozwiązaniem jest spalanie odpadowej gliceryny w celu produkcji energii. Wiele wątpliwości związanych z tym procesem dotyczyło powstawania akroleiny podczas spalania, z uwagi na jej toksyczność, jednak badania udowodniły, że emisja nie jest zbyt duża i dodatkowo można ją znacznie obniżyć niewielkim kosztem [128]. Ta metoda zagospodarowania tego odpadu nie wykorzystuje jednak jego pełnego potencjału, dlatego trwają dalsze poszukiwania nowych zastosowań.

W ostatnim czasie bardzo intensywnie badaną alternatywą jest zastosowanie odpadowej gliceryny w przemyśle tworzyw sztucznych. Takie zastosowanie w bardzo wielu przypadkach eliminuje czasochłonne i drogie procesy oczyszczania, co jak wspomniano powyżej może bardzo korzystnie wpłynąć na opłacalność produkcji biodiesla. Spektrum zastosowań gliceryny odpadowej w przemyśle tworzyw sztucznych przedstawiłem i dokładnie omówiłem w opublikowanej niedawno pracy przeglądowej [129]. Wśród wielu różnych tworzyw sztucznych, które mogą być otrzymywane lub modyfikowane z wykorzystaniem odpadowej gliceryny, najpopularniejsze są poliuretany. Surowa gliceryna otrzymywana podczas produkcji biopaliwa może być stosowana do produkcji polioli oraz poliuretanów na wiele różnych sposobów. Pośrednio, poprzez zastosowanie związków chemicznych otrzymanych z odpadowej gliceryny, lub bezpośrednio poprzez wprowadzenie jej lub jej spolimeryzowanej formy do produkcji polioli i materiałów poliuretanowych. Zastosowania pośrednie mogą obejmować wykorzystanie małowartościowych związków chemicznych takich jak: propanodiol czy butanodiol otrzymanych poprzez mikrobiologiczną konwersję odpadowej gliceryny [130] lub jej hydrogenolizę [131, 132] oraz węglan glicerolu otrzymany w procesie jej karboksylacji [133, 134], estryfikacji gliceryny odpadowej organicznymi węglanami [135, 136] czy glicerolizy mocznika [137, 138]. Bezpośrednie metody wprowadzania odpadowej gliceryny do produkcji poliuretanów to wykorzystanie jej jako rozpuszczalnika w procesie upłynniania biomasy oraz polimeryzacja w celu otrzymania polioli.

3.3.1. Otrzymywanie polioli i środków pomocniczych do produkcji materiałów poliuretanowych z gliceryny odpadowej

3.3.1.1. Konwersja mikrobiologiczna

Glicerol, podobnie jak wiele innych związków małowartościowych, może być sukcesywnie transportowany przez membrany cytoplazmatyczne różnego rodzaju mikroorganizmów. Transport ten odbywa się na drodze pasywnej dyfuzji [139]. Wiele



mikroorganizmów jest zdolnych do wzrostu na glicerolu jako źródle węgla, m.in. bakterie z rodzajów: *Propionibacterium*, *Citrobacter*, *Clostridium*, *Enterobacter* czy *Klebsiella* [140-145]. W większości przypadków glicerol może być metabolizowany zarówno na drodze dehydrogenazy jak i dehydratazy [146, 147]. Wiele związków chemicznych może być otrzymanych na drodze fermentacji glicerolu, m.in.: kwas propionowy, polihydroksyalkaniany, kwas mlekowy, kwas butadionowy, butanol, propanodiol, dihydroksyaceton i wiele innych. Wśród tych związków wiele może być z powodzeniem stosowanych w przemyśle poliuretanów.

3.3.1.1.1. Kwas butanodiowy

Kwas butanodiowy, inaczej bursztynowy, może być z powodzeniem używany w technologii polimerów jako prekursor do produkcji poliestrów, komponent żywic alkidowych lub substrat do produkcji polioli używanych do otrzymywania poliuretanów [148-152]. Przegląd literaturowy opisujący możliwości zastosowania kwasu butanodiowego w produkcji materiałów polimerowych został niedawno opublikowany przez Bechtolda i innych [153]. Kwas butanodiowy jest obecnie otrzymywany poprzez hydrogenację kwasu maleinowego, utlenianie 1,4-butanodiolu lub karbonylowanie glikolu etylowego [154], jednak wzrasta zainteresowanie jego produkcją na drodze mikrobiologicznej, głównie z zastosowaniem materiałów odpadowych, takich jak gliceryna odpadowa. Wykorzystanie jej do otrzymywania kwasu butanodiowego z użyciem popularnego szczepu *Anaerobiospirillum succiniciproducens* jest ograniczone z uwagi na konieczność jej oczyszczania. Obecnie naukowcy poszukują alternatywnych mikroorganizmów zdolnych do konwersji gliceryny odpadowej do kwasu butanodiowego, takich jak modyfikowana bakteria *Escherichia coli* lub szczepy drożdży *Saccharomyces cerevisiae* lub *Yarrowia lipolytica* [155-157].

Z wyników badań Vlysidisa i innych [158] wynika, że większą wydajność kwasu bursztynowego otrzymuje się stosując glicerol jako źródło węgla, niż glukozę. Autorzy tłumaczyli to niskim stopniem utlenienia atomów węgla w cząsteczce glicerolu, co promuje formację produktów o podobnej strukturze (również niski stopień utlenienia poszczególnych atomów), takich jak kwas butanodiowy. Również inni naukowcy donosili o wysokich wydajnościach tego procesu [159].

Otrzymywanie kwasu butanodiowego z gliceryny odpadowej z wykorzystaniem bakterii z rodziny *Pasteurrellaceae* badane było przez Scholtena i Dägele [160]. Wykazali oni, że stosowanie gliceryny odpadowej w tym procesie jest korzystniejsze niż użycie

czystego substratu nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również z uwagi na wyższą produktywność kwasu butanodiowego. Sholten i inni [161] analizowali również fermentację odpadowej gliceryny przy pomocy innego szczepu bakterii – *Basfia succiniproducens*. Opracowali oni proces ciągły, który wykazywał wysoką stabilność, co pozwalało na co najmniej kilkumiesięczną kultywację z uwagi na zmniejszoną patogeniczność szczepu.

Blankschien i inni [162] zmodyfikowali dziki szczep *Escherichia coli* MG1655 i zastosowali go do produkcji kwasu butanodiowego. W efekcie, otrzymali produkt z wydajnością przekraczającą 54%, co oznacza, że badany szczep można uznać za selektywny w kierunku kwasu butanodiowego.

Zhang i inni [163, 164] również analizowali mikrobiologiczną produkcję kwasu bursztynowego z gliceryny odpadowej z użyciem bakterii *Escherichia coli*. Modyfikacje genetyczne tego szczepu, przeprowadzone w celu zapewnienia najkorzystniejszego przebiegu fermentacji, pozwoliły na otrzymanie kwasu butanodiowego z bardzo wysoką wydajnością 1,25 mol/mol.

3.3.1.1.2. Butanodiol

2,3-Butanodiol (2,3-BDO) jest powszechnie używany w wielu procesach opartych na syntezie organicznej, między innymi w produkcji materiałów poliuretanowych jako przedłużacz łańcucha [165]. Ponadto w przemyśle tworzyw sztucznych stosuje się go do otrzymywania żywic epoksydowych i kaucuków syntetycznych [166, 167]. 2,3-BDO ma trzy stereoizomery, a ich zawartość jest bardzo ważna dla właściwości produktów otrzymanych z użyciem 2,3-BDO [168]. Tradycyjnie 2,3-butanodiol otrzymuje się na drodze hydrolizy tlenku 2,3-butenu, związku pochodzenia petrochemicznego, niemniej jednak bardzo atrakcyjna z ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia jest produkcja mikrobiologiczna. Najpopularniejszymi źródłami węgla używanymi do mikrobiologicznej produkcji 2,3-BDO są glukoza i sacharoza, jednak zastosowanie w tym celu glicerolu również było przedmiotem badań [169-171]. Początkowo, 2,3-butanodiol był otrzymywany jedynie jako produkt uboczny fermentacji prowadzącej do 1,3-propanodiolu [172], niemniej jednak na przestrzeni ostatnich lat naukowcy opracowali procesy, w których produktem głównym był 2,3-BDO. Zastosowanie szczepu *Klebsiella pneumoniae* pozwoliło na otrzymanie 39% wydajności podczas konwersji glicerolu [173, 174]. Biebl i inni [175] sugerowali, że zmniejszenie produkcji 1,3-propanodiolu i jednocześnie podniesienie wydajności 2,3-BDO

może być osiągnięte poprzez wprowadzenie warunków mikroaerobowych i zmniejszenie pH środowiska.

3.3.1.1.3. Propanodiol

1,3-Propanodiol (1,3-PDO) to kolejny związek chemiczny używany w technologii polimerów, który może być otrzymany na drodze mikrobiologicznej konwersji gliceryny odpadowej. Obecnie jest on używany głównie do produkcji różnego rodzaju kopolimerów, takich jak politereftalan trimetylenu dostępny pod handlowymi nazwami Sorona® (DuPont) lub Corterra® (Shell), ale także do otrzymywania poliuretanów jako przedłużacz łańcuchów lub substrat do produkcji polioli [176-178]. Wartość rynku 1,3-PDO obecnie rośnie, w 2012 roku globalne zapotrzebowanie na ten związek wynosiło około 60 kiloton, podczas gdy prognozy mówią o 150 kilotonach w roku 2019, co jednocześnie spowoduje zwiększenie wartości rynku z 157 do 560 milionów dolarów [179, 180]. Koszty produkcji 1,3-PDO z wykorzystaniem mikroorganizmów są niższe w porównaniu do tradycyjnej produkcji z akroleiny [181].

Mikrobiologiczna konwersja glicerolu prowadząca do otrzymania propanodiolu została zaobserwowana po raz pierwszy w 1881 roku [182]. Od tego czasu wiele różnych rodzajów mikroorganizmów było używanych w tym celu, m.in.: *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus buchneri*, *Lactobacillus diolivorans* czy *Clostridium pasterianum* [183-187]. W Tabeli 2 zaprezentowano doniesienia literaturowe dotyczące mikrobiologicznej produkcji 1,3-PDO z użyciem czystej i odpadowej gliceryny. W przypadku odpadu zawarte w nim zanieczyszczenia mogą znacząco zahamować wzrost bakterii i proces fermentacji [188, 189]. Dotyczy to zwłaszcza metanolu i soli nieogranicznych w przypadku popularnego szczepu *Clostridium butyricum* [190], jednak efekt ten nie był obserwowany w przypadku szczepu *Clostridium pasterianum* [191]. Generalnie, wpływ zanieczyszczeń na wzrost bakterii jest silnie związany z pochodzeniem odpadowej gliceryny, obserwowano różne efekty w zależności od surowców użytych do produkcji biodiesla [192].

Ferreira i inni [193] otrzymali 1,3-PDO z wykorzystaniem odpadowej gliceryny wykorzystując bakterie *Citrobacter freundii* przy 28% wydajności, jednak otrzymali również kwas butanodiowy i kwas octowy z odpowiednio 12 i 50% wydajnością. Podobne produkty uboczne mikrobiologicznej konwersji odpadowej gliceryny otrzymali Sattayasamitsathit i inni [194]. Szymanowska-Powałowska [195] otrzymali 1,3-PDO z odpadowej gliceryny używając

bakterii *Clostridium butyricum*. Zaszczepienie fermentacji metabolicznie aktywną biomasą z poprzednich cykli spowodowało zauważalne skrócenie procesu oraz poprawę parametrów produkcji (brak adaptacji do nowego źródła węgla). Produkcja 1,3-PDO z odpadowej gliceryny była również analizowana przez Mu i innych [196] oraz Papanikolau i innych [197]. W obu przypadkach autorzy otrzymali zadowalające wydajności, porównywalne z otrzymanymi w przypadku konwersji czystego glicerolu, co zostało później potwierdzone przez inne prace [198, 199].

Tabela 2. Produkcja 1,3-PDO z czystej i odpadowej gliceryny z wykorzystaniem różnego rodzaju mikroorganizmów

Substrat	Tryb procesu	Typ mikroorganizmu	Stężenie produktu, g/L	Wydajność produktu, mol/mol	Cyt.
Czysty glicerol	Okresowy	<i>Caloramator viterbensis</i> JW/MS-VS5 ^T	-	0,69	200
		<i>Citrobacter freundii</i>	25,4	-	201
		<i>Citrobacter freundii</i> ATCC 8090	-	0,54	202
		<i>Citrobacter freundii</i> FMCC-B294	10,1	-	203
		<i>Clostridium</i> AT1	6,4	-	204
		<i>Clostridium butyricum</i> CNCM 1211	-	0,64	202
		<i>Clostridium butyricum</i> DSM 5431	56,0	0,62	205
		<i>Clostridium butyricum</i> NRRLB-23495	11,3	-	203
		<i>Enterobacter agglomerans</i> CNCM 1210	-	0,56	202
		<i>Halanaerobium saccharolyticum</i> D6643 ^T	-	0,63	206
		<i>Klebsiella pneumoniae</i> ZJU 5205	-	0,65	207
		<i>Klebsiella oxytoca</i> FMCC-197	3,8	-	203
		<i>Klebsiella pneumoniae</i> 141B	12,2	-	208
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 25955	-	0,63	209	
	<i>Lactobacillus diolivorans</i> DSM 14421	73,7	-	210	
	<i>Lactobacillus reuteri</i> ATCC23272	16,8	-	211	
	<i>Clostridium acetobutylicum</i> DG1	-	0,66	212	
	<i>Clostridium bifermentas</i> CB53	17,0	-	213	
	<i>Clostridium butyricum</i> AKR102a	93,7	-	214	
	<i>Clostridium butyricum</i> DSM 5431	70,5	0,66	215	
	<i>Clostridium butyricum</i> VPI 3266	-	0,65	216	
	<i>Escherichia coli</i> K-12 ER2925	104,4	1,09	217	
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> YMU2	-	0,70	218	
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> XJ-Li	38,1	-	219	
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> M5al	58,8	0,58	220	
	<i>Klebsiella pneumoniae</i> SU6	73,7	0,48	221	
Gliceryna odpadowa	Okresowy	<i>Citrobacter freundii</i>	25,6	-	201
		<i>Klebsiella pneumoniae</i> 141B	24,8	-	208
	Okresowy z zasilaniem	<i>Citrobacter freundii</i> FMCC-B294	68,1	0,48	222
		<i>Clostridium butyricum</i> AKR102a	76,2	-	214
		<i>Klebsiella pneumoniae</i> CGMCC 1.6366 CPS	78,1	0,53	223

3.3.1.2. Hydrogenoliza

1,3-PDO może być również sukcesywnie otrzymywany na drodze selektywnej hydrogenolizy z glicerolu w obecności katalizatora i wodoru. Obecne badania w tym temacie skupione są na optymalizacji parametrów procesu oraz doborze odpowiedniego katalizatora gwarantującego możliwie najwyższą wydajność. Shinmi i inni [224] badali hydrogenolizę w fazie ciekłej, używając wody jako medium reakcyjnego, jednak selektywność i wydajność procesu była bardzo niska i nie przekroczyła 15%. Zhu i inni [225-227] badali zastosowanie heteropolikwasów modyfikowanych platyną w roli katalizatorów hydrogenolizy glicerolu. Wykazali, że centra kwasowe katalizatorów mają bardzo duży wpływ na efektywność procesu. Modyfikacja katalizatorów metalami alkalicznymi w celu kontroli ich właściwości kwasowych pozwoliła na otrzymanie 1,3-PDO z wysoką selektywnością, przekraczającą 53%.

Tabela 3. Produkcja 1,3-PDO na drodze hydrogenolizy glicerolu z wykorzystaniem różnych katalizatorów

Katalizator	Konwersja glicerolu, %	Selektywność 1,3-PDO, %	Cyt.
Cu-H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	83,4	32,1	241
Ir-ReO _x /SiO ₂	58,6	44,8	242
Ir-ReO _x /SiO ₂	63,0	49,0	243
Pt/WO ₃ /TiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	11,3	244
Pt/WO ₃ /TiO ₂ /SiO ₂	15,3	50,5	244
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	86,0	28,0	245
Pt/ZrO ₂	18,7	3,9	225
Pt-H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	9,4	40,1	226
Pt-Li ₂ H ₂ SiW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	43,5	53,6	227
Pt-sulfated ZrO ₂	66,5	37,0	246
Rh/C + H ₂ WO ₄	1,3	20,9	247
Ru/C + Amberlyst 15	21,3	1,5	248
Ru/C + USY Zeolit	6,7	0,4	247

Według doniesień literaturowych wiele rodzajów katalizatorów było badanych pod kątem ich zastosowania w hydrogenolizie glicerolu, m.in.: heterogeniczne katalizatory kwasowe, zeolity, kompleksy rodu, żywice jonowymienne i inne [228-235]. Obszerne studium literaturowe dotyczące syntezy 1,3-PDO zostało niedawno opublikowane przez Lee i innych [236], ponadto w Tabeli 3 zaprezentowano dane literaturowe dotyczące hydrogenolizy glicerolu w celu produkcji 1,3-PDO. Pomimo wielu badań, proces ten jest obecnie ograniczony do skali laboratoryjnej z uwagi na jego złożoność, konieczność stosowania skomplikowanych katalizatorów oraz niską selektywność pożądanego produktu [237-240].

3.3.1.3. Dehydroksylacja

Inną metodą produkcji 1,3-PDO z glicerolu jest dehydroksylacja, jednak jest to proces wymagający bardzo wysokich temperatur i ciśnienia. Ponadto, konieczna jest obecność cząsteczkowego wodoru i katalizatorów opartych na metalach przejściowych. Czynniki te skutecznie ograniczają zainteresowanie środowiska naukowego i przemysłowego tym procesem, pomimo tego, że pozwala on na kompletną konwersję glicerolu [249, 250].

3.3.1.4. Karboksylacja

Węglan glicerolu jest bezbarwną, polarną i protyczną cieczą. Jest nietoksyczny, nie jest łatwopalny oraz ma wysoką temperaturę wrzenia. Dzięki swoim właściwościom jest popularnym związkiem w syntezie organicznej. Jest używany jako reaktywny rozpuszczalnik protyczny, jako substytut węglanów etylenu i propylenu, jako substrat do produkcji kosmetyków, lubrykantów, powłok, farb czy membran do rozdzielania gazów. Może być również używany w przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji poliestrów, poliwęglanów czy poliuretanów [251-254]. Węglan glicerolu jest jednak stosunkowo drogi, jego cena rynkowa przekracza 8000 \$ za tonę [255, 256] co ogranicza jego komercyjne zastosowania [257-259]. Może być on otrzymany poprzez karboksylację glicerolu z użyciem mieszaniny CO/O₂ lub CO₂, transestryfikację glicerolu i organicznych węglanów, fosgenowanie lub glicerolizę mocznika [260-265]. Spośród wymienionych metod, bezpośrednia karboksylacja glicerolu dwutlenkiem węgla jest procesem najbardziej przyjaznym środowisku z powodu wykorzystania dwóch różnych produktów odpadowych. Niemniej jednak, osiągnięto dotąd co najwyżej 35% konwersji, nawet w przypadku stosowania ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym, zeolitów i membran jonowymiennych w jednym procesie [266]. Li i Wang [267] sugerowali, że powodem niskich wydajności jest to, że proces jest ograniczony termodynamicznie. W efekcie proces ten wymaga wysokich nakładów energii związanych z oddzielaniem produktu głównego i odzyskiwaniem nieprzereagowanych substratów, co generuje też dodatkowe koszty. Obecnie poszukuje się również bardziej skomplikowanych katalizatorów w celu zwiększenia efektywności procesu [268].

3.3.1.5. Estryfikacja

Estryfikacja glicerolu organicznymi węglanami, takimi jak węglan dimetylu, jest jedną z najbardziej bezpośrednich i przemysłowo wykonalnych metod produkcji węglanu glicerolu

[269]. Pozwala na otrzymanie ponad 98% wydajności w niskich temperaturach z zastosowaniem wielu różnych katalizatorów takich jak ciecze jonowe [270], zeolity [271], katalizatory cynoorganiczne [272], hydrotalcyty [273] lub nawet prostsze związki jak K_2CO_3 [274], tlenki magnezu i wapnia [275], NaOH [276] albo trietyloamina [277]. Powyższe procesy przeprowadzane były bez użycia rozpuszczalników, w temperaturze nieprzekraczającej 100 °C. Warto wspomnieć, że katalizatory enzymatyczne również pozwalają na otrzymanie wysokich wydajności estryfikacji glicerolu, przekraczających 90% [278-282].

Tabela 4. Estryfikacja czystej i odpadowej gliceryny z wykorzystaniem różnych katalizatorów

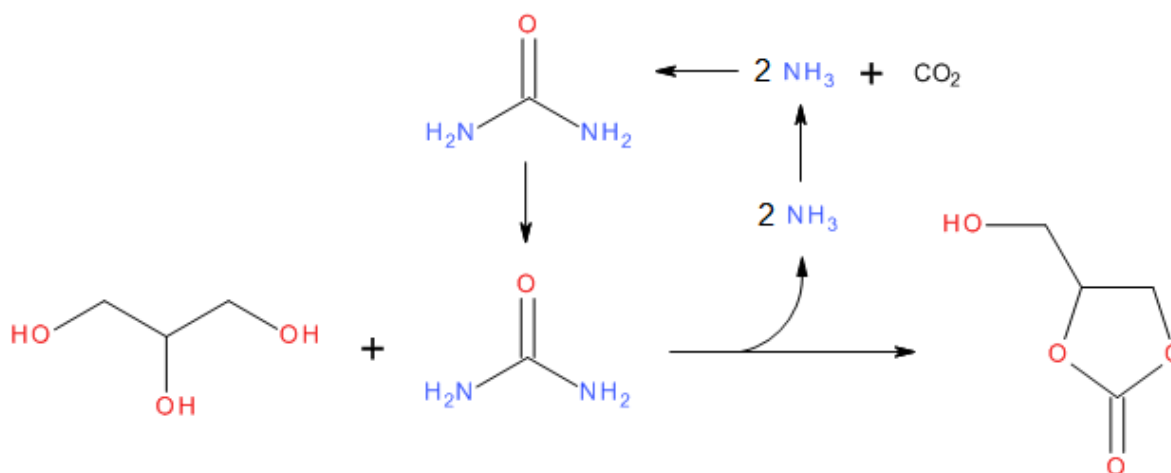
Substrat	Katalizator	Warunki procesu (T/t)	Wydajność produktu, %	Cyt.
Czysty glicerol	Laurynian 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetrabutylu	100 °C / 2 h	99	272
	CaO	80 °C / 2 h	97	284
	wyłaczany CaO	80 °C / 2 h	91	285
	wyłaczany CaO/kaolin	80 °C / 2 h	72	285
	K_2CO_3	75 °C / 1.5 h	100	276
	K_2CO_3/MgO	80 °C / 2 h	99	284
	KNO_3/MgO	80 °C / 2 h	95	284
	KOH	80 °C / 2 h	98	284
	K-zeolit otrzymany z popiołów lotnych	75 °C / 1.5 h	96	271
	$Mg_{1.2}Ca_{0.8}O_2$	70 °C / 1.5 h	100	286
	Mg–Al hydrotalcyt	50 °C / 5 h	82	287
	Novozym 435 (Candida antarctica lipaza B)	60 °C / 30 h	100	269
	Gliceryna odpadowa	2-karboksylan 1-n-butylo-3-metyloimidazolium	74 °C / 5 h	93
<i>A. niger</i> lipaza immobilizowana na nanocząsteczkach		60 °C / 6 h	32	288

Obszerny przegląd literaturowy dotyczący produkcji węglanu glicerolu na drodze estryfikacji został niedawno opublikowany przez Tenga i współpracowników [283]. W Tabeli 4 przedstawiono doniesienia literaturowe dotyczące produkcji węglanu glicerolu z czystego glicerolu i surowej gliceryny.

3.3.1.6. Gliceroliza mocznika

Inną metodą otrzymywania węglanu glicerolu, bez ograniczeń związanych z karboksylacją, jest gliceroliza mocznika [289]. Jest to proces bardzo korzystny pod kątem ekonomicznym, ponieważ zarówno glicerol jak i mocznik są tanimi i łatwo dostępnymi reagentami. Opracowane prognozy pokazują, że jest to metoda korzystniejsza niż tradycyjna karboksylacja glicerolu [290]. Na Rys. 6 zaprezentowano schematyczny przebieg glicerolizy

mocznika. Proces ten może być przeprowadzany w obecności katalizatorów z centrami kwasowymi [291], zasadowymi [292, 293], katalizatorów cynkowych [294], tlenków metali zasadowych [287], stałych kwasów [295] lub nawet bez obecności katalizatora [296]. Główną wadą tlenków metali jest trudność ich oddzielenia od medium reakcyjnego, co jest bardzo ubogo opisane w literaturze. Aresta i inni [291] przygotowali katalizator oparty na γ -ZrP zgodnie z patentem [297] i analizowali ich zastosowanie w procesie glicerolizy mocznika. Optymalizacja warunków reakcji pozwoliła na otrzymanie węglanu glicerolu ze 100% selektywnością, przy 80% konwersji substratu. Katalizator był łatwy do oddzielenia i pełnego odzysku, ponadto odzyskano NH_3 , który może zostać użyty do syntezy mocznika. Proces może być przeprowadzany w różnych warunkach (w trybie okresowym lub stałym pod ciśnieniem obniżonym lub atmosferycznym), co czyni go atrakcyjnym dla potencjalnych zastosowań przemysłowych.



Rys. 6. Schematyczny przebieg procesu glicerolizy mocznika.

Lertlukkanasuk i inni [298] wykorzystali katalizator $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ przygotowany zgodnie z metodą opisaną przez Fernandezę i innych [299]. Autorzy przeprowadzili symulację procesu reaktywnej destylacji bazując na danych otrzymanych eksperymentalnie w procesie okresowym. Dla najbardziej korzystnej konfiguracji otrzymano 93% konwersji glicerolu, 90% wydajność i 100% selektywności węglanu glicerolu. W porównaniu z tradycyjnym procesem *in vacuo*, reaktywna destylacja pozwoliła na otrzymanie wyższej konwersji glicerolu przy niższym zużyciu energii.

Jagadeeswaraiah i inni [300] wykorzystali w procesie glicerolizy mocznika miedziano-wolframowy katalizator tlenkowy przygotowany metodą współstrącenia. Konwersja glicerolu i selektywność żądanego produktu zależała od warunków przygotowania

katalizatora i parametrów procesu glicerolizy. Najkorzystniejsze wyniki otrzymano dla katalizatora, w którym stosunek Sn/W wynosił 2:1, a temperatura jego kalcynacji wynosiła 500 °C. Analiza parametrów reakcji wykazała, że prowadzenie procesu w 140 °C przez 4 godziny pozwoliło na uzyskanie 52% konwersji glicerolu, 50% wydajność i 95% selektywności węglanu glicerolu. Ponadto, zastosowany katalizator może być ponownie wykorzystany bez dodatkowej regeneracji.

3.3.1.7. Upłynnianie biomasy lignocelulozowej

Biomasa roślinna powstaje w wyniku konwersji ditlenku węgla pochodzącego z atmosfery do białek, tłuszczów i polisacharydów przez formę pośrednią cukrów prostych. Wśród składników biomasy pochodzenia roślinnego najczęściej znajdują się: celuloza, hemiceluloza oraz lignina. Możliwości dalszego wykorzystania biomasy związane są z odzyskiwaniem wytworzonych na drodze fotosyntezy złożonych substancji organicznych, które poddaje się dalszemu przetworzeniu w zależności od potrzeb na cele energetyczne czy też dla przemysłu organicznego. Wydajność procesu fotosyntezy w skali roku wynosi 220 miliardów ton biomasy w przeliczeniu na suchą masę. Obecnie wykorzystuje się zaledwie około 7% potencjału energetycznego biomasy [301]. Zwiększenie udziału przetwórstwa biomasy dla celów energetycznych obserwuje się w krajach rozwijających się oraz uprzemysłowionych. Na cele przemysłu organicznego przeznaczają się surowce bogate w węgiel. Znaczący potencjał możliwy do odzyskania w biorafineriach znajduje się w odtwarzalnych surowcach roślinnych takich jak: rośliny okopowe, rośliny zbożowe, drewno, rośliny włókniste, rośliny oleiste, tłuszcze roślinne, kauczuk naturalny, białka roślinne oraz woski [301].

Biomasa lignocelulozowa stanowi obiecującą alternatywę do pozyskiwania biopolioli mogących znaleźć zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych, przede wszystkim ze względu na swój odnawialny charakter. Dla uzyskania wysokowartościowego produktu biomasę należy poddać jednej z następujących przemian termochemicznych: bezpośredniemu spalaniu, pirolizie, zgazowaniu lub upłynnianiu. Upłynnianie jest niskotemperaturowym i wysokociśnieniowym procesem termochemicznym, opartym na reakcjach solwolizy. Proces ten prowadzi do powstania mniejszych cząsteczek lub fragmentów rozpuszczalnych w wodzie lub odpowiednim rozpuszczalniku. Te małowartościowe fragmenty charakteryzują się niską trwałością i wysoką reaktywnością, co pozwala na ich ponowne poddanie polimeryzacji i otrzymywanie związków olejowych o szerokim zakresie mas cząsteczkowych [302]. Tak

otrzymane produkty można zastosować w produkcji materiałów poliuretanowych, żywic epoksydowych i fenolowych oraz klejów [303, 304]. W biomacie lignocelulozowej znajdują się składniki zawierające grupy hydroksylowe możliwe do wykorzystania między innymi w reakcjach z izocyjanianami [305].

Badania prowadzone przez Yamadę i jego zespół [306, 307] wykazały podobieństwo ścieżek reakcyjnych w reakcjach upłynniania katalizowanych kwasem, stosując jako rozpuszczalnik poli(tlenek etylenu) (PEG), tlenek etylenu czy węglan etylenu. Zauważono, że celuloza ulega rozkładowi w wyniku solwolizy na cząsteczki glukozy lub inne małowczątkowe pochodne celulozy. Te następnie mogą reagować z rozpuszczalnikiem z wytworzeniem pochodnych glikozydowych, które mogą ulegać dalszym reakcjom prowadzącym do utworzenia cząsteczek kwasu lewulinowego i jego pochodnych.

Najszybciej upłynnieniu ulegają składniki biomasy o strukturze bezpostaciowej, czyli lignina, hemiceluloza oraz amorficzna celuloza. Natomiast upłynnianie krystalicznej celulozy postrzegane jest za najwolniejszy etap limitujący szybkość całkowitą procesu, ze względu na dobrze upakowaną strukturę słabo dostępną dla rozpuszczalnika. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika ma ogromne znaczenie, ponieważ nie tylko musi on prowadzić do szybkiego i wydajnego upłynnienia biomasy, ale również posiadać pożądane cechy fizykochemiczne jako polioli. Innym, równie ważnym, czynnikiem jest cena rozpuszczalnika, dlatego obecnie poszukuje się możliwości zastosowania w tej roli rozpuszczalników odpadowych. Charakterystyka procesu pociąga za sobą konieczność stosowania znacznego nadmiaru rozpuszczalnika względem biomasy, wobec czego zawartość procentowa rozpuszczalnika w końcowym produkcie jest znacząca i wpływa na właściwości biopolioli i możliwość jego dalszego zastosowania.

Według doniesień literaturowych, jako rozpuszczalników do upłynniania używano dotychczas głównie związków fenolu [308, 309] lub alkoholi wielowodorotlenowych [310-312], takich jak glicerol, który może być również używany w kombinacji z innymi rozpuszczalnikami, w celu zapewnienia żądanych właściwości końcowego produktu [313-316]. Ostatnio prowadzono badania nad zastosowaniem bardziej skomplikowanych substancji, takich jak: surowa gliceryna [317-319], etanol w stanie nadkrytycznym [320] czy też woda w stanie podkrytycznym [321].

Zastosowanie polioli otrzymanych na drodze upłynniania biomasy stanowi temat zainteresowania i badań od dłuższego czasu [322, 323], co związane jest z nasilającymi się trendami dotyczącymi wykorzystania surowców odnawialnych. Ponadto produkcja polioli tą metodą prowadzić może do obniżenia kosztów finalnego produktu. Wiele rodzajów biomasy,

takich jak skrobia [324], drewno [325, 326], otręby, liście oraz łodygi kukurydzy [327-331], słoma pszeniczna lub sojowa [332-334], łuska sojowa [335], pestki oliwek [336] czy korek [337] było dotychczas analizowane pod kątem upłynniania w celu produkcji biopolioli. W wielu przypadkach otrzymane poliole charakteryzowały się porównywalnymi właściwościami w stosunku do ich petrochemicznych odpowiedników używanych w produkcji poliuretanów. Niemniej jednak upłynnianie biomasy lignocelulozowej wymaga zastosowania dużych objętości rozpuszczalników, aby uzyskać zadowalającą wydajność procesu, więc zastosowanie rozpuszczalników pochodzenia petrochemicznego nie jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Jak wspomniano powyżej, materiałem, który przyciąga wiele uwagi, zarówno w środowisku naukowym jak i w przemyśle, jest odpadowa gliceryna otrzymywana podczas produkcji biodiesla.

Opublikowano dotychczas wiele artykułów, w których glicerol był używany jako rozpuszczalnik w procesie upłynniania, często w kombinacji z innymi difunkcyjnymi alkoholami, tak aby zapewnić odpowiedni stopień rozgałęzienia polioli [338, 339]. Najczęściej stosowano kombinację glicerolu z glikolem polietylenowym [340]. Wielu autorów wprowadzało również promieniowanie mikrofalowe w celu przyspieszenia procesu upłynniania [341, 342].

Cinelli i inni [343] przygotowali elastyczne pianki poliuretanowe z wykorzystaniem upłynnionej ligniny. Początkowo biomasa była suszona w 80 °C przez 24 godziny, a następnie umieszczona w kolbie z rozpuszczalnikami (glicerol i PEG 400) i poddana działaniu promieniowania mikrofalowego (180 W, 135 °C, 3 min). Liczby hydroksylowe otrzymanych polioli, w zależności od stosunku masowego użytych substratów, wynosiły od 645 do 661 mg KOH/g. Wyższe wartości obserwowano dla większej zawartości glicerolu w mieszaninie rozpuszczalników.

Xie i inni [344] syntezyowali poliole poprzez upłynnianie łodyg bambusowych. Proces upłynniania przeprowadzono z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Pierwszym etapem było upłynnianie biomasy w mieszaninie glicerolu i metanolu (zastosowano czterokrotny nadmiar rozpuszczalnika w stosunku do biomasy) z zastosowaniem kwasu siarkowego (VI) w roli katalizatora w 150 °C. Otrzymany produkt rozpuszczono w metanolu i filtrowano. Następnie po odparowaniu metanolu dodano wodę, odwirowano w celu usunięcia niepożądanych pochodnych ligniny. Liczba hydroksylowa otrzymanego polioli wynosiła 564 i 824 mg KOH/g, odpowiednio przed oczyszczaniem i po oczyszczaniu.

Xue i inni [345] przygotowali biopoliol podczas procesu upłynniania ligniny. W celu jego otrzymania autorzy poddali mieszaninę reakcyjną zawierającą ligninę, glicerol, PEG 400

oraz kwas siarkowy, promieniowaniu mikrofalowemu w 140 °C. Po zakończeniu upłynniania polioliol został schłodzony i zobojętniony przy pomocy 40% roztworu NaOH. Autorzy analizowali wpływ czasu reakcji (5, 10, 20 i 30 minut) na wydajność procesu, strukturę oraz skład chemiczny poliolioli. Jako optymalny czas procesu przyjęto 5 minut, po których wydajność wynosiła 97,5%, a otrzymany polioliol charakteryzował się liczbą hydroksylową 863 mg KOH/g.

Xu i inni [346] otrzymywali pianki poliuretanowe z poliolioli otrzymanych na drodze upłynniania pyłu drzewnego w glicerolu i metanolu. Otrzymano tą metodą 3 różne polioliole o liczbie hydroksylowej przekraczającej 1000 mg KOH/g. Autorzy zasugerowali, że upłynnianie biomasy pozwala na zwiększanie reaktywności poliolioli poprzez wzrost zawartości pierwszorzędowych grup hydroksylowych w cząsteczkach.

Kolejnym krokiem w kierunku wytwarzania przyjaznych środowisku biopoliolioli jest zastosowanie odpadowej gliceryny bez dodatku innych rozpuszczalników. Na przestrzeni ostatnich lat opublikowano szereg prac związanych z upłynnianiem biomasy lignocelulozowej za pomocą tylko gliceryny odpadowej [347, 348].

Shengjun Hu [317] przedstawił dwuetapowy proces upłynniania biomasy w celu otrzymania biopoliolioli mogących znaleźć zastosowanie w produkcji poliuretanów. Zawartość zanieczyszczeń w wykorzystanej glicerynie odpadowej wynosiła od 26 do 40% mas. W pierwszym etapie autor zastosował katalizator kwasowy, który zagwarantował wysoką wydajność upłynniania i estryfikacji kwasów tłuszczowych z glicerolem i innymi związkami zawierającymi grupy hydroksylowe. Podczas drugiego etapu, katalizowanego zasadą, autor obserwował głównie reakcje kondensacji, takie jak transestryfikacja oraz eteryfikacja. Zaproponowana metoda miała na celu połączyć zalety obu typów katalizatorów. Katalizatory kwasowe prowadzą do wysokiej wydajności upłynniania, podczas gdy katalizatory zasadowe zmniejszają zawartość wolnych kwasów tłuszczowych i estrów oraz zwiększają masę cząsteczkową końcowego produktu. Oczywiście niedogodnością jest konieczność stosowania dwóch różnych typów katalizatorów na różnych etapach procesu.

Hu i inni [334] przygotowali biopolioliole poprzez upłynnienie słomy sojowej w surowym glicerolu. Polioliole otrzymane w najkorzystniejszych warunkach (240 °C, 3 godziny, 3% mas. H₂SO₄) charakteryzowały się liczbami hydroksylowymi od 440 do 540 mg KOH/g, liczbami kwasowymi nie przekraczającymi 5 mg KOH/g i wartościami lepkości od 16 do 45 Pa·s, czyli parametrami porównywalnymi z polioliolami petrochemicznymi. Wyniki te stanowią kolejny dowód na to, że polioliole otrzymane na drodze upłynniania biomasy

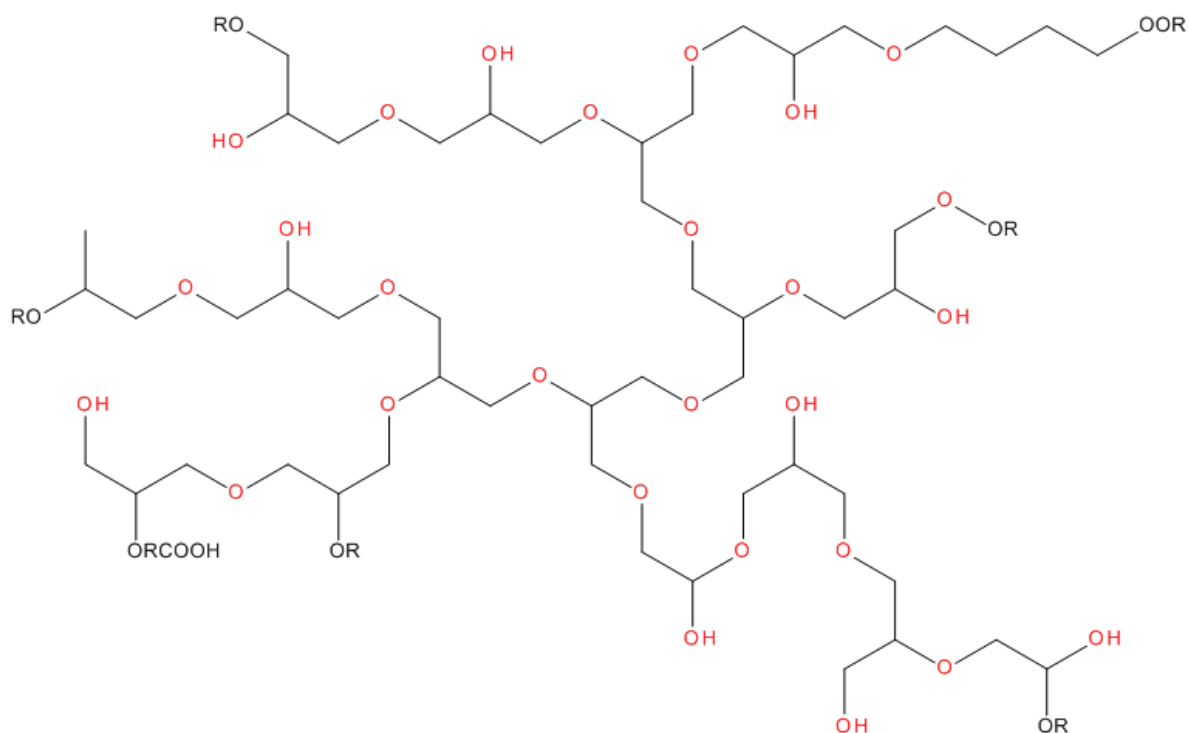
lignocelulozowej odpadową gliceryną mogą stanowić obiecującą alternatywę dla swoich petrochemicznych analogów.

Hu i Li [349] scharakteryzowali wpływ zanieczyszczeń obecnych w glicerynie odpadowej na właściwości otrzymanych polioli oraz pianek poliuretanowych. Autorzy odkryli, że wolne kwasy tłuszczowe i ich estry metylowe wykazują pozytywny wpływ na właściwości biopolioli, pomimo obniżenia wydajności procesu. Przygotowane polioli charakteryzowały się liczbami hydroksylowymi od 405 do 794 mg KOH/g i masami cząsteczkowymi od 400 do 1000 g/mol. Przedstawione wartości parametrów są podobne jak w przypadku polioli petrochemicznych.

3.3.1.8. Oligomeryzacja i polimeryzacja gliceryny odpadowej

Innym sposobem zagospodarowania odpadowej gliceryny jest reakcja oligomeryzacji lub polimeryzacji tego związku, często nazywana eteryfikacją. Proces ten jest powodem tego, że surowa gliceryna jest traktowana jako produkt uboczny otrzymywania biodiesla. Z uwagi na jej polimeryzację w wysokich temperaturach nie może być ona bezpośrednio dodawana do paliw, w celu uniknięcia zatykania silnika [350]. Oligomeryzacja prowadząca do otrzymania di- i trigliceroli jest przedmiotem zainteresowania przemysłu kosmetycznego i spożywczego i została niedawno opisane w przeglądzie literaturowym przez Martina i Richtera [351]. Jednak w przemyśle tworzyw sztucznych, w tym poliuretanów, bardziej popularna jest polimeryczna forma glicerolu, tzw. poliglicerole. Są to najczęściej związki charakteryzujące się wysokim stopniem rozgałęzienia, które wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie i innych polarnych rozpuszczalnikach oraz nie są lotne w temperaturze pokojowej. Wysoka funkcyjność i reaktywność grup hydroksylowych pozwala na stosowanie ich w produkcji poliuretanów, ale także poliestrów [352, 353], poliwęglanów [354], żywic epoksydowych [355-357] oraz innych materiałów polimerowych [358, 359]. Z uwagi na swoją biokompatybilność, udowodnioną przez badania *in vitro* i *in vivo*, poliglicerole mogą być używane w przypadku zastosowań biomedycznych [360, 361]. Wiele poligliceroli jest obecnie komercyjnie dostępnych, jednak są one produkowane na drodze anionowej polimeryzacji glicydolu [362]. Wprowadzenie odpadowej gliceryny do produkcji poliglicerolu pozwoliłoby na częściowe, bądź całkowite, wyeliminowanie glicydolu, który uznawany jest za rakotwórczy dla człowieka [363]. Ponadto glicydol jest drogim surowcem, którego zastosowanie prowadzi do znaczącego podwyższenia ceny finalnego produktu. Polimeryzacja glicydolu nie jest procesem selektywnym, ani ilościowym, więc otrzymana

mieszanina produktów musi zostać poddana destylacji w celu uzyskania zadowalającego stopnia czystości [364]. Aby uniknąć poreakcyjnych procesów oczyszczania, glicydol może zawierać grupy ochronne, które jednak należy usunąć po zakończeniu reakcji, co także generuje dodatkowe koszty [365].



Rys. 7. Przykładowa struktura poligliceryny otrzymanej w wyniku polimeryzacji surowej gliceryny.

Proces polimeryzacji glicerolu można prowadzić z zastosowaniem różnych typów katalizatorów (preferuje się katalizatory zasadowe), a produkt końcowy może być sukcesywnie wykorzystywany w produkcji materiałów polimerowych [366, 367]. Przykładową strukturę chemiczną poliglicerolu otrzymanego z wykorzystaniem katalizatora zasadowego przedstawiono na Rys. 7. Generalnie, oligomeryzacja glicerolu prowadzi do otrzymania mieszaniny liniowych i rozgałęzionych poligliceroli oraz związków cyklicznych. Mieszaniny te mogą być otrzymywane z wykorzystaniem zeolitów [368-370], mezoporów [371-374], kwasów [375, 376], żywic jonowymiennych [377, 378], wodorotlenków [379], tlenków [380-382] lub węglanów metali [383]. Zastosowanie katalizatorów kwasowych prowadzi do wysokiego stopnia polimeryzacji, ale prowadzi do odbarwień materiału [384]. Ponadto selektywność reakcji nie jest zbyt wysoka co prowadzi do otrzymania dużej ilości związków cyklicznych [363]. Problem ten można rozwiązać używając katalizatorów zasadowych, z tego powodu są one powszechnie obecne w przemyśle, zwłaszcza węglany, z uwagi na ich wysoką rozpuszczalność w glicerolu [385]. W celu uniknięcia często

skomplikowanych i kosztownych procesów oczyszczania produktu, środowisko naukowe poszukuje obecnie możliwości zastosowania katalizatorów heterofazowych, których oddzielenie po zakończeniu reakcji jest zdecydowanie łatwiejsze [386, 387]. Nik Siti i inni [388] analizowali także polimeryzację glicerolu z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego, bez użycia katalizatora. Otrzymali wydajność przekraczającą 94% w przypadku zastosowania surowej gliceryny zawierającej 12,5% mas. mydeł.

Ionescu oraz Petrovic [389] otrzymali biopoliiole polieterowe na drodze polikondensacji glicerolu oraz dalszej reakcji z tlenkiem propylenu lub sacharozą. W roli katalizatora polimeryzacji tlenu propylenu użyto pozostałości alkoholu potasu obecnego w poliglicerolu. W efekcie otrzymano poliiole o wysokiej funkcyjności (od 5 do 7), o liczbach hydroksylowych od 400 do 500 mg KOH/g. Autorzy podkreślają, że proponowana przez nich metoda otrzymywania biopolioli może być z powodzeniem zastosowana z wykorzystaniem obecnie istniejących instalacji.

Klukowska-Majewska i inni [390] opatentowali metodę otrzymywania poliglicerolu o jasnej barwie używając wodorotlenku sodu jako katalizatora procesu przeprowadzanego w 200-260 °C, w atmosferze gazu obojętnego. Stały NaOH powinien zostać wprowadzony w postaci cząsteczek o rozmiarach od 0,2 do 0,5 mm. Taki stopień rozdrobnienia katalizatora pozwala na sukcesywne stosowanie go w małych stężeniach, bez spadku wydajności procesu. Ponadto, niskie stężenie NaOH skutkuje niskim stopniem kondensacji końcowego produktu. Poliiole otrzymane zgodnie z opatentowaną metodą charakteryzują się liczbą hydroksylową z przedziału 1320-1620 mg KOH/g oraz liczbą kwasową mniejszą niż 1,1 mg KOH/g.

Sposób wytwarzania oligoeteroli z surowego odcieku glicerynowego, zawierającego zanieczyszczenia takie jak woda, wolne kwasy tłuszczowe, oleje naturalne, metanol, glicerydy oraz pozostałości katalizatora, opisany został w patencie Wirpszy i Banasiaka [391]. Synteza oligomeru 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 mocznika oraz bezwodnego rozpuszczalnika do mieszaniny. Poliiole otrzymane zgodnie z opatentowaną metodą charakteryzują się liczbą hydroksylową z przedziału 250-430 mg KOH/g oraz masą cząsteczkową od 1500 do 1700 g/mol.

Soi i inni [392] również opatentowali metodę wytwarzania poliglicerolu z nieoczyszczonej gliceryny odpadowej. Sole kwasów tłuszczowych i metali alkalicznych zostały wykorzystane w roli katalizatora, więc surowa gliceryna powinna korzystnie zawierać co najmniej 10% mas. mydeł powstałych podczas transestryfikacji. Parametry opisanego

procesu są podobne jak w przypadku patentu Wirpszy i Banasiaka [391], temperatura z przedziału 200-290 °C i ciśnienie atmosferyczne. Po 3-5 godzinach, mydła powinny zostać usunięte z mieszaniny reakcyjnej poprzez zakwaszenie, a stałe produkty powinny zostać oddzielone poprzez odwirowanie. Analiza HPLC wykazała bardzo niskie stężenie cyklicznych digliceroli, co pozwala stwierdzić, że proponowany proces jest selektywny względem produktów liniowych.

Hu [317] analizował wpływ parametrów termochemicznej polikondensacji surowej gliceryny na skład i właściwości otrzymanego polioliu. Po optymalizacji czasu i temperatury procesu (120 min, 190 °C), a także zawartości mydeł w substracie (6,6% mas.) autor otrzymał poliglicerol zawierający mniej niż 1 % mas. wolnych kwasów tłuszczowych i mniej niż 2,5% mas. ich estrów metylowych. Liczba hydroksylowa otrzymanego polioliu wynosiła 378 mg KOH/g, liczba kwasowa była niższa niż 5 mg KOH/g, funkcyjność wynosiła 4,7, a masa cząsteczkowa około 700 g/mol. Przedstawione wartości parametrów są podobne co w przypadku komercyjnie dostępnych produktów, takich jak Rokopol RF551 z firmy PCC Rokita S.A., powszechnie używanych w przemyśle poliuretanów.

Luo i współpracownicy [393] badali wpływ czasu reakcji (60-180 min), temperatury (150-210 °C) oraz stężenia katalizatora (0-4% mas.) na właściwości polioliu otrzymanego z surowej gliceryny. Optymalizacja parametrów procesu (90 min, 200 °C, 3% mas. H₂SO₄) pozwoliła na otrzymanie polioliu o liczbie hydroksylowej 481 mg KOH/g, liczbie kwasowej 5 mg KOH/g oraz lepkości 25 Pa·s.

Li i inni [394] przeprowadzili termochemiczną konwersję surowej gliceryny bez użycia katalizatora. Proces kondensacji przeprowadzono w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymane polirole, w zależności od czasu reakcji (2,5 i 5 godzin), wykazały wartości liczb hydroksylowych wynoszące 391 i 346 mg KOH/g. Liczba kwasowa pierwszego polioliu wynosiła 7 mg KOH/g, podczas gdy w przypadku drugiego była poniżej poziomu detekcji.

3.3.2. Otrzymywanie sztywnych pianek PUR z wykorzystaniem gliceryny odpadowej

Kolejnym krokiem, po otrzymywaniu polioli z gliceryny odpadowej, jest ich wykorzystanie do produkcji materiałów poliuretanowych. Jak wspomniano wyżej, biopolirole przygotowane z gliceryny odpadowej, charakteryzują się najczęściej podobnymi właściwościami do komercyjnie dostępnych polioliu używanych do produkcji sztywnych

pianek PUR. Dlatego też właśnie ta grupa poliuretanów jest najpopularniejsza pod kątem dalszego zastosowania biopolioli opartych na glicerynie odpadowej.

W przypadku wielu doniesień literaturowych skupionych na procesie otrzymywania biopolioli, autorzy przygotowywali z nich sztywne pianki PUR, co miało potwierdzać możliwość zastosowania polioli. Niemniej jednak charakterystyka otrzymanych pianek była najczęściej stosunkowo uboga i ograniczała się do wyznaczenia gęstości pozornej oraz wytrzymałości na ściskanie badanego materiału [334, 349, 393]. Prace opisujące bardziej szczegółowe badania sztywnych pianek PUR opartych na glicerynie odpadowej zaczęły pojawiać się całkiem niedawno. Ich autorzy analizowali wpływ przygotowanych biopolioli na morfologię oraz stabilność termiczną badanych materiałów.

Luo i Li [395] otrzymali sztywne pianki PUR z wykorzystaniem biopolioli opartych na glicerynie odpadowej i odpadach politereftalanu etylenu. Wzrost zawartości gliceryny odpadowej w biopoliolu spowodował wydłużenie czasów przetwórczych oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie. Nie odnotowano znaczących zmian w strukturze komórkowej oraz stabilności termicznej badanych materiałów.

Kosmela i inni [348] wykorzystali biopoliol otrzymany na drodze upłynniania celulozy gliceryną odpadową do produkcji sztywnych pianek PUR. Zastąpienie 70% mas. poliolu petrochemicznego biopoliolem spowodowało wzrost wytrzymałości na ściskanie o 37%. Zaobserwowano również wzrost średnicy komórek, co autorzy powiązali z różnicami w lepkościach użytych poliolu. Inną korzystną zmianą wynikającą z zastosowania biopoliolu była poprawa stabilności termicznej pianek, temperatura odpowiadająca początkowi degradacji termicznej została podniesiona o 27 °C.

Li i inni [394] dokonali jeszcze dokładniejszej analizy pianek otrzymanych z wykorzystaniem biopolioli opartych na glicerynie odpadowej. Analizowali oni wpływ czasu trwania polikondensacji gliceryny na właściwości sztywnych pianek PUR. Wydłużenie procesu spowodowało korzystne zmiany we właściwościach materiałów, w porównaniu do próbki referencyjnej, którą otrzymano z wykorzystaniem niemodyfikowanej gliceryny odpadowej. Zaobserwowano zmniejszenie się porów, co wpłynęło korzystnie na wartość współczynnika przewodności cieplnej. Wydłużenie procesu polikondensacji spowodowało obniżenie jego wartości z 52 do 38 mW/(m·K). Ponadto, wydłużenie procesu otrzymywania biopoliolu spowodowało znaczące obniżenie wytrzymałości pianek na ściskanie ze 110 do 82 kPa. Zarówno właściwości termoizolacyjne, jak i mechaniczne badanych układów są zdecydowanie niższe niż w przypadku komercyjnie dostępnych materiałów termoizolacyjnych używanych w budownictwie.

Piszczyk i współpracownicy [396] użyli dwóch typów komercyjnie dostępnych poligliceroli z firmy Eco Innova, otrzymanych na drodze termokatalitycznej polikondensacji surowej gliceryny, według przedstawionego powyżej patentu [391]. W Tabeli 5 przedstawiono właściwości sztywnych pianek PUR otrzymanych w wyniku zastąpienia 35% mas. petrochemicznego polioliu (Rokopol RF551) poliglicerolami Pole i PGK. Analizowane modyfikacje wykazały nieznaczny wpływ na strukturę komórkową otrzymanych materiałów, które charakteryzowały się zbliżonymi średnicami komórek, zawartością komórek zamkniętych oraz współczynnikiem przewodności cieplnej. Zmiany w gęstości pozornej materiału związane są z różnicami w masie cząsteczkowej i gęstości zastosowanych polioli. Zwiększenie gęstości pozornej skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie, co jest charakterystyczne dla sztywnych pianek PUR. Ponadto wprowadzenie biopolioli do sztywnych pianek poliuretanowych spowodowało zwiększenie ich stabilności termicznej, podnosząc początkową temperaturę degradacji nawet o 15 °C.

Tabela 5. Porównanie właściwości sztywnych pianek poliuretanowych

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

Piszczyk i inni [397] wykorzystali również biopoliiole oparte na surowej glicerynie do przygotowania kompozytowych pianek napełnionych dwoma rodzajami miazgi gumowej. Materiały charakteryzowały się zadowalającymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, a wprowadzenie dwóch typów materiałów odpadowych (surowa gliceryna oraz miazga gumowa) znacząco obniża cenę i poprawia ekologiczny aspekt produkcji.

Gómez i inni [398] badali proces biodegradacji pianek poliuretanowych otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny odpadowej w warunkach kompostowania, w warunkach beztlenowych oraz podczas inkubacji w glebie. Degradacja przebiegała szybciej w porównaniu z materiałem opartym na surowcach petrochemicznych. Za pomocą metod spektroskopowych autorzy zaobserwowali, że mikroorganizmy odpowiedzialne za degradację materiału działały głównie w rejonie wiązań estrowych. Niemniej jednak znacząca część ubytku masy pianek opartych na poliglicerolu przypisana została dekompozycji wolnych kwasów tłuszczowych i ich estrów metylowych obecnych w biopolioliu.

4. Podsumowanie

Przedstawiona powyżej analiza rynku poliuretanów, a także obecnego stanu wiedzy i doniesień literaturowych pozwala stwierdzić, że rynek PUR jest bardzo perspektywiczny z punktu widzenia działalności badawczej, ponieważ zapotrzebowanie na poliuretany jest bardzo duże. Ponadto, rozwój gospodarczy w wielu rejonach świata pozwala prognozować, że popyt na materiały poliuretanowe będzie dynamicznie rósł w najbliższych latach. Panujące obecnie trendy oraz regulacje prawne ukierunkowują działania producentów PUR na wykorzystanie surowców pochodzenia naturalnego bez utraty jakości materiału. Wobec tego, 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. Jak wspomniano powyżej, interesującym surowcem, mogącym znaleźć zastosowanie w otrzymywaniu materiałów poliuretanowych, jest gliceryna odpadowa, jednak wykorzystywanie jej jako substytutu polioli petrochemicznych wciąż wymaga dużej ilości badań. Przedstawione powyżej wyniki badań dotyczących gliceryny odpadowej koncentrowały się głównie na otrzymaniu i charakterystyce przygotowanych biopolioli z punktu widzenia ich struktury chemicznej. W literaturze znajduje się bardzo niewiele danych dotyczących właściwości reologicznych otrzymywanych biopolioli. W wielu pracach badawczych autorzy badają lepkość przygotowanych polioli, jednak najczęściej podają tylko numeryczną wartość w temperaturze pokojowej. Z technologicznego punktu widzenia istotna jest znajomość lepkości używanych materiałów w podwyższonych temperaturach (z uwagi na egzotermiczny charakter procesu) oraz znajomość ich zachowania w warunkach zmiennej prędkości ścinania. Ponadto, w literaturze jest również niewiele informacji dotyczących właściwości termicznych otrzymanych biopolioli, takich jak stabilność termiczna oraz odporność na utlenianie, które również mają bardzo znaczący wpływ na potencjalne zastosowanie biopolioli. Dalszym kierunkiem badań powinna być więc kompleksowa analiza wpływu parametrów procesu nie tylko na strukturę, ale także na właściwości reologiczne oraz termiczne otrzymywanych biopolioli.

Jak wspomniano powyżej, w literaturze znajduje się również niewiele doniesień dotyczących wpływu biopolioli opartych na glicerynie odpadowej na właściwości sztywnych pianek PUR, a w obecnych pracach brak kompleksowej analizy otrzymanych materiałów pod kątem ich potencjalnego zastosowania. Celem dalszych badań powinna być więc dogłębna

analiza dotycząca wpływu biopolioli otrzymanych z wykorzystaniem gliceryny odpadowej na strukturę oraz właściwości sztywnych pianek PUR.

Podsumowując, celem badań związanych z moją dysertacją doktorską było wykorzystanie gliceryny odpadowej do otrzymania biopoliolu o właściwościach porównywalnych z komercyjnie dostępnymi polioliami pochodzenia petrochemicznego oraz zbadanie jego wpływu na strukturę i właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych mogących znaleźć zastosowanie w charakterze materiałów termoizolacyjnych.

5. Informacje dodatkowe

Przedstawiony powyżej przegląd literaturowy pozwolił na przygotowanie dwóch publikacji przeglądowych, rozdziału w książce oraz dwóch wystąpień na konferencjach międzynarodowych:

- Haponiuk J.T., **Hejna A.**, Piszczyk Ł., *Wykorzystanie surowców odnawialnych i odpadowych w syntezie poliuretanów*, *Elastomery*, 2014, 100, 3, 21,
- **Hejna A.**, Kosmela P., Formela K., Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., *Potential applications of crude glycerol in polymer technology – current state and perspectives*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 66, 449.
- Haponiuk J.T., **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Datta J., Formela K., *Renewable resources for polyurethanes and polyurethane composites: A review* W: Mukbaniani O.V., Abadie M.J.M., Tatrishvili T. (edytorzy), *Chemical Engineering of Polymers. Production of Functional and Flexible Materials*, New Jersey: Apple Academic Press, Inc.; 2016.
- Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Datta J., Formela K., *Polyurethanes and polyurethane composites based on renewable resources*, 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Gruzja, 01-04.07.2015.
- **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Kosmela P., Haponiuk J.T., *Incorporation of crude glycerol into polyurethane technology*, Baltic Polymer Symposium 2015, Sigulda, Łotwa, 16-18.09.2015.

II. Część eksperymentalna

A. Dwuetapowa synteza biopolioli z wykorzystaniem gliceryny odpadowej

6. Wykorzystane substraty oraz metodyka badawcza

6.1. Surowce wykorzystane do syntezy biopoliolu

Odpadową glicerynę pozyskano z firmy Bio-Chem Sp. z o.o. (Polska), jej kompozycję przedstawiono w Tabeli 6. Gęstość użytej gliceryny odpadowej wynosiła $1,26 \text{ g/cm}^3$. Olej rycynowy pozyskano z firmy Pro-Lab (Polska), a jego gęstość wynosiła $0,96 \text{ g/cm}^3$. Ponadto, w trakcie syntezy w charakterze katalizatorów wykorzystano wodorotlenek potasu oraz kwas ortofosforowy (V), pozyskane z firmy POCH S.A. (Polska).

Tabela 6. Kompozycja zastosowanej gliceryny odpadowej

Komponent	Zawartość, % mas.
Glicerol	80-90
Sole	<8
MONG ^a	<4
Metanol	<0.2
Woda	<10

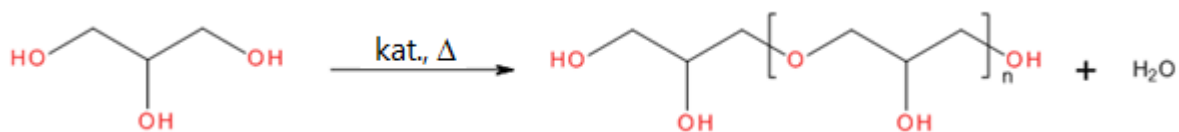
^aMONG – nie-glicerolowa materia organiczna

6.2. Synteza biopoliolu

Biopoliol w dalszej części pracy oznaczany jako CG zsyntezowano z gliceryny odpadowej i oleju rycynowego zgodnie ze zgłoszeniem patentowym opracowanym w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej [399]. Przed syntezą odpadowa gliceryna została osuszona z wykorzystaniem sit molekularnych typu 4A z firmy POCH S.A. (Polska).

Syntezę biopoliolu przeprowadzono dwuetapowo. Pierwszym etapem była polimeryzacja odpadowej gliceryny, przeprowadzona w reaktorze szklanym o pojemności 1 litra, wyposażonym w mieszadło mechaniczne. Bazując na wynikach poprzednich prac oraz wynikach badań wstępnych, proces prowadzono w obecności 3% mas. katalizatora – wodorotlenku potasu [391]. Reakcję prowadzono pod obniżonym ciśnieniem. Na podstawie analizy doniesień literaturowych oraz wstępnych analiz wybrano 3 temperatury, w których prowadzono syntezę, w celu optymalizacji procesu – 160, 180 i 200 °C [400]. Ogólny schemat głównej reakcji chemicznej zachodzącej podczas pierwszego etapu syntezy przedstawiono na Rys. 8. Podczas reakcji, pobierano próbki w celu analizy ich właściwości

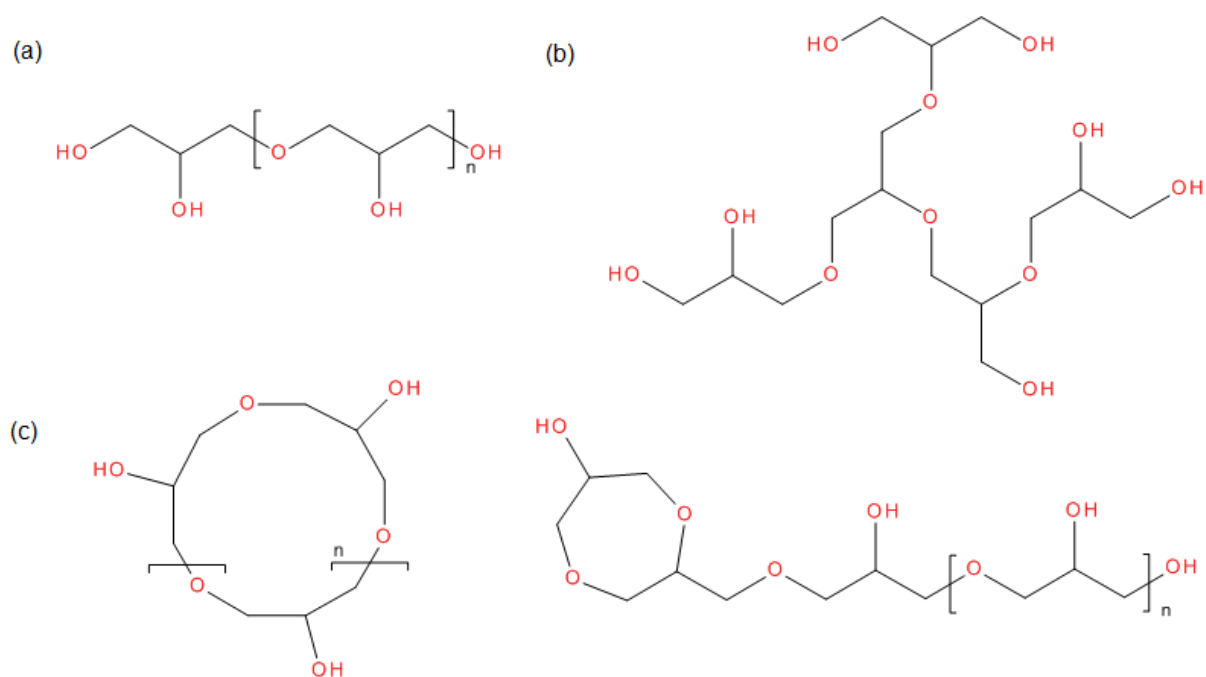
i określenia postępu reakcji. Pierwszą próbkę pobierano po osiągnięciu żądanej temperatury, a kolejne co 1 godzinę, aż do upływu 8 godzin. Po tym czasie ochładzano reaktor w celu zatrzymania reakcji.



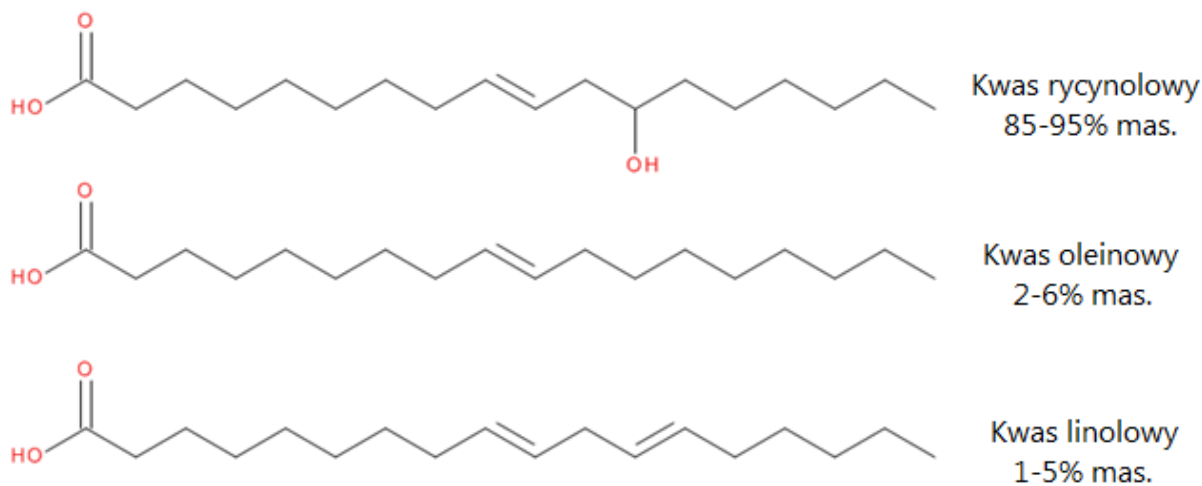
Rys. 8. Ogólny schemat polimeryzacji glicerolu.

Na Rys. 9 przedstawiono możliwe struktury poligliceroli otrzymanych na drodze polikondensacji glicerolu. Generalnie, proces ten prowadzi do otrzymania mieszaniny wielofunkcyjnych poligliceroli o bardzo złożonej kompozycji, nawet przy niskiej konwersji substratów, co związane jest z dużą ilością miejsc aktywnych w cząsteczkach glicerolu oraz powstających oligo- i poligliceroli [401]. Otrzymana mieszanina zawiera w sobie cząsteczki o strukturze liniowej, rozgałęzionej i cyklicznej, o różnym stopniu polimeryzacji, zależnym od warunków, w których prowadzono proces [402]. W największych ilościach otrzymuje się poliglicerole o strukturze liniowej, podczas gdy najmniejszy udział, nieprzekraczający 10%, mają cząsteczki o strukturze cyklicznej [403]. Na podstawie pracy opublikowanej przez Naveena Kumara i innych [404] można stwierdzić, że zwiększenie temperatury reakcji oraz wydłużenie jej czasu prowadzi do otrzymania wyższego stopnia polimeryzacji i większej zawartości struktur cyklicznych. Niemniej jednak, dla dalszego wykorzystania otrzymanych poligliceroli w produkcji sztywnych pianek PUR, obecność struktur rozgałęzionych i cyklicznych nie jest uważana za niekorzystną [389].

Drugim etapem syntezy była reakcja pomiędzy otrzymanym uprzednio poliglicerolem, a olejem rycynowym, którą przeprowadzono w celu zmniejszenia liczby hydroksylowej i lepkości poliglicerolu. Ponadto, etap ten był istotny z punktu widzenia produkcji pianek PUR, ponieważ niemodyfikowane poliglicerole są niekompatybilne z aromatycznymi izocyjanianami, takimi jak MDI albo pMDI, które są szeroko stosowane w przemyśle PUR [389]. Z powodu bardzo wysokiej zawartości kwasu rycynolowego, olej rycynowy jest bardzo interesującym modyfikatorem poliglicerolu (główne kwasy tłuszczowe wchodzące w skład oleju rycynowego zostały przedstawione na Rys. 10). Kwas rycynolowy ma w swojej strukturze zarówno grupy karboksylowe, jak i hydroksylowe, więc jego reakcja z poliglicerolem skutkuje obniżeniem liczby hydroksylowej, bez obniżenia funkcyjności polioliu, co jest istotne dla wytwarzania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR).



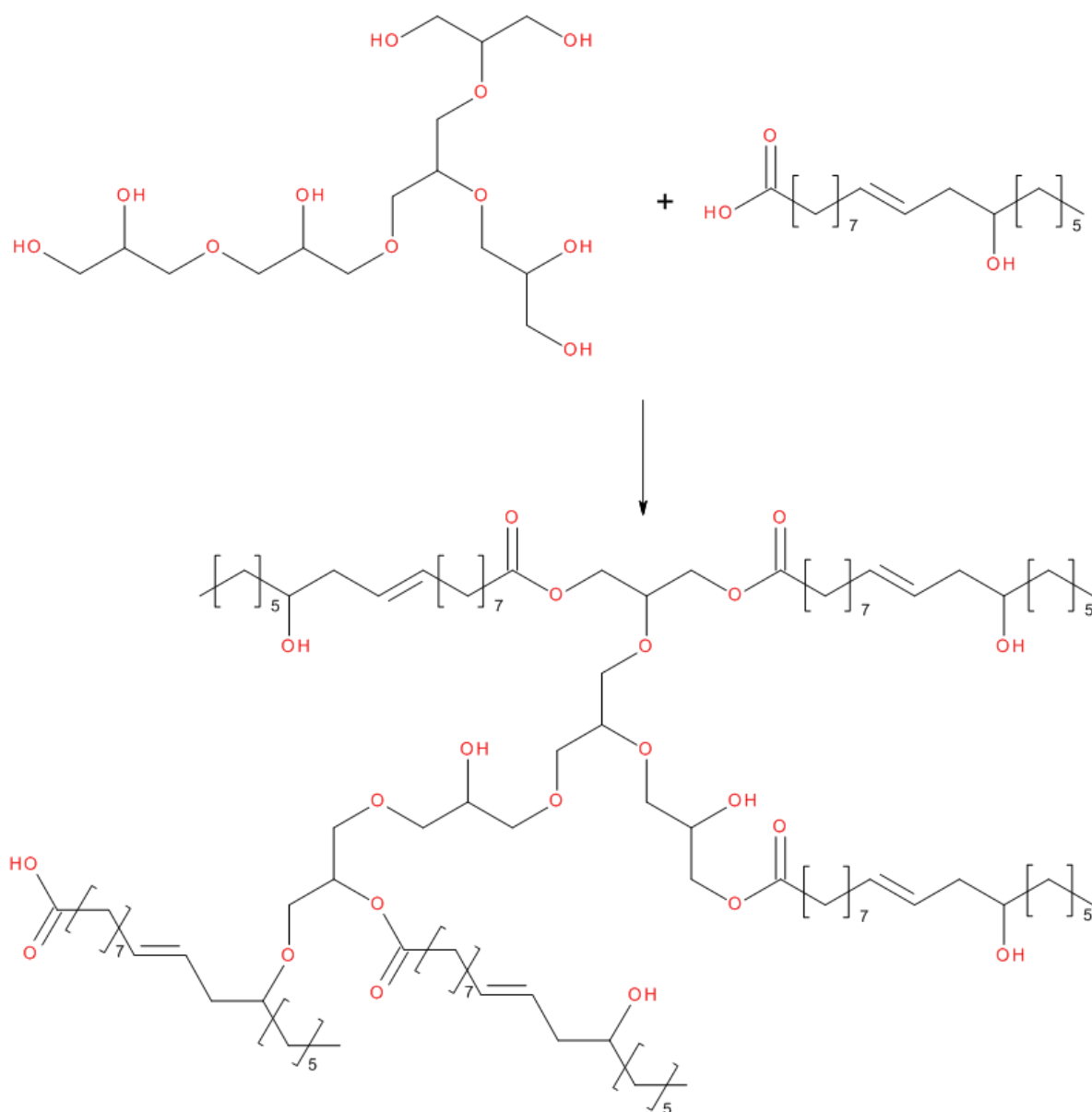
Rys. 9. Możliwe struktury otrzymanych poligliceroli: (a) liniowe, (b) rozgałęzione, (c) cykliczne.



Rys. 10. Główne kwasy tłuszczowe wchodzące w skład oleju rycynowego.

Podczas drugiego etapu, poliglicerol oraz olej rycynowy, w stosunku masowym 1:1,5 zostały poddane reakcji w obecności 7,5 g kwasu ortofosforowego (V), pełniącego rolę katalizatora. Reakcję prowadzono pod obniżonym ciśnieniem, w reaktorze szklanym o pojemności 1 litra. Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu syntezy zastosowano 3 różne temperatury reakcji: 160, 180 oraz 200 °C oraz pobierano próbki, w celu badania zmian właściwości produktu w czasie. Pierwszą próbkę pobierano po osiągnięciu zadanej

temperatury, a następnie co godzinę przez 7 godzin. Po tym czasie ochładzano reaktor w celu zatrzymania reakcji. Ogólny schemat reakcji i proponowaną strukturę otrzymanego biopoliolu przedstawiono na Rys. 11.



Rys. 11. Ogólny schemat reakcji poliglicerolu z kwasem rycynolowym obecnym w oleju rycynowym.

6.3. Metodyka badań

Liczba hydroksylowa

Oznaczenie liczby hydroksylowej otrzymanych poligliceroli oraz biopolioli wykonano zgodnie z normą PN-93/C-89052/03. Próbkę o masie 0,5 g umieszczono w kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 cm³ wraz z mieszaniną acylującą. Następnie, próbkę

podgrzewano na łaźni wodnej o temperaturze 75 °C przez 30 minut i dodano 1 mililitr pirydyny. Kontynuowano podgrzewanie przez kolejne 10 minut i dodano 50 mililitrów wody destylowanej. Po ochłodzeniu próbki miareczkowano ją 0,5 M roztworem KOH w obecności fenoloftaleiny, aż do zmiany zabarwienia. Liczbę hydroksylową wyznaczono zgodnie z następującym równaniem (1):

$$HV = \frac{56,1 \cdot (V_{KOH}^2 - V_{KOH}^1) \cdot C_{KOH}}{m} \quad (1)$$

gdzie: C_{KOH} – stężenie molowe KOH, V_{KOH}^1 and V_{KOH}^2 – objętości KOH użyte do zmiareczkowania badanej próbki i ślepej próby, m – masa próbki.

Zawartość wody

Zawartość wody badanych materiałów wyznaczono metodą Karla Fischera zgodnie z normą PN-C-04086.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Przeprowadzono analizę spektroskopową otrzymanych materiałów z wykorzystaniem spektroskopii FTIR. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym w zakresie liczb falowych 4000-500 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Wykorzystano spektrometr Nicolet 8700 z firmy Thermo Electron Corporation (USA), z przystawką Gold-State II.

Właściwości reologiczne

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

Analiza procesu utleniania z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)

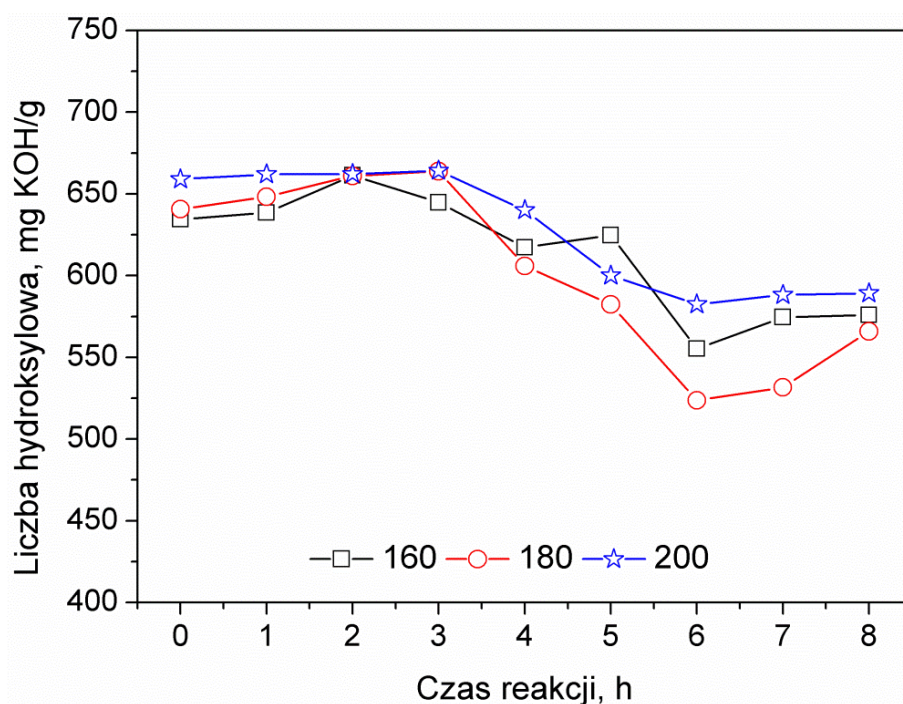
W celu analizy procesu utleniania biopolioli przeprowadzono analizę DSC z wykorzystaniem kalorymetru DSC F3 NETZSCH. Analizę przeprowadzono w atmosferze tlenu, przepływ tlenu wynosił 20 ml/min. Próbki biopolioli o masie około 12 mg podgrzewano od 35 do 250 °C, z szybkością 10 °C/min. Wyniki zostały opracowane z wykorzystaniem oprogramowania komputerowego NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Analiza termograwimetryczna (TGA)

Stabilność termiczną otrzymanych materiałów badano z wykorzystaniem aparatu Q600 firmy TA Instruments. Próbki ogrzewano w atmosferze azotu od 25 do 600 °C z prędkością 15 °C/min.

7. Wyniki badań oraz dyskusja

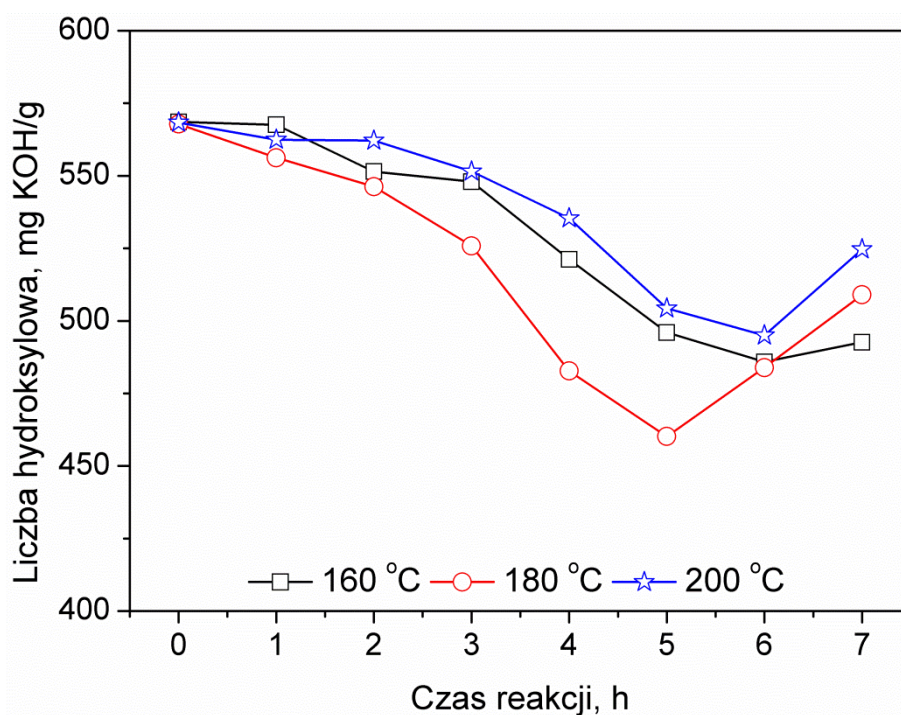
7.1. Liczba hydroksylowa



Rys. 12. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na liczbę hydroksylową skondensowanej gliceryny odpadowej.

Na Rys. 12 przedstawiono zmiany liczby hydroksylowej w zależności od czasu reakcji dla poszczególnych temperatur, w których przeprowadzano syntezę. Reakcję zachodzącą pomiędzy cząsteczkami glicerolu można określić jako kondensację, co oznacza, że łączeniu się dwóch cząsteczek towarzyszyło powstawanie małowcząsteczkowego produktu ubocznego, w tym wypadku wody [405]. Produkt ten odpowiedzialny był za chwilowe wzrosty liczby hydroksylowej, jednak generalnie obserwowano spadek liczby hydroksylowej wraz z wydłużaniem czasu trwania reakcji, aż do 6 godzin. Dalsze wydłużanie procesu powodowało stabilizację lub nawet wzrost wartości liczby hydroksylowej. Jej spadek spowodowany był kondensacją zachodzącą pomiędzy cząsteczkami glicerolu, reakcjami utleniania oraz odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji [329]. Najkorzystniejsze rezultaty, tzn. największy spadek liczby hydroksylowej obserwowano dla temperatury reakcji wynoszącej 180 °C. Wartości liczb hydroksylowych były podobne jak w przypadku innych prac dotyczących termochemicznej kondensacji gliceryny odpadowej [393], jednak były wciąż znacząco wyższe niż w przypadku komercyjnie dostępnych polioli pochodzenia petrochemicznego, używanych do produkcji sztywnych pianek PUR-PIR. Z tego powodu

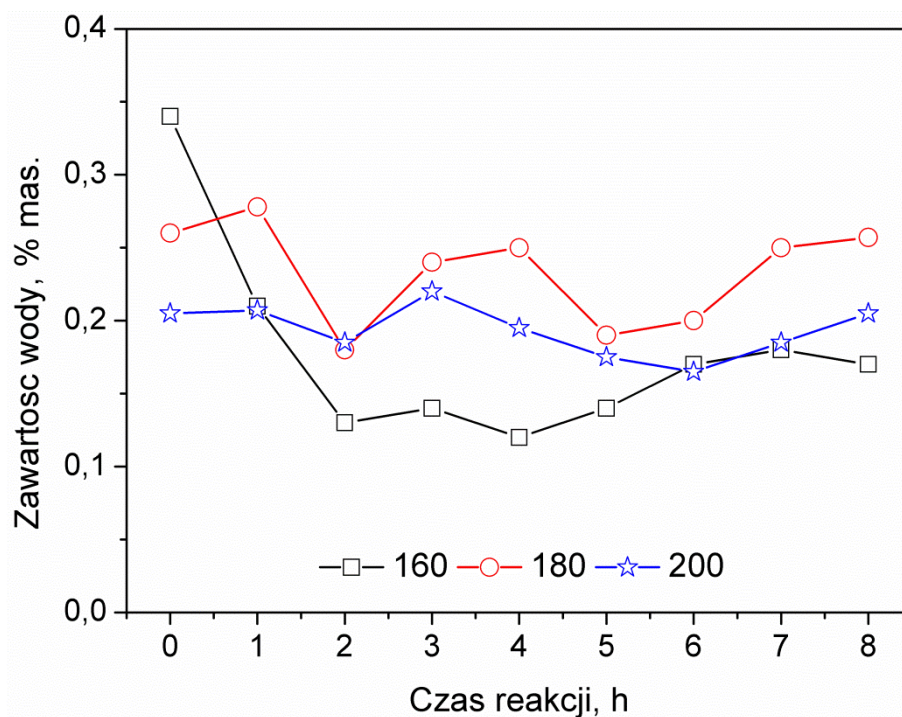
postanowiono przeprowadzić drugi etap syntezy, polegający na reakcji skondensowanej gliceryny odpadowej z olejem rycynowym, w celu dalszego obniżenia liczby hydroksylowej.



Rys. 13. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na liczbę hydroksylową otrzymanych biopolioli.

Na Rys. 13 przedstawiono zmiany liczby hydroksylowej biopolioli w trakcie trwania syntezy. Jak wspomniano wyżej, w sekcji 6.2. *Synteza biopoliolu*, spadek liczby hydroksylowej podczas drugiego etapu syntezy związany jest z reakcją zachodzącą pomiędzy grupami hydroksylowymi obecnymi w cząsteczce skondensowanego glicerolu oraz grupami karboksylowymi obecnymi w cząsteczkach kwasów tłuszczowych wchodzących w skład oleju rycynowego. Reakcje tą można określić jako transestryfikacje. Zauważyć można, że podobnie jak w przypadku pierwszego etapu syntezy, najkorzystniejsze wyniki (największe obniżenie liczby hydroksylowej) obserwowano dla temperatury wynoszącej 180 °C. Po 5 godzinach reakcji przeprowadzonej w tej temperaturze liczba hydroksylowa biopoliolu wynosiła 460 mg KOH/g, co jest porównywalne z liczbą hydroksylową komercyjnie dostępnych polioli używanych do produkcji sztywnych pianek PUR-PIR, stosowanych do termoizolacji w budownictwie. Z technologicznego punktu widzenia, liczba hydroksylowa jest istotnym parametrem dla dalszego wykorzystania biopolioli w produkcji materiałów poliuretanowych, więc obserwowane zmiany uzasadniają nie tylko przeprowadzenie drugiego etapu syntezy, ale także zmiany w doborze substratów.

7.2. Zawartość wody



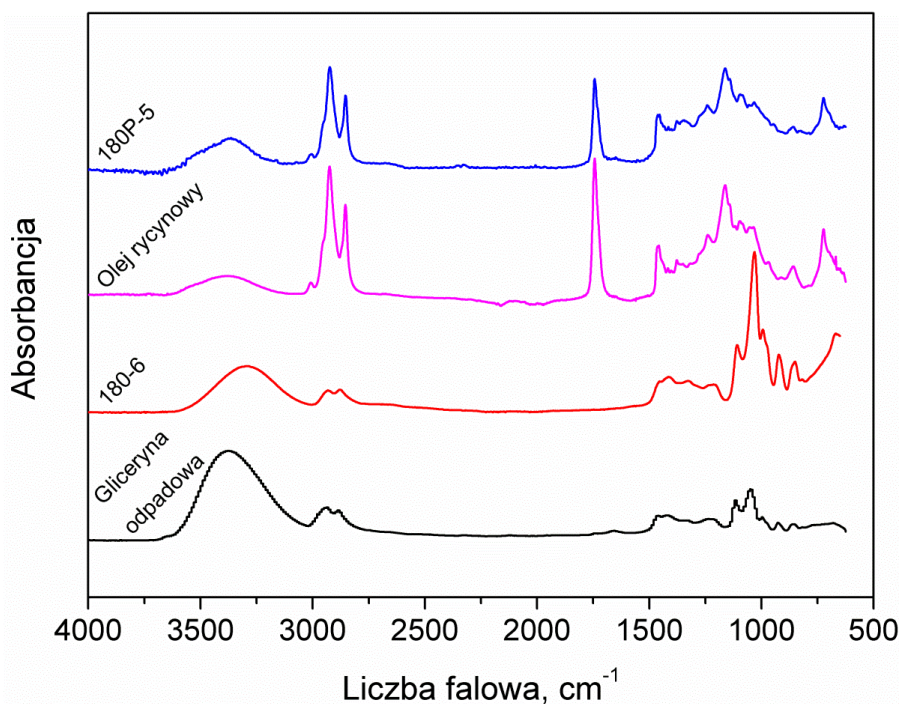
Rys. 14. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na zawartość wody skondensowanej gliceryny odpadowej.

Na Rys. 14 przedstawiono zmiany zawartości wody w kondensowanej glicerynie odpadowej w trakcie trwania procesu dla różnych temperatur przeprowadzania reakcji. Różnice w początkowej zawartości wody związane są ze sposobem pobierania próbek. Jak wspomniano wyżej próbki dla czasu 0 godzin pobierano po osiągnięciu żądanej temperatury, tak więc wraz ze wzrostem temperatury reakcji początkowa zawartość wody spadała, co związane było z czasem ogrzewania gliceryny odpadowej i zwiększonym odparowaniem wody dodanej wraz z katalizatorem zasadowym. Najszybszy spadek zawartości wody obserwowano w początkowym etapie procesu, co potwierdza wyniki przedstawione w innych pracach [382]. Ogólnie obserwowano spadek zawartości wody wraz z wydłużaniem czasu reakcji, co koreluje ze spadkiem liczby hydroksylowej w trakcie reakcji. Stosunkowo wysokie zawartości wody, w porównaniu do komercyjnie dostępnych polioli, związane mogą być z dobrą mieszalnością wody i glicerolu.

Dla drugiego etapu syntezy, zawartość wody niemal wszystkich próbek wynosiła poniżej 0,1% mas., co spełnia kryteria stawiane polioliom używanym w przemyśle poliuretanowym. Jedynie w przypadku próbki 160P-0 obserwowano wyższą zawartość wody wynoszącą 0,13% mas., jednak została ona zredukowana podczas syntezy.

7.3. Analiza spektroskopowa - FTIR

7.3.1. Analiza ogólna



Rys. 15. Widma FTIR gliceryny odpadowej, oleju rycynowego oraz produktów otrzymanych podczas obu etapów syntezy.

Na Rys. 15 przedstawiono widma FTIR gliceryny odpadowej oraz oleju rycynowego wykorzystanych podczas syntezy oraz produktów otrzymanych na obu etapach. Zaobserwować można znaczące zmiany pomiędzy widmami, co potwierdza zajście reakcji pomiędzy użytymi substratami. Sygnały obserwowane na widmach przypisano do poszczególnych wiązań chemicznych i ich drgań, co przedstawiono w Tabeli 7.

Jak już wspomniano powyżej, dla zastosowania otrzymywanych substancji jako polioli w przemyśle PUR, bardzo istotnym parametrem jest liczba hydroksylowa, więc w przypadku analizy FTIR, sygnał związany z drganiami grup hydroksylowych. Obserwuje się znaczące osłabienie sygnału, co związane jest ze zmniejszeniem się liczby hydroksylowej oraz zawartości wody w czasie trwania syntezy. Ponadto, osłabienie oraz rozszerzenie się piku może być związane z występującymi w produktach reakcji wiązaniami wodorowymi [406].

W przypadku oleju rycynowego oraz próbki 180P-5, obserwuje się niewielki sygnał przy liczbie falowej około 3005 cm^{-1} , co związane jest z obecnością nienasyconych wiązań C=C w łańcuchach kwasów rycynolowego, oleinowego i linolowego, głównych składników oleju rycynowego. W przedziale $2853\text{--}2934\text{ cm}^{-1}$ obecne są sygnały charakterystyczne dla

asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grup C-H. Różnica w intensywności tych sygnałów pomiędzy próbkami 180-6 oraz 180P-5 związana jest z wprowadzeniem do struktury długich łańcuchów alifatycznych kwasów tłuszczowych. Dla drgań grup C-H obserwuje się także sygnały w zakresie liczb falowych 1377-1460 cm^{-1} (drgania zginające), 1215-1240 cm^{-1} (drgania wachlarzowe) oraz 723-967 cm^{-1} (drgania wahadłowe). W przypadku drgań wahadłowych, pik przy liczbie falowej 723 cm^{-1} obserwowano tylko dla oleju rycynowego oraz próbki 180P-5, bo jest on charakterystyczny dla trzech występujących obok siebie grup metylenowych.

Tabela 7. Wartości liczb falowych poszczególnych sygnałów absorpcyjnych otrzymanych widm FTIR

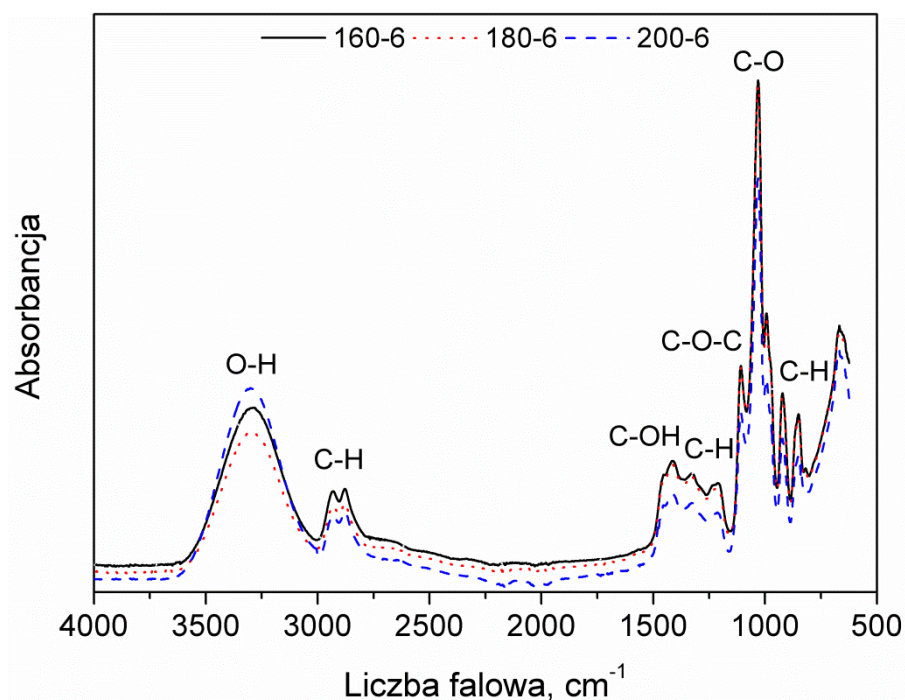
Gliceryna odpadowa	Próbka			Grupa funkcyjna (drgania)
	180-6	Olej rycynowy	180P-5	
Liczba falowa, cm^{-1}				
3372	3282	3386	3372	O-H (rozciągające)
-	-	3007	3005	C=C (rozciągające)
2934	2930	2923	2923	C-H (rozciągające asymetryczne)
2884	2878	2853	2853	C-H (rozciągające symetryczne)
-	-	1743	1743	C=O (rozciągające)
1460	1453	1457	1456	C-H (zginające)
1419	1412	1417	1415	C-OH (zginające) i C-H (zginające)
-	-	1377	1377	C-OH (zginające) i C-H (zginające)
1235	1215	1238	1240	C-H (wachlarzowe)
-	-	1162	1161	C-O-C (rozciągające)
1114	1107	1095	1096	C-O-C (rozciągające) i C-O (rozciągające)
1050	1030	1036	1031	C-O (rozciągające)
925	922	967	946	C-OH (rozciągające)
856	849	857	856	C-C (wahadłowe)
-	-	723	723	C-C (wahadłowe)

Ważne i korzystne jest, że w przypadku skondensowanej gliceryny odpadowej nie obserwowano sygnałów charakterystycznych dla drgań grup C=O w okolicach 1740 cm^{-1} , co świadczy o braku niepożądanych produktów ubocznych takich jak toksyczna akroleina [407]. Sygnały te obserwowano dla oleju rycynowego oraz próbki 180P-5, co związane jest z obecnością grup karbonylowych w cząsteczkach kwasów tłuszczowych.

Ponadto, w przypadku wszystkich badanych materiałów obserwowano szereg pasm absorpcyjnych związanych z drganiami grup zawierających wiązania σ pomiędzy atomami węgla i tlenu. Pasma te znajdowały się w przedziałach liczb falowych 1377-1419 cm^{-1} (C-OH, drgania zginające), 1030-1162 cm^{-1} (C-O i C-O-C, drgania rozciągające) oraz 922-967 cm^{-1} (C-OH, drgania rozciągające).



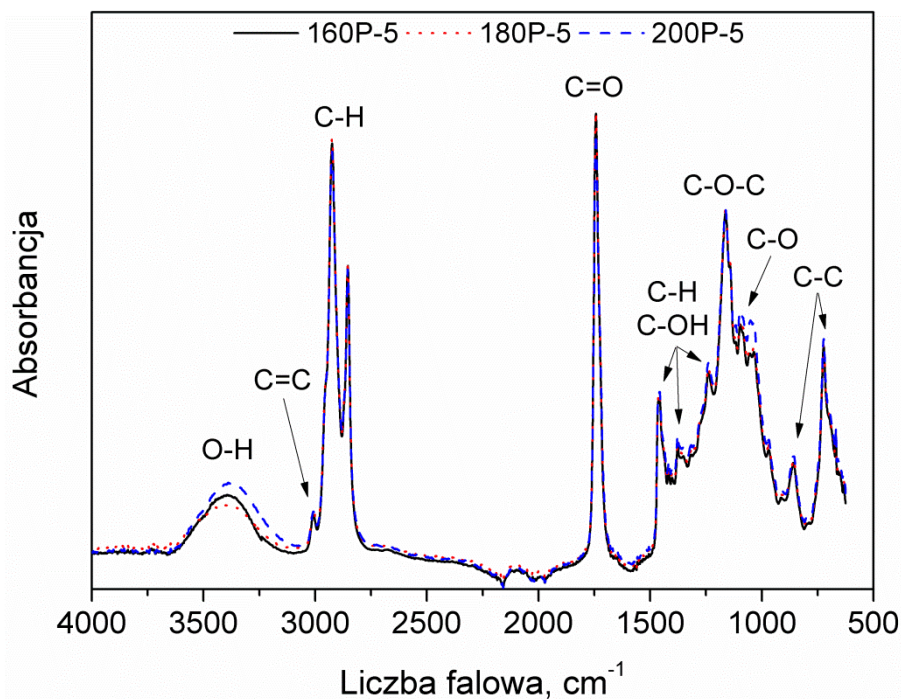
7.3.2. Wpływ temperatury reakcji



Rys. 16. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR skondensowanej gliceryny odpadowej.

Na Rys. 16 przedstawiono widma FTIR poligliceroli kondensowanych w różnych temperaturach przez 6 godzin. Jakościowo, nie obserwuje się znaczących zmian w widmach, jednak intensywność niektórych sygnałów zmieniała się wraz ze zmianą temperatury reakcji. Około 3300 cm⁻¹ obserwowano sygnały, które przyporządkowano drganiom rozciągającym grup hydroksylowych. Najmniejszą intensywność sygnału zanotowano dla temperatury reakcji wynoszącej 180 °C, co koreluje z najniższą wartością liczby hydroksylowej dla materiału otrzymanego w tych warunkach (Rys. 12). Intensywność sygnałów przypisanych drganiom grup C-H była nieco niższa dla temperatury reakcji wynoszącej 200 °C, co może być związane z częściową dekompozycją użytych substratów.

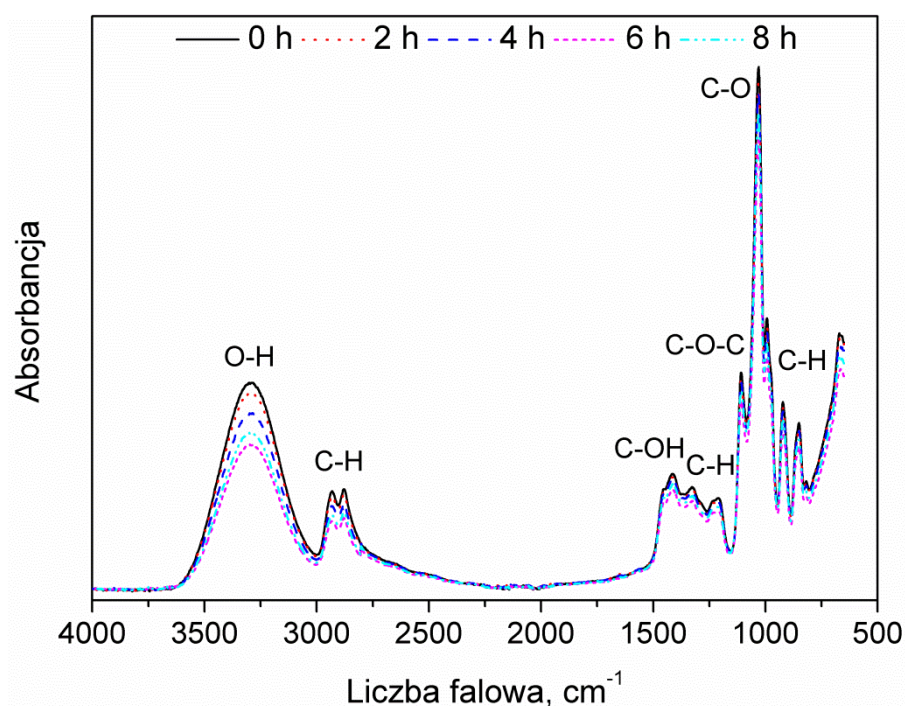
Generalnie, otrzymane widma FTIR są bardzo podobne do widm otrzymanych przez innych badaczy analizujących proces polimeryzacji glicerolu [408].



Rys. 17. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.

Na Rys. 17 przedstawiono widma FTIR biopolioli otrzymanych po 5 godzinach reakcji w różnych temperaturach. Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu syntezy, nie obserwowano znaczących jakościowych zmian w widmach wynikających ze zmiany temperatury reakcji. Odnotowano jedynie zmiany w intensywności oraz kształcie pasma powiązanego z drganiami grup hydroksylowych. Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu, zmiany intensywności sygnału związane są z wartościami liczby hydroksylowej poszczególnych próbek (Rys. 13). Ponadto, można zauważyć, że wzrost temperatury reakcji ze 160 do 200 °C spowodował nieznaczne przesunięcie pików z 3392 do 3382 cm^{-1} , co może być związane z rosnącą gęstością wiązań wodorowych spowodowaną większym rozgałęzieniem i splątaniem struktury [404].

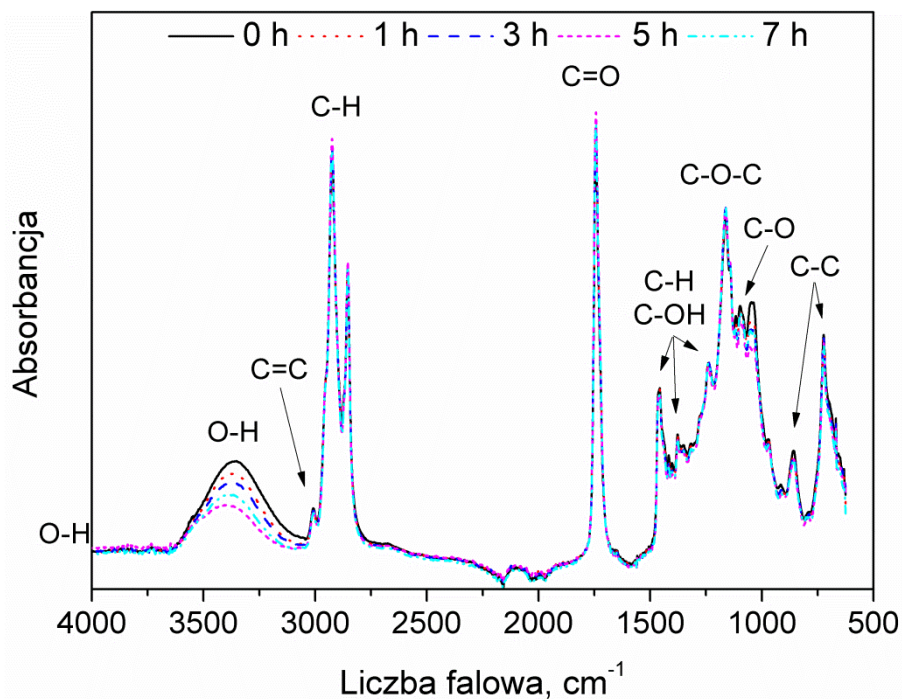
7.3.3. Wpływ czasu trwania reakcji



Rys. 18. Wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR skondensowanej gliceryny odpadowej.

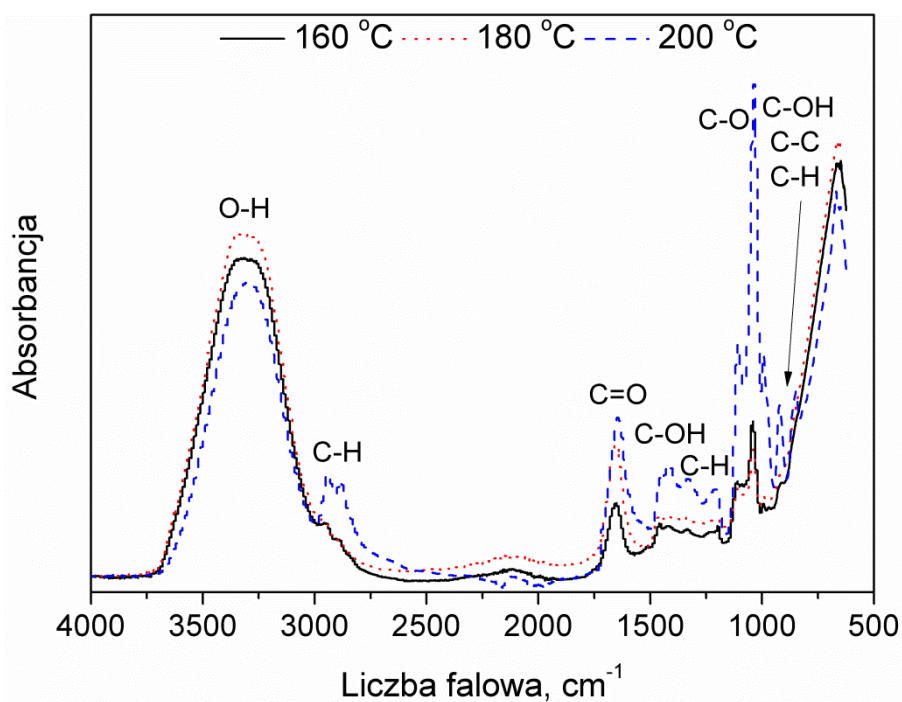
Według danych literaturowych spektroskopia FTIR stanowić może efektywną technikę służącą do monitorowania procesu polimeryzacji glicerolu [367]. Na Rys. 18 przedstawiono wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR glicerolu skondensowanego w temperaturze 180 °C. Zauważyć można, że intensywność sygnałów charakterystycznych dla drgań grup hydroksylowych spada wraz z wydłużaniem czasu reakcji, co związane jest ze spadkiem liczby hydroksylowej (Rys. 12). Podobne zależności obserwowali w swojej pracy Salehpour i Dube [367], jednak w ich wypadku efekt obniżenia intensywności pasm był silniejszy, co związane może być z wyższą konwersją glicerolu.

Rys. 19 przedstawia wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR biopolioli otrzymanych w temperaturze 180 °C. Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu reakcji intensywność sygnałów charakterystycznych dla drgań grup hydroksylowych jest skorelowana z wartościami liczby hydroksylowej.



Rys. 19. Wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.

7.3.4. Analiza produktów ubocznych reakcji

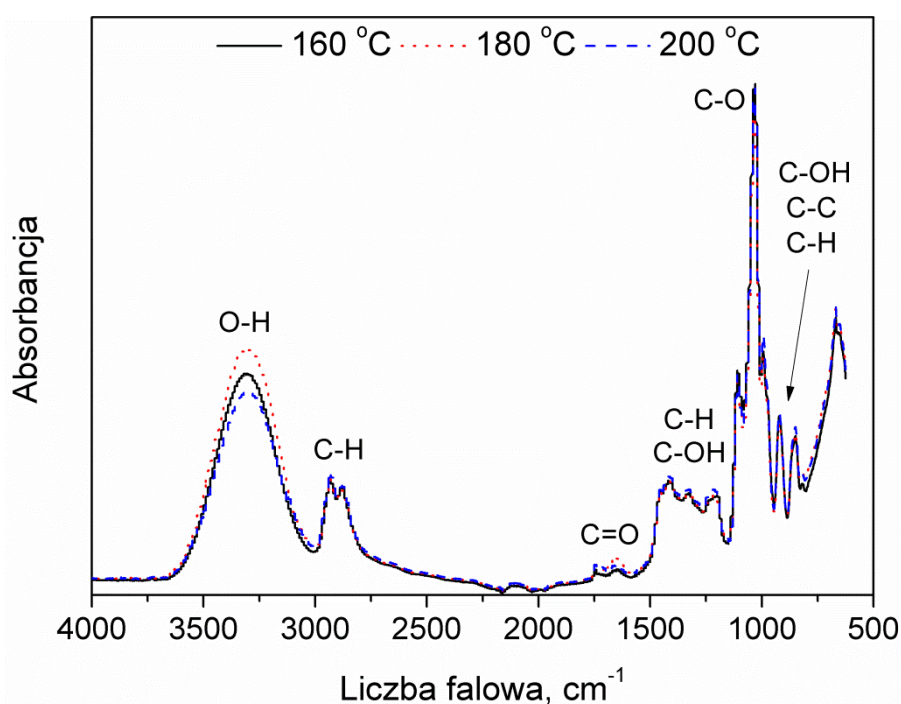


Rys. 20. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR produktów ubocznych pierwszego etapu syntezy.

Na Rys. 20 przedstawiono widma FTIR produktów ubocznych reakcji odprowadzonych do odbieralnika przez chłodnicę destylacyjną po 8 godzinach kondensacji



gliceryny odpadowej. Obserwowano znaczące różnice w intensywności poszczególnych sygnałów w zależności od temperatury, w której przeprowadzano syntezę. Silny sygnał pochodzący od drgań grup hydroksylowych związany był z obecnością wody oraz małowcząsteczkowych alkoholi, takich jak metanol, w mieszaninie produktów ubocznych. Intensywność tego sygnału była najwyższa dla temperatury reakcji wynoszącej 180 °C, dla której obserwowano największy spadek liczby hydroksylowej kondensowanej gliceryny odpadowej. Podobny efekt zauważono w przypadku widm FTIR mieszaniny produktów ubocznych odebranych z reaktora podczas drugiego etapu syntezy, które przedstawiono na Rys. 21.



Rys. 21. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR produktów ubocznych drugiego etapu syntezy.

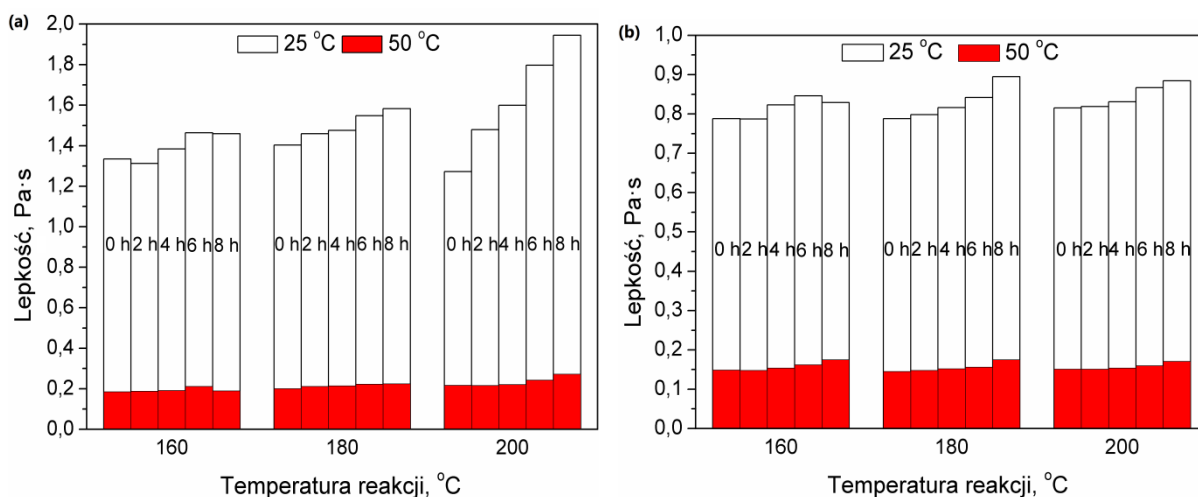
Dla obu etapów syntezy obserwowano szereg sygnałów charakterystycznych dla drgań rozciągających, zginających, wachlarzowych i wahadłowych grup metylenowych obecnych w łańcuchach substancji organicznych. Ponadto, w przypadku pierwszego etapu odnotowano występowanie pasm absorpcyjnych w rejonie 1625-1640 cm^{-1} , powiązanych z drganiami grup karbonylowych. Pasma te tradycyjnie obserwuje się w rejonie liczb falowych 1700-1720 cm^{-1} , a ich przesunięcie związane może być z występowaniem wiązań wodorowych pomiędzy karbonylowymi atomami tlenu, a atomami wodoru obecnymi w strukturze skondensowanych poligliceroli [409].

Dla pierwszego etapu syntezy zauważyć można znaczące różnice w intensywności sygnałów w zależności od temperatury syntezy. W przypadku temperatury wynoszącej 200

°C, sygnały związane z drganiami grup C-H, C-O, C=O czy C-OH są znacznie silniejsze niż dla niższych temperatur syntezy. Związane może być to z częściową degradacją substratów, takich jak estry oraz sole kwasów tłuszczowych w temperaturze 200 °C, której efektem jest powstawanie małowczątkowych węglowodorów, alkoholi, aldehydów oraz ketonów. Ushikusa [410] wykazał, że degradacja termiczna soli kwasu oleinowego (główny komponent oleju rzepakowego używanego do produkcji biodiesla w Polsce) rozpoczyna się poniżej 170 °C.

7.4. Analiza reologiczna

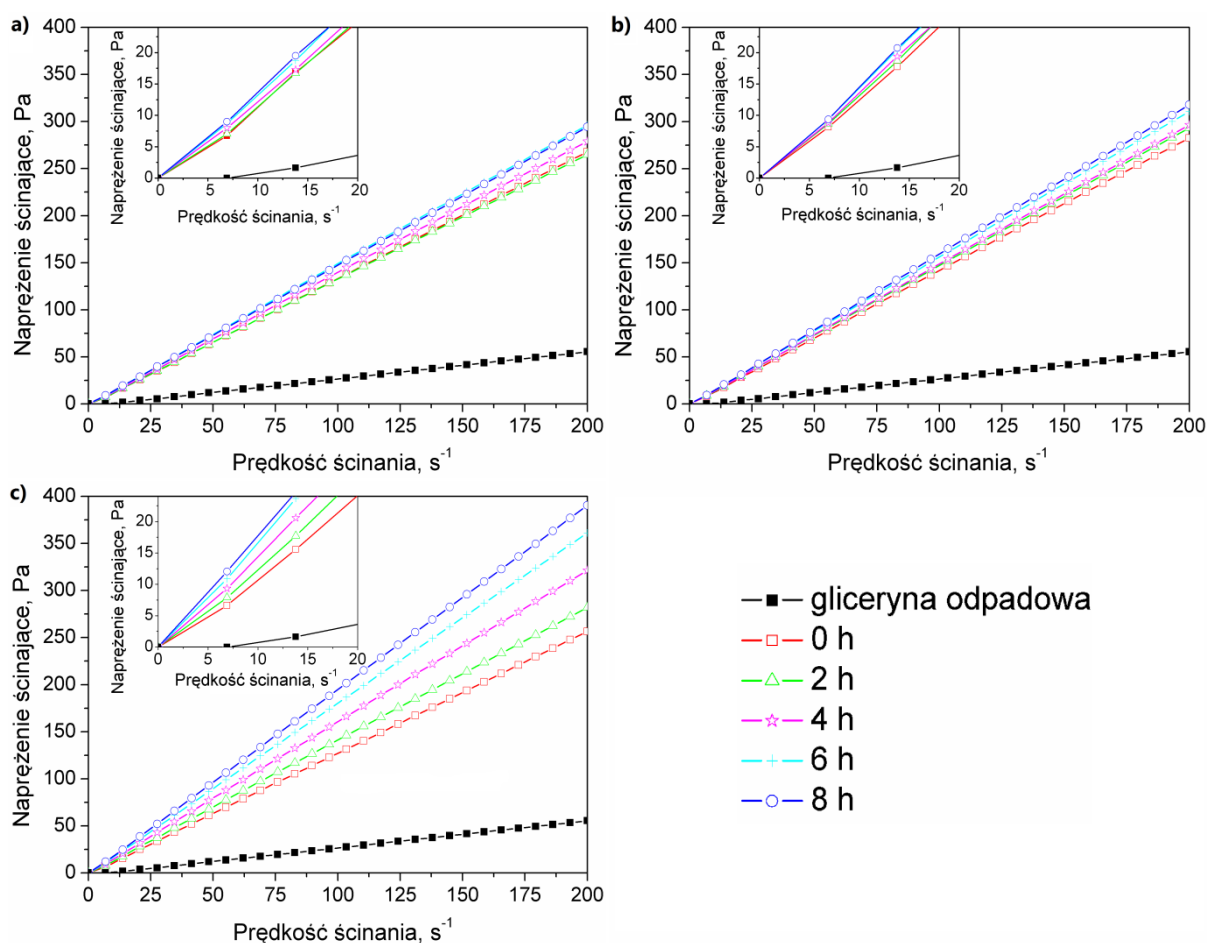
Analizę reologiczną materiałów otrzymanych podczas obu etapów syntezy przeprowadzono w celu wyznaczenia ich lepkości oraz doboru odpowiednich modeli matematycznych opisujących właściwości reologiczne otrzymanych biopolioli.



Rys. 22. Wartości lepkości produktów otrzymanych w (a) pierwszym oraz (b) drugim etapie syntezy, zmierzone w temperaturze 25 i 50 °C.

Na Rys. 22 przedstawiono wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na wartości lepkości materiałów otrzymanych podczas obu etapów procesu. Przedstawiono wartości lepkości zmierzone w 25 i 50 °C. Można zauważyć, że dla obu etapów obserwuje się wzrost lepkości wraz z wydłużaniem czasu reakcji. W przypadku związków oligomerycznych (a do tej grupy zaliczyć można skondensowaną glicerynę odpadową oraz przygotowane biopolioli), lepkość substancji silnie rośnie wraz ze wzrostem jej masy cząsteczkowej [411]. Przedstawione zmiany lepkości sugerują więc wzrost masy cząsteczkowej, co potwierdza postęp reakcji. Ponadto, w przypadku produktów drugiego etapu syntezy, zaobserwowano znaczący spadek lepkości w porównaniu do skondensowanej gliceryny odpadowej, co związane jest z niską lepkością oleju rycynowego, zastosowanego w nadmiarze 1,5:1

w stosunku do poliglicerolu. Zmianę tą należy uznać za korzystną z punktu widzenia potencjalnej aplikacji otrzymanych biopolioli w przemyśle.

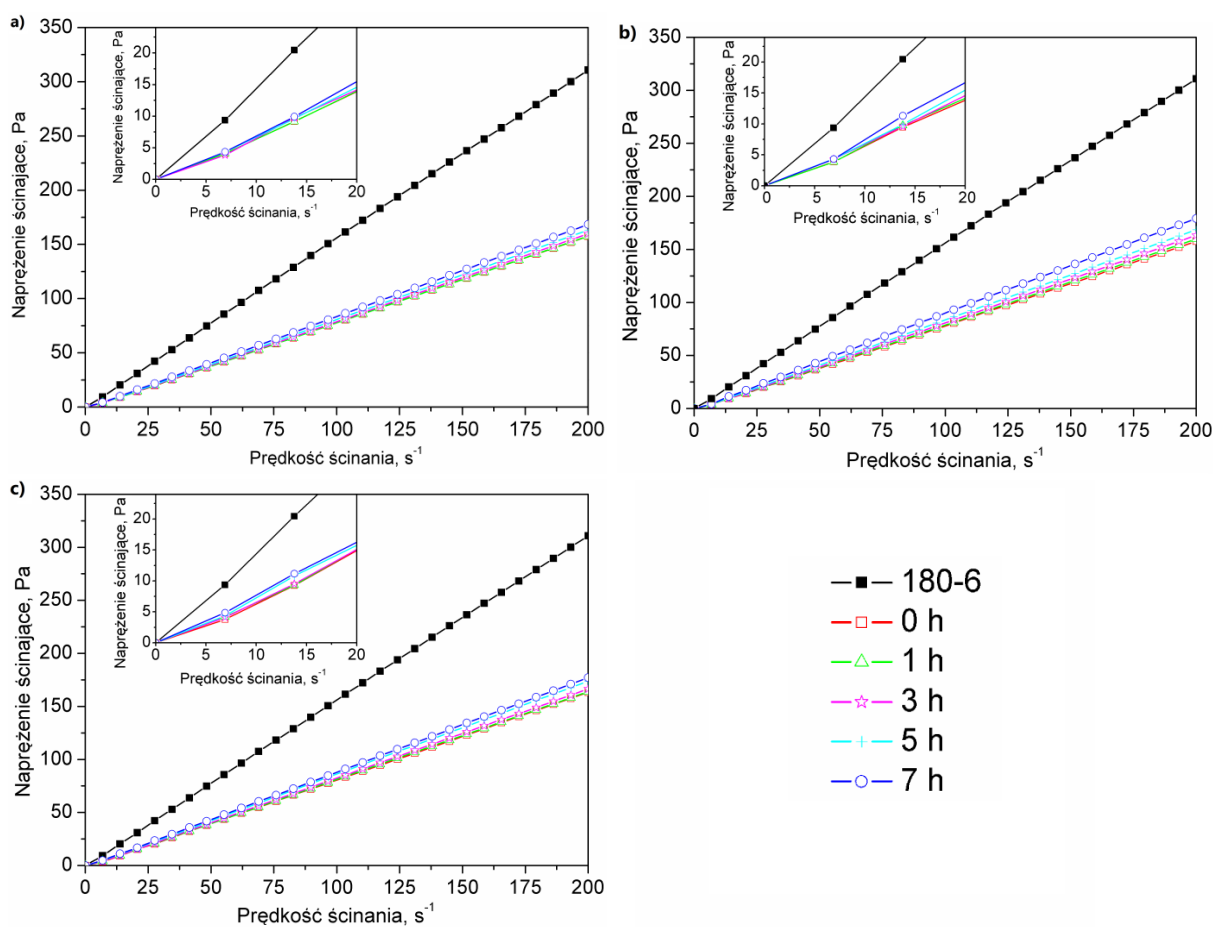


Rys. 23. Krzywe płynięcia dla odpadowej gliceryny skondensowanej w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C.

W przypadku pierwszego etapu reakcji, szczególnie szybki wzrost lepkości wraz z wydłużaniem czasu trwania reakcji obserwowano dla temperatury reakcji wynoszącej 200 °C. Związane jest to ze zwiększoną intensywnością reakcji estryfikacji i transestryfikacji zachodzących w trakcie syntezy [393]. Jak wspomniano powyżej, liniowe poliglicerole stanowią większość produktów polikondensacji, jednak oprócz nich występują również związki o strukturze rozgałęzionej lub cyklicznej. Wyższa temperatura syntezy powodowała intensyfikację reakcji prowadzących do otrzymania tych struktur, co ograniczało mobilność łańcuchów poligliceroli i powodowało wzrost lepkości [394]. Ponadto, zwiększenie temperatury reakcji mogło spowodować bardziej intensywne odparowanie związków lotnych. Podobne efekty obserwowano również w innych pracach [334]. Relatywnie niskie wartości

lepkości otrzymane dla materiałów o stosunkowo wysokim stopniu rozgałęzienia związane są z dużą mobilnością grup eterowych, występujących w strukturze poligliceroli [389].

Poza temperaturą, również wpływ szybkości ścinania na lepkość badanego materiału jest istotny z punktu widzenia potencjalnych zastosowań przemysłowych. Znajomość przebiegu tej zależności pozwala na określenie charakteru danego płynu (newtonowski lub nienewtonowski) i dostosowanie warunków przetwórstwa. Na Rys. 23 i 24 przedstawiono krzywe płynięcia, wiążące prędkość ścinania z naprężeniem ścinającym, dla materiałów otrzymanych na obu etapach syntezy.



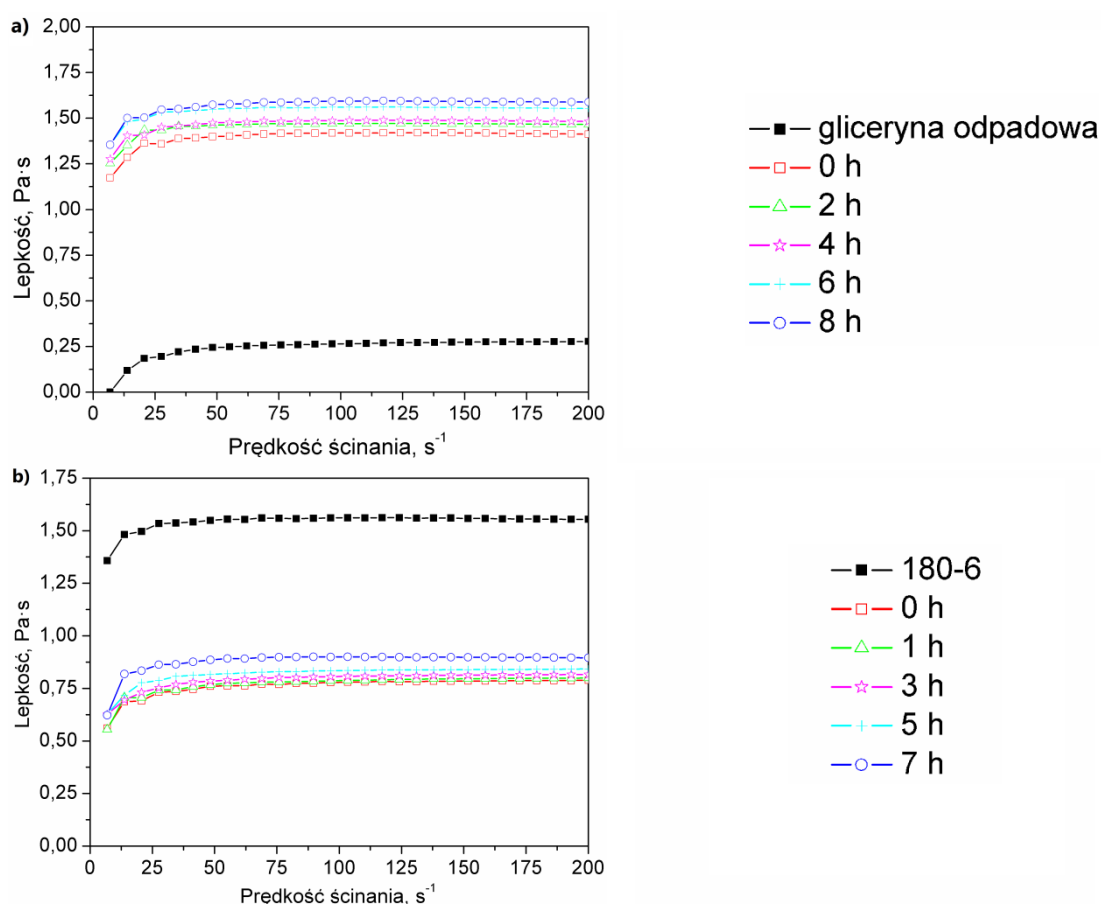
Rys. 24. Krzywe płynięcia dla biopolyoli otrzymanych w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C.

Przedstawione dane wskazują na nienewtonowski charakter płynów otrzymanych na obu etapach syntezy, co związane jest z nieliniową zależnością naprężenia ścinającego i prędkości ścinania [412]. Dla niskich wartości prędkości ścinania nachylenie krzywej płynięcia jest ściśle związane z lepkością materiału. Zależność ta jest opisana następującym równaniem [413] (2):

$$\tan \alpha = \eta_0 \quad (2)$$

Zwiększenie nachylenia krzywych wraz z wydłużaniem się czasu trwania reakcji obserwowano podczas obu etapów syntezy. Ogólnie, zmiany nachylenia potwierdzają wzrost lepkości materiałów wraz z wydłużaniem czasu reakcji.

Dodatek oleju rycynowego do skondensowanej gliceryny odpadowej spowodował, że biopoliole otrzymane podczas drugiego etapu syntezy charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami lepkości niż produkty kondensacji gliceryny odpadowej, co związane jest z niską lepkością oleju rycynowego. Jak wspomniano powyżej, zjawisko to należy uznać za korzystne z technologicznego punktu widzenia. Podobnie jak w przypadku pierwszego etapu syntezy, obserwowano wzrost nachylenia krzywej płynięcia dla niskich prędkości ścinania wraz z wydłużaniem czasu trwania reakcji.



Rys. 25. Krzywe lepkościowe dla (a) skondensowanej gliceryny oraz (b) biopoliole przygotowanych w temperaturze 180 °C.

Na Rys. 25 przedstawiono wybrane krzywe lepkościowe dla próbek pobranych podczas obu etapów syntezy. Analiza przedstawionych danych potwierdza, że zarówno skondensowaną glicerynę odpadową, jak i biopoliole przygotowane z jej udziałem, można zaliczyć do cieczy zagęszczanych ścinaniem [414].

W Tabeli 8 przedstawiono wybrane dane otrzymane podczas analizy reologicznej przeprowadzonej w temperaturze 25 i 50 °C. Dane analizowano z wykorzystaniem modeli matematycznych używanych do opisu zachowania płynów nienewtonowskich - modelu Ostwalda-de Waele oraz modelu Herschela-Bulkley'a.

Model Ostwalda-de Waele jest bardzo użytecznym narzędziem używanym do analizy zachowania płynów. Niemniej jednak jest on raczej prosty i jedynie w przybliżeniu opisuje zachowanie rzeczywistych płynów nienewtonowskich. Oparty jest on na następujących równaniu matematycznym (3):

$$\tau = K \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^n \quad (3)$$

gdzie: K oznacza współczynnik konsystencji, $\partial u / \partial y$ oznacza prędkość ścinania prostopadle do powierzchni ścinania, a n to wykładnik płynięcia.

Na podstawie wykładnika płynięcia n , płyny można podzielić na trzy kategorie: pseudoplastyczne (n mniejsze od 1), newtonowskie (n równe 1) oraz dylatacyjne (n większe od 1). W przypadku cieczy newtonowskich lepkość jest niezależna od szybkości ścinania. Ciecze pseudoplastyczne nazywa się inaczej cieczami rozrzedzanymi ścinaniem, oznacza to, że zwiększenie szybkości ścinania powoduje zmniejszenie lepkości cieczy. W przypadku cieczy dylatacyjnych, inaczej zagęszczanych ścinaniem, zależność jest odwrotna.

Zgodnie z modelem Herschela-Bulkley'a, przemieszczenie cieczy jest związane z naprężeniem ścinającym w sposób nieliniowy zgodnie z następującym równaniem (4):

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

gdzie: τ oznacza naprężenie ścinające, τ_0 to plastyczne naprężenie ścinające, $\dot{\gamma}$ to prędkość ścinania, K oznacza współczynnik konsystencji, a n to wykładnik płynięcia.

Bardzo istotnym parametrem w modelu Herschela-Bulkley'a jest plastyczne naprężenie ścinające, które związane jest z ilością naprężenia jakie jest w stanie przyjąć ciecz zanim zacznie płynąć. Podobnie jak w przypadku modelu Ostwalda-de Waele, wartość n determinuje charakter cieczy, dla wartości $n = 1$ i $\tau_0 = 0$, model opisuje ciecz jako newtonowską.

Dane przedstawione dla pomiarów przeprowadzonych w 25 °C jednoznacznie wskazują na nienewtonowski charakter badanych cieczy, co potwierdza nieliniowość krzywych płynięcia w zakresie niskich szybkości ścinania.

Tabela 8. Dopasowanie odpowiednich modeli matematycznych do otrzymanych wyników analizy reologicznej

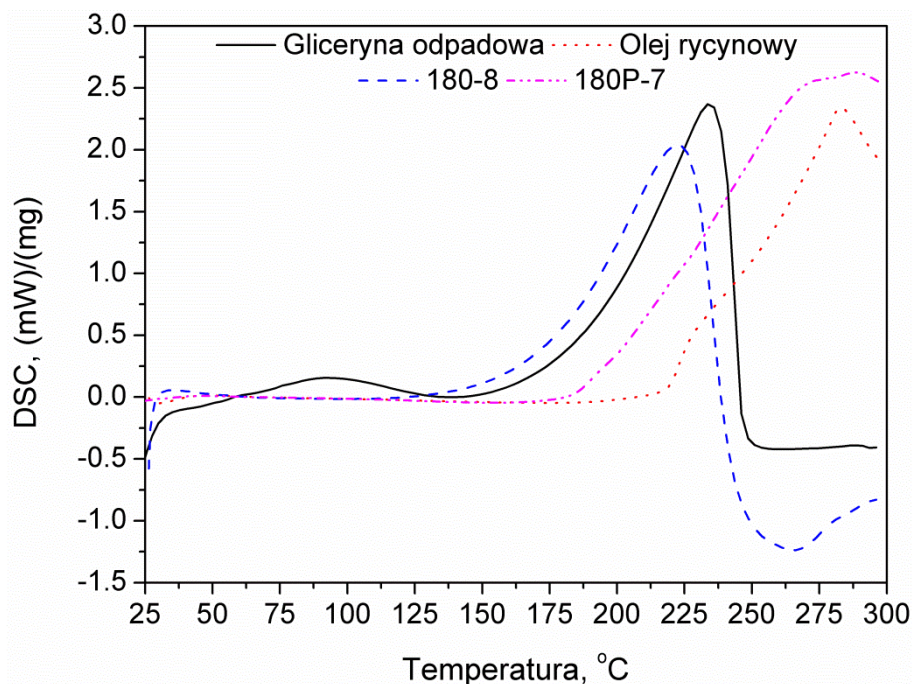
Model Ostwalda-de Waele							
Temperatura pomiaru, °C	Próbka	Funkcja	K, Pa·s ⁿ	n	R ²		
25	Gliceryna odpadowa	$y=1,0000 \cdot x^{0,7064}$	1,0000	0,7064	0,9650		
	180-0	$y=1,1053 \cdot x^{1,0497}$	1,1053	1,0497	0,9996		
	180-2	$y=1,1868 \cdot x^{1,0428}$	1,1868	1,0428	0,9997		
	180-4	$y=1,2240 \cdot x^{1,0387}$	1,2240	1,0387	0,9998		
	180-6	$y=1,2926 \cdot x^{1,0374}$	1,2926	1,0374	0,9998		
	180-8	$y=1,3212 \cdot x^{1,0372}$	1,3212	1,0372	0,9998		
	50	180-0	$y=1,0000 \cdot x^{0,6504}$	1,0000	0,6504	0,9581	
		180-2	$y=1,0000 \cdot x^{0,6655}$	1,0000	0,6655	0,9648	
		180-4	$y=1,0000 \cdot x^{0,6646}$	1,0000	0,6646	0,9614	
		180-6	$y=1,0000 \cdot x^{0,6756}$	1,0000	0,6756	0,9650	
180-8		$y=1,0000 \cdot x^{0,6764}$	1,0000	0,6764	0,9635		
25	180P-0	$y=1,0000 \cdot x^{0,9435}$	1,0000	0,9435	0,9979		
	180P-1	$y=1,0000 \cdot x^{0,9464}$	1,0000	0,9464	0,9980		
	180P-3	$y=1,0000 \cdot x^{0,9513}$	1,0000	0,9513	0,9983		
	180P-5	$y=1,0000 \cdot x^{0,9580}$	1,0000	0,9580	0,9985		
	180P-7	$y=1,0000 \cdot x^{0,9742}$	1,0000	0,9742	0,9995		
50	180P-0	$y=1,0000 \cdot x^{0,5673}$	1,0000	0,5673	0,9382		
	180P-1	$y=1,0000 \cdot x^{0,5747}$	1,0000	0,5747	0,9452		
	180P-3	$y=1,0000 \cdot x^{0,5800}$	1,0000	0,5800	0,9452		
	180P-5	$y=1,0000 \cdot x^{0,5840}$	1,0000	0,5840	0,9438		
	180P-7	$y=1,0000 \cdot x^{0,6080}$	1,0000	0,6080	0,9479		
Model Herschela-Bulkley'a							
Temperatura pomiaru, °C	Próbka	Funkcja	τ_0 , Pa	μ_{om} , Pa·s ⁿ	n	R ²	
25	Gliceryna odpadowa	$y=0,1603 \cdot x^{1,1039}$	0	0,1603	1,1039	0,9989	
	180-0	$y=1,1322 \cdot x^{1,0112}$	0	1,1322	1,0112	0,9995	
	180-2	$y=1,3710 \cdot x^{1,0118}$	0	1,3710	1,0118	0,9997	
	180-4	$y=1,3932 \cdot x^{1,0109}$	0	1,3932	1,0118	0,9997	
	180-6	$y=1,4746 \cdot x^{1,0093}$	0	1,4746	1,0093	0,9997	
	180-8	$y=1,4830 \cdot x^{1,0123}$	0	1,4830	1,0123	0,9997	
	50	180-0	$y=0,1145 \cdot x^{1,1166}$	0	0,1145	1,1166	0,9987
		180-2	$y=0,1361 \cdot x^{1,0939}$	0	0,1361	1,0939	0,9986
		180-4	$y=0,1239 \cdot x^{1,1134}$	0	0,1239	1,1134	0,9989
		180-6	$y=0,1483 \cdot x^{1,0876}$	0	0,1483	1,0876	0,9983
180-8		$y=0,1353 \cdot x^{1,1069}$	0	0,1353	1,1069	0,9988	
25	180P-0	$y=0,6799 \cdot x^{1,0312}$	0	0,6697	1,0312	0,9999	
	180P-1	$y=0,6799 \cdot x^{1,0323}$	0	0,6735	1,0323	0,9999	
	180P-3	$y=0,6799 \cdot x^{1,0302}$	0	0,6960	1,0302	0,9999	
	180P-5	$y=0,6799 \cdot x^{1,0330}$	0	0,7080	1,0330	0,9999	
	180P-7	$y=0,6799 \cdot x^{1,0105}$	0	0,8474	1,0105	0,9999	
50	180P-0	$y=0,0583 \cdot x^{1,1744}$	0	0,0583	1,1744	0,9987	
	180P-1	$y=0,0701 \cdot x^{1,1423}$	0	0,0701	1,1423	0,9983	
	180P-3	$y=0,0690 \cdot x^{1,1508}$	0	0,0690	1,1508	0,9988	
	180P-5	$y=0,0657 \cdot x^{1,1648}$	0	0,0657	1,1648	0,9990	
	180P-7	$y=0,0867 \cdot x^{1,1339}$	0	0,0867	1,1339	0,9990	

W przypadku gliceryny odpadowej, dane otrzymane z modelu Ostwalda-de Waele wskazują na charakter pseudoplastyczny cieczy, ale wartość współczynnika korelacji jest zauważalnie niższa niż modelu Herschela-Bulkley'a, który wskazuje na charakter dylatacyjny. Polikondensacja gliceryny odpadowej nie powoduje zmiany charakteru płynu, oba modele wskazują na dylatacyjny charakter otrzymanych poligliceroli. Dane otrzymane z modelu Ostwalda-de Waele wskazują jedynie, że wydłużenie czasu reakcji powoduje zmniejszanie się współczynnika n , co wskazuje na nieznaczną zmianę charakteru biopolioli w kierunku cieczy newtonowskich.

W przypadku produktów drugiego etapu syntezy, analiza danych przedstawionych dla pomiarów przeprowadzonych w 25 °C z wykorzystaniem modelu Herschela-Bulkley'a wskazuje na to, że są to ciecze zagęszczane ścinaniem. W przypadku modelu Ostwalda-de Waele wartości współczynnika n wskazują na pseudoplastyczny charakter przygotowanych biopolioli, jednak wartości współczynnika korelacji są niższe niż w przypadku modelu Herschela-Bulkley'a.

W przeciwieństwie do pomiarów przeprowadzonych w 25 °C, w przypadku temperatury pomiaru wynoszącej 50 °C zaobserwowano znaczące różnice w wartościach współczynnika płynięcia n . Model Ostwalda-de Waele wskazuje na pseudoplastyczny charakter otrzymanych poligliceroli oraz biopolioli w przeciwieństwie do modelu Herschela-Bulkley'a, który wskazuje na charakter dylatacyjny. Wartości współczynników korelacji wskazują jednak na znacznie lepsze dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych w przypadku modelu Herschela-Bulkley'a, co potwierdza wyniki przedstawione w innych pracach, sugerujące, że model Herschela-Bulkley'a dokładniej opisuje zachowanie płynów w podwyższonych temperaturach [415].

7.5. Analiza procesu utleniania z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej

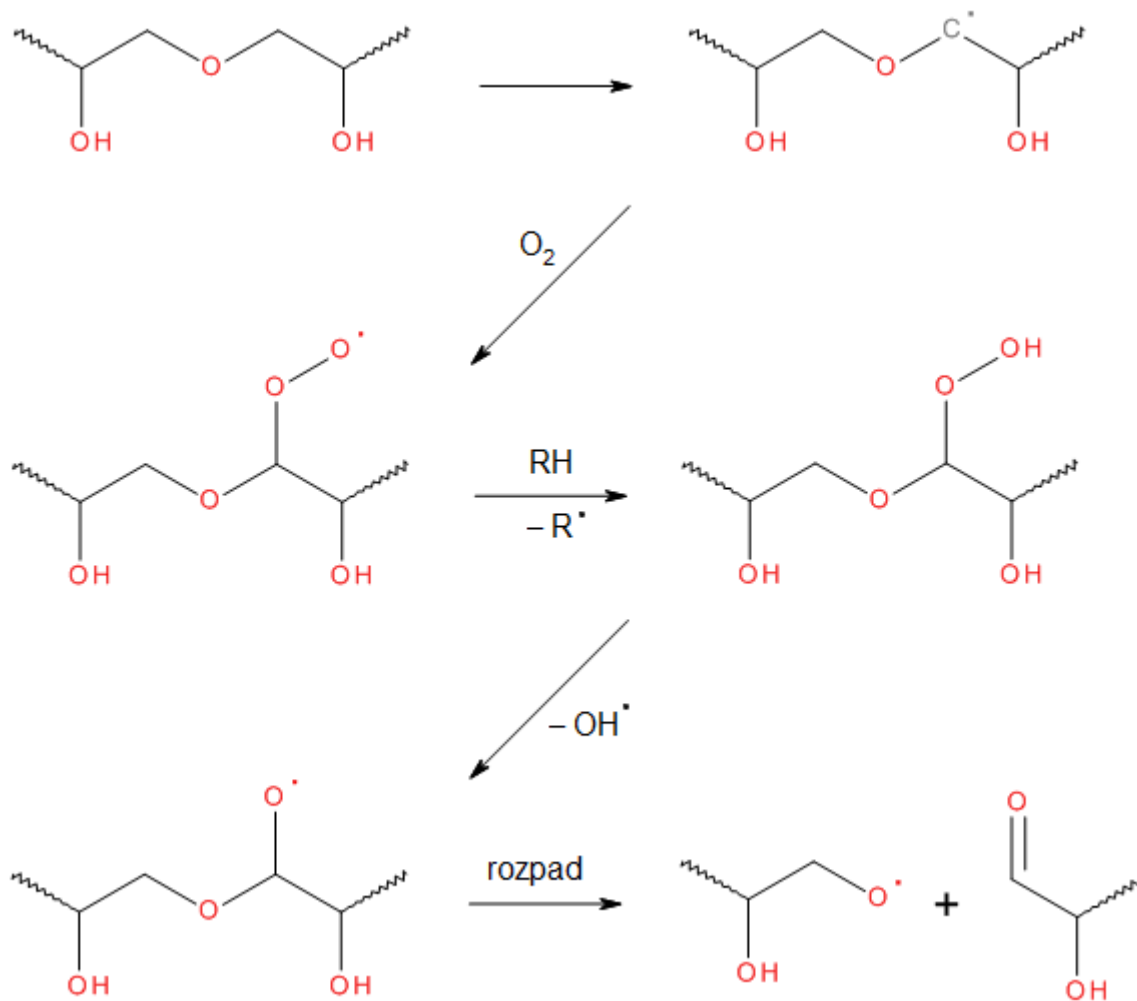


Rys. 26. Krzywe DSC dla użytych surowców oraz produktu obu etapów syntezy.

W podwyższonych temperaturach utlenianie uznawane jest za proces autokatalityczny. Związany jest on z dekompozycją materiału, która rozpoczyna się w stosunkowo niskiej temperaturze i przebiega w sposób egzotermiczny. Na Rys. 26 przedstawiono krzywe DSC dla użytych substratów oraz próbek otrzymanych podczas obu etapów syntezy. Wartości temperatur początku utleniania przedstawiono w Tabeli 9. Wyznaczono je metodą graficzną z wykorzystaniem odpowiedniego oprogramowania komputerowego.

Tabela 9. Wartości początkowej temperatury utleniania dla otrzymanych materiałów

Temperatura reakcji, °C	Początkowa temperatura utleniania, °C			
	Gliceryna odpadowa		Olej rycynowy	
	0	8	0	7
	193,5		219,4	
160	192,7	190,2	208,8	207,5
180	189,3	183,8	208,6	190,5
200	181,0	178,9	209,5	192,6



Rys. 27. Przykładowy schemat utleniania cząsteczki poliglicerolu.

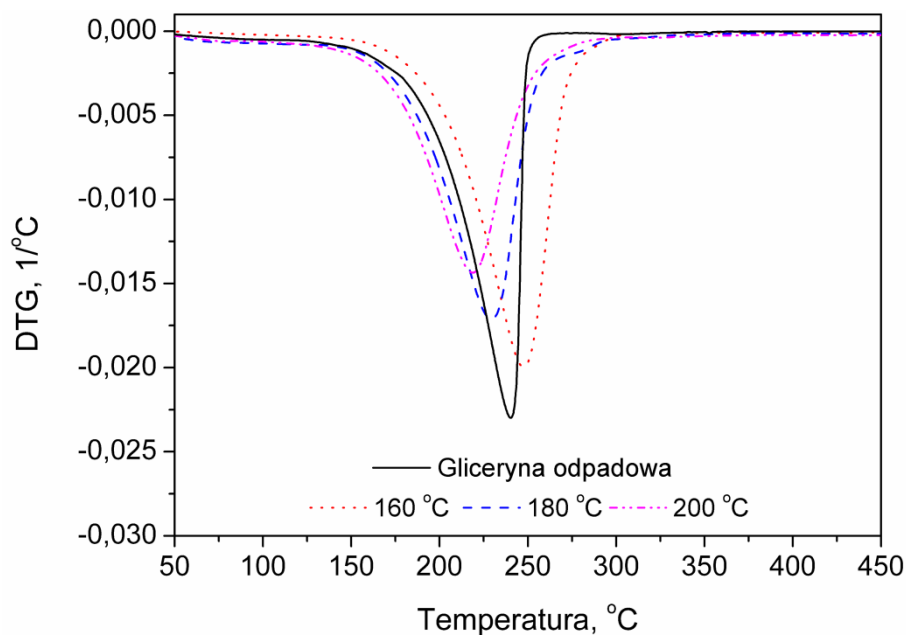
Przedstawione wyniki wskazują, że w przypadku polikondensacji gliceryny odpadowej, wydłużenie czasu trwania reakcji powoduje obniżenie początkowej temperatury utleniania, a więc pogorszenie stabilności oksydacyjnej. Efekt ten związany jest z kondensacją cząsteczek glicerolu i powstawaniem większej ilości wiązań eterowych, które są bardzo podatne na utlenianie, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach [416, 417]. Przykładowy schemat utleniania poliglicerolu, oparty na danych literaturowych, przedstawiono na Rys. 27. Zauważyć można, że utlenianie wiązań eterowych rozpoczyna się od ataku wolnych rodników i utlenienia atomu węgla znajdującego się w pozycji α w stosunku do eterowego atomu tlenu. Następnymi etapami utleniania jest utworzenie rodnika hydroksylowego (OH^\bullet) oraz rozpad wiązania C-O pomiędzy eterowym atomem tlenu, a węglem zaatakowanym przez wolny rodnik [418]. Rodniki hydroksylowe charakteryzują się

bardzo dużą reaktywnością, przez co proces utleniania wiązań eterowych zachodzi z relatywnie dużą szybkością [419].

Dodatek oleju rycynowego do skondensowanej gliceryny odpadowej powoduje zauważalny wzrost początkowej temperatury utleniania z około 184 °C do ponad 208 °C. Związane jest to ze zdecydowanie wyższą stabilnością oksydacyjną oleju rycynowego [420]. Prowadzenie reakcji przez 7 godzin powoduje zauważalny spadek temperatury początku utleniania, jednak pomimo tego, wartości są wciąż wyższe od temperatur osiągniętych podczas wytwarzania pianek PUR, co wskazuje, że otrzymane biopoliole mogą zostać wykorzystane w tym celu [421].

7.6. Analiza termograwimetryczna

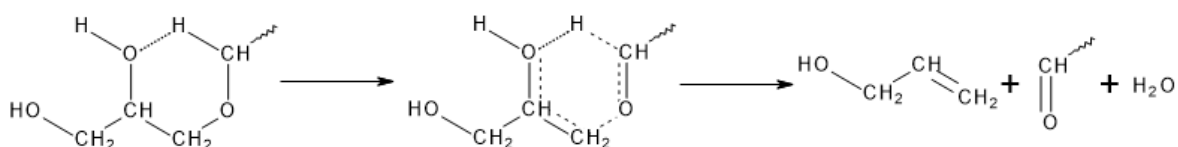
7.6.1. Wpływ temperatury reakcji



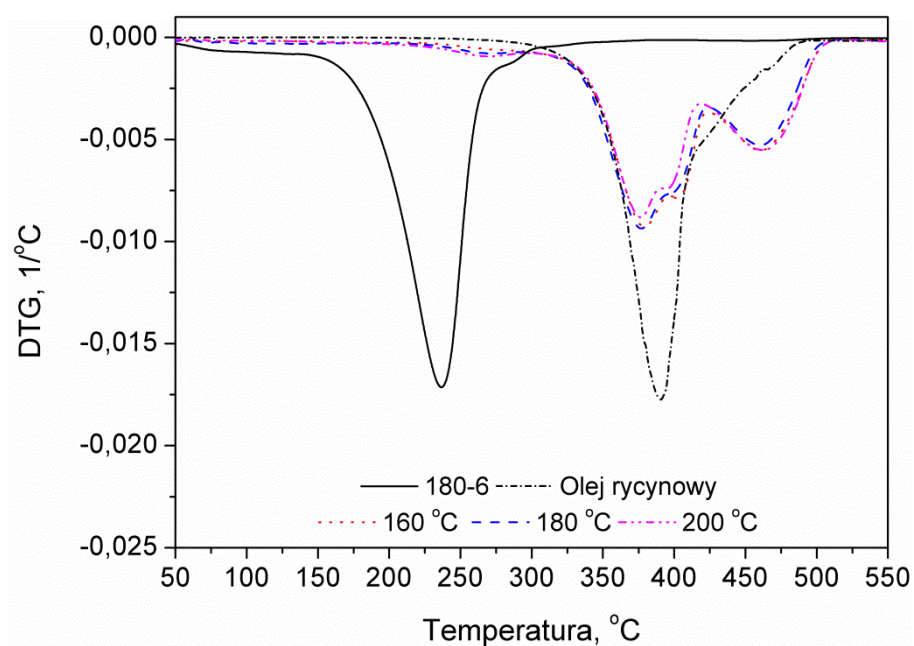
Rys. 28. Krzywe DTG gliceryny odpadowej skondensowanej w różnych temperaturach.

Na Rys. 28 przedstawiono różnicowe krzywe termograwimetryczne (DTG) dla gliceryny odpadowej skondensowanej w różnych temperaturach i porównano z krzywą DTG dla użytej gliceryny odpadowej. Zauważyć można, że zwiększenie temperatury syntezy spowodowało przesunięcie pików krzywej DTG w kierunku niższych temperatur. Związane jest to ze strukturą chemiczną otrzymanych materiałów i ze stabilnością termiczną poszczególnych wiązań. Według danych literaturowych [422], większość cząsteczek ulega dekompozycji na skutek działania energii niższej niż energia ich najsłabszego wiązania, co

spowodowane jest różnymi stanami przejściowymi. Przykładem takiego zjawiska jest dekompozycja rozgałęzionej struktury otrzymanych poligliceroli, której zawartość rośnie wraz ze wzrostem temperatury syntezy [401]. W tym wypadku, cząsteczki ulegają dekompozycji poprzez *quasi*-pierścienie sześciocząłowe (Rys. 29). Energia wymagana do rozpadu takich pierścieni jest niższa niż energia rozpadu wiązania C-O [422]. Wyniki analizy termogravimetrycznej są skorelowane z wynikami analizy FTIR gazowych produktów degradacji termicznej, która wskazują na zwiększenie intensywności sygnałów charakterystycznych dla drgań grup C=O i C=C wraz ze wzrostem temperatury syntezy. Ponadto, obserwuje się rozszerzanie się pików na krzywych DTG wraz ze wzrostem temperatury reakcji, co wskazuje na rosnącą heterogeniczność struktury otrzymanych materiałów.



Rys. 29. Schemat procesu dekompozycji termicznej rozgałęzionych poligliceroli poprzez *quasi*-pierścienie sześciocząłowe.

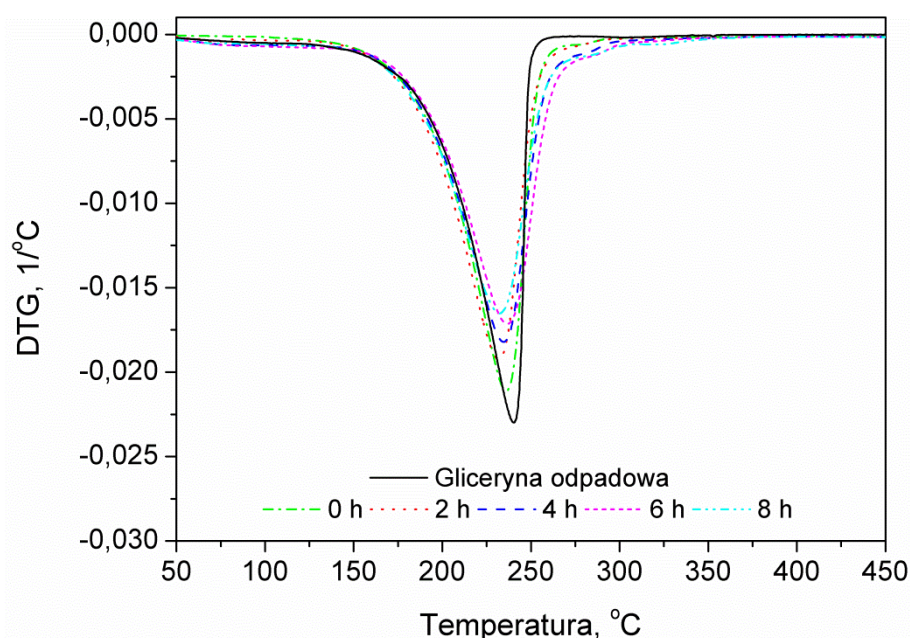


Rys. 30. Krzywe DTG biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.

Na Rys. 30 przedstawiono krzywe DTG biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy i porównano je do krzywych dla oleju rycynowego oraz skondensowanej gliceryny odpadowej, czyli materiałów użytych do otrzymania biopolioli. Zaobserwowano

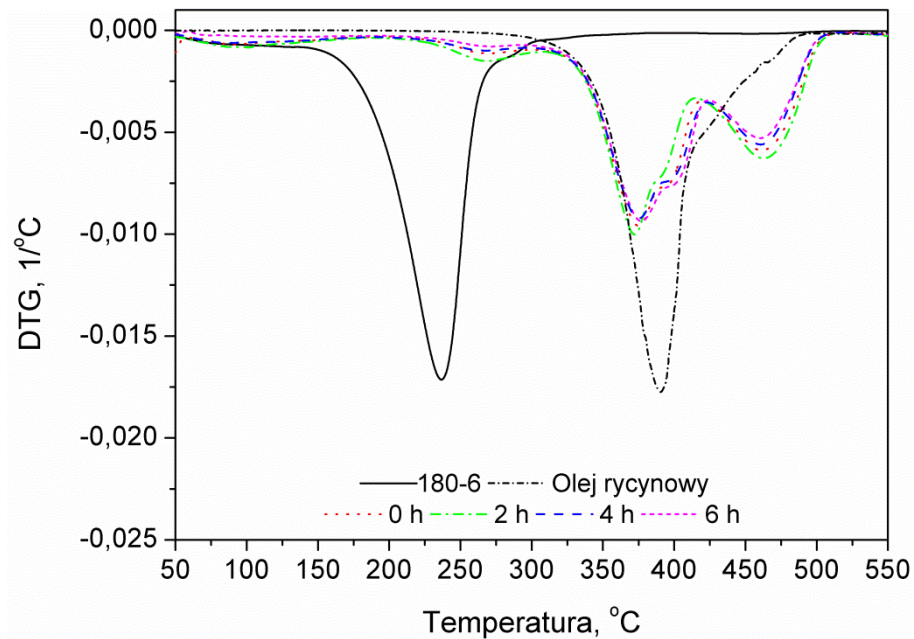
znaczące zmiany w przebiegu degradacji termicznej otrzymanych biopolioli w porównaniu do skondensowanej gliceryny odpadowej, co związane było z wyższą stabilnością termiczną oleju rycynowego. Zauważyć można, że dekompozycja otrzymanych biopolioli przebiegała w trzech etapach, zachodzących w następujących przedziałach temperaturowych: 220-304, 304-424 oraz 424-516 °C. Spowodowane było to heterogenicznością struktury związaną z użytymi substratami, zwłaszcza olejem rycynowym, którego dekompozycja termiczna również przebiega trójstopniowo [423]. Zwiększenie stabilności termicznej badanych materiałów, będące efektem przeprowadzenia drugiego etapu syntezy jest bardzo korzystne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań badanych biopolioli.

7.6.2. Wpływ czasu trwania reakcji



Rys. 31. Wpływ czasu trwania reakcji na przebieg krzywych DTG skondensowanej gliceryny odpadowej.

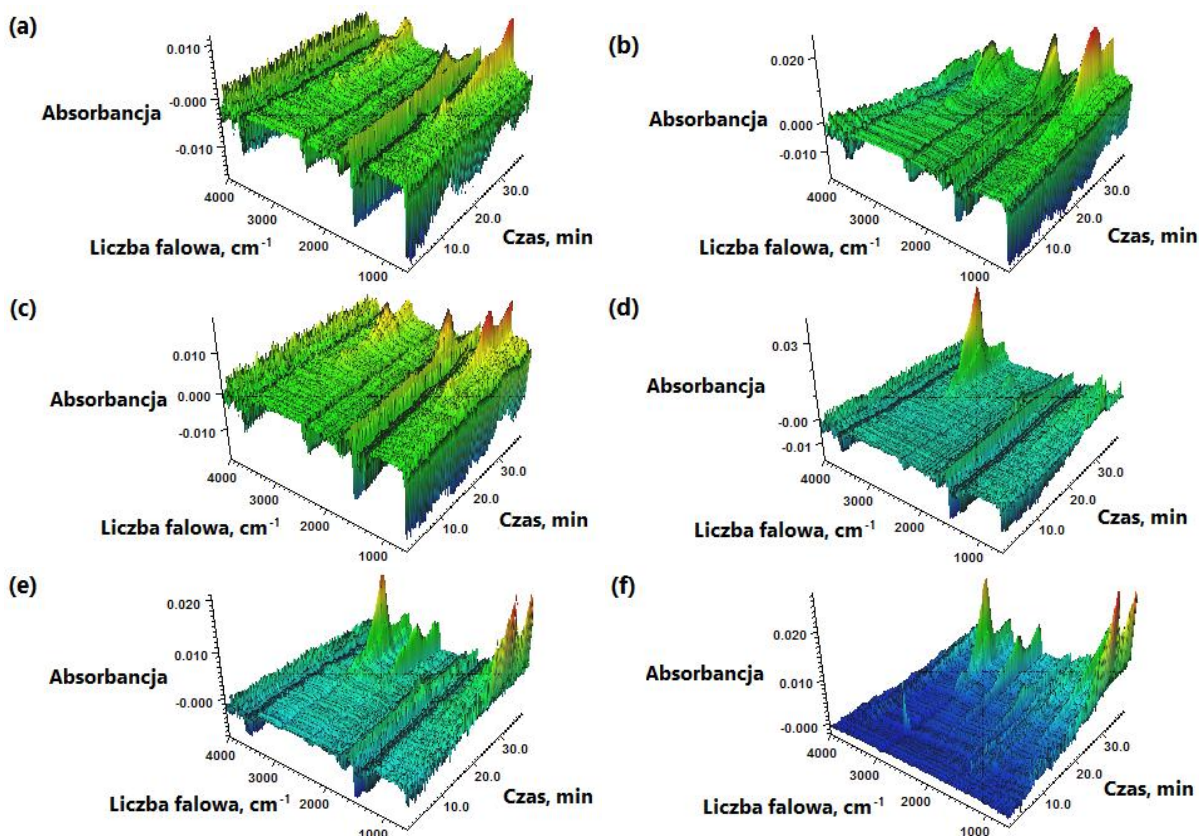
Na Rys. 31 przedstawiono wpływ czasu trwania reakcji na przebieg krzywych DTG próbek gliceryny odpadowej skondensowanej w temperaturze 180 °C. Zauważyć można, że w przypadku wszystkich krzywych obserwowano wyraźny pik przy około 240 °C, charakterystyczny dla dekompozycji użytej odpadowej gliceryny [424]. W wyższych temperaturach, wydłużenie czasu trwania reakcji powodowało zmiany w przebiegu krzywych DTG w zakresie 250-320 °C. Związane jest to z powstawaniem w trakcie reakcji grup eterowych, które nieznacznie zwiększają stabilność termiczną materiałów w atmosferze gazu obojętnego [425].



Rys. 32. Wpływ czasu trwania reakcji na przebieg krzywych DTG otrzymanych biopolioli.

W przypadku drugiego etapu procesu czas trwania reakcji również spowodował pewne zmiany w przebiegu krzywych DTG badanych materiałów. Zaobserwowano przede wszystkim zmniejszenie piku obserwowanego około 270 °C, co sugeruje poprawę stabilności termicznej.

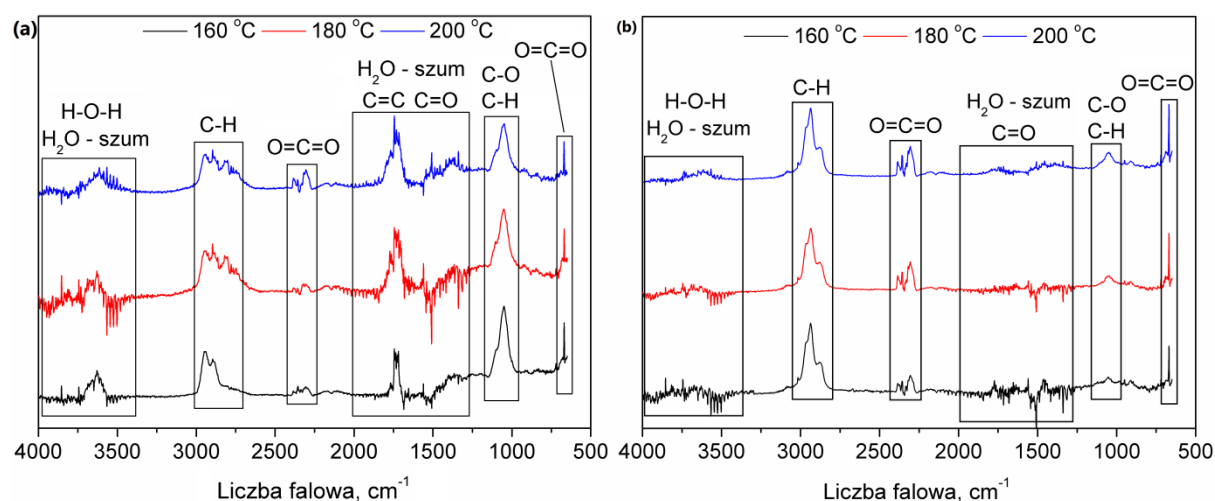
7.6.3. Analiza spektroskopowa gazowych produktów degradacji termicznej



Rys. 33. Trójwymiarowe widma FTIR produktów degradacji skondensowanej gliceryny odpadowej otrzymanej w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C oraz biopolimerów otrzymanych w temperaturze (d) 160 °C, (e) 180 °C i (f) 200 °C.

Podczas analizy termograwimetrycznej materiałów otrzymanych podczas obu etapów syntezy analizowano również produkty gazowe ich dekompozycji z wykorzystaniem spektroskopii FTIR. Na Rys. 33 i 34 przedstawiono widma FTIR otrzymane w wyniku analizy. Z uwagi na znaczną ilość pary wodnej i ditlenku węgla obecnych w mieszaninie gazowej generowanej podczas dekompozycji badanych materiałów obserwowano na widmach FTIR charakterystyczne szumy. W przedziale 3400-4000 cm⁻¹ oraz 1250-2000 cm⁻¹ zauważono zaburzenia spowodowane obecnością pary wodnej. Ponadto, wśród szumów obserwowano sygnały charakterystyczne dla symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających cząsteczki wody w przedziale 3620-3630 cm⁻¹ oraz dla 3744 cm⁻¹ [426]. Sygnały te są znacząco silniejsze w przypadku pierwszego etapu syntezy, co związane jest z zawartością wody badanych materiałów (Rys. 14). Generalnie, wszystkie pasma absorpcyjne przyporządkowano do odpowiednich drgań i wiązań oraz produktów degradacji i podsumowano w Tabeli 10. W przedziale 2895-2944 cm⁻¹ obserwowano sygnały

multipletowe związane z obecnością węglowodorów wśród produktów degradacji. Sygnały te powiązane były z symetrycznymi i asymetrycznymi wibracjami grup C-H. Wyższa intensywność sygnałów w przypadku drugiego etapu reakcji związana jest z obecnością długich łańcuchów węglowodorowych w cząsteczkach kwasów tłuszczowych wbudowanych w cząsteczki biopolioli. Również w przedziale 1050-1100 cm^{-1} obserwowano pasma absorpcyjne charakterystyczne dla drgań grup C-H. Sygnały w 2305 cm^{-1} i 2355-2370 cm^{-1} związane były z drganiami rozciągającymi wiązań podwójnych obecnych w cząsteczkach ditlenku węgla. Inny sygnał, również charakterystyczny dla drgań nożycowych ditlenku węgla obserwowano około 670 cm^{-1} . Intensywność tych sygnałów zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury syntezy dla obu etapów procesu. Pasma absorpcyjne charakterystyczne dla drgań rozciągających grup karbonylowych odnotowano w przedziale 1720-1770 cm^{-1} i pokrywały się one z sygnałami pochodzącymi od drgań rozciągających wiązań C=C. Piki związane z obecnością grup C-O obserwowano w przedziale 1050-1100 cm^{-1} .



Rys. 34. Widma FTIR produktów degradacji (a) skondensowanej gliceryny odpadowej oraz (b) otrzymanych biopolioli.

Tabela 10. Analiza sygnałów obserwowanych na widmach FTIR produktów degradacji otrzymanych materiałów

Liczba falowa, cm^{-1}	Grupa funkcyjna (drżania)	Produkt degradacji
3744	H-O-H (rozciągające asymetryczne)	H_2O
3620-3630	H-O-H (rozciągające symetryczne)	H_2O
2944	C-H (rozciągające asymetryczne)	C_xH_y
2895	C-H (rozciągające symetryczne)	C_xH_y
2355-2370	O=C=O (rozciągające)	CO_2
2305	O=C=O (rozciągające)	CO_2
1765-1770	C=O (rozciągające)	R-C=O
1685-1740	C=O (rozciągające) i C=C (rozciągające)	R-C=O, C_xH_y
1100	C-O-C (rozciągające) i C-H (deformacyjne)	C_xH_y , R-O-R, R-OH
1050	C-O (rozciągające) i C-H (zginające)	C_xH_y , R-OH
670	O=C=O (nożycowe)	CO_2

B. Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzystaniem biopolioli przygotowanych z odpadowej gliceryny i zbadanie wpływu kompozycji na ich strukturę, właściwości mechaniczne, termiczne oraz palność

8. Wykorzystane substraty oraz metodyka badawcza

8.1. Surowce wykorzystane do syntezy biopolioli

Do przygotowania sztywnych pianek PUR-PIR wykorzystano biopoliol, którego syntezę i właściwości dokładniej opisano w sekcji A. *Dwuetapowa synteza biopolioli z wykorzystaniem gliceryny odpadowej* i który w dalszej części pracy nazwano CG oraz komercyjnie dostępne poliiole petrochemiczne z firmy BASF: Lupranol 3422 (wielofunkcyjny poliester oparty na sorbitolu) i Lupranol 3300 (trzyfunkcyjny poliester oparty na glicerynie). Właściwości wykorzystanych polioli przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Właściwości polioli stosowanych do otrzymania pianek PUR-PIR

Poliol	CG	Lupranol 3300	Lupranol 3422
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	460 ^a	400 ^b	490 ^b
Lepkość, mPa s	1298 ^a	373 ^b	22750 ^b
Gęstość, g/cm ³	1,18 ^a	1,05 ^b	1,09 ^b
Zawartość wody, %	0,207 ^a	0,368 ^a	0,301 ^a
Producent	Produkcja własna	BASF	BASF

^awartości wyznaczone eksperymentalnie

^bwartości podane przez producenta

Jako składnik izocyjanianowy wykorzystano polimeryczny metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian (pMDI) o zawartości wolnych grup NCO wynoszącej 31,5%, z firmy BASF. Średnia funkcyjność zastosowanego pMDI to 2,8.

W roli katalizatorów zastosowano octan potasu (PC CAT[®] TKA30 – nazwa handlowa) oraz czwartorzędową aminę (PC CAT[®] NP-10 – nazwa handlowa) z firmy Performance Chemicals. Stosowano Nix Silicone L-6915 z firmy Momentive Performance Materials Inc. jako środek powierzchniowo czynny (SPC). W roli poroforów stosowano wodę destylowaną oraz mieszaninę ciekłych węglowodorów (Solkane[®] 365/227 – nazwa handlowa). Ponadto, w celu zmniejszenia palności, pianki modyfikowano poprzez wprowadzenie fosforanu trichloropropylu (TCPP) wyprodukowanego przez LANXESS Deutschland GmbH (Levagard PP – nazwa handlowa).

8.2. Synteza sztywnych pianek PUR-PIR

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjnurowe otrzymywane były metodą jednostopniową, dwukomponentową. Indeks izocyjanianowy, stanowiący pomnożony przez 100 stosunek molowy ilości użytego izocyjanianu do ilości stechiometrycznej, wynosił 200 lub 250. Wartości te dobrano na podstawie danych literaturowych oraz wartości używanych w praktyce przemysłowej [427, 428]. Wysokie wartości indeksu izocyjanianowego są stosowane podczas syntezy sztywnych pianek PUR-PIR w celu wytworzenia w strukturze odpowiedniej ilości pierścieni izocyjanurowych odpowiedzialnych za zwiększoną stabilność termiczną i obniżoną palność w porównaniu do konwencjonalnych pianek PUR.

Komponent A stanowiła mieszanina polioliowa zawierająca biopoliol i poliole petrochemiczne w odpowiednio dobranym stosunku wagowym, katalizatory, porofory, środek powierzchniowo czynny oraz związek zmniejszający palność. Komponent B stanowił izocyjanian. Oba komponenty mieszano w polipropylenowym pojemniku przy użyciu mieszadła mechanicznego, a następnie wlewano do otwartej, metalowej formy lub pozostawiano do swobodnego wzrostu. Otrzymane pianki były wygrzewane w temperaturze 60 °C przez 24 godziny, a następnie, przed zbadaniem ich właściwości, kondycjonowane przez co najmniej 24 godziny w temperaturze pokojowej.

W Tabeli 12 przedstawiono formułacje badanych pianek PUR-PIR.

Tabela 12. Formułacje badanych pianek PUR-PIR

Substraty, cz. wag.	Symbol pianki									
	200/0	200/17,5	200/35	200/52,5	200/70	250/0	250/17,5	250/35	250/52,5	250/70
Lupranol 3422	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Lupranol 3300	70,0	52,5	35,0	17,5	-	70,0	52,5	35,0	17,5	-
CG	-	17,5	35,0	52,5	70	-	17,5	35,0	52,5	70
TCPP	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
CAT NP-10	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CAT TKA30	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
L-6915	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Solkane	38,0	32,0	25,0	22,0	19,0	52,0	42,0	38,0	32,0	24,0
Woda	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
pMDI	228,0	232,2	236,3	240,4	244,5	285,2	292,1	295,5	298,9	305,7
Indeks izocyjanianowy			200					250		
Zawartość biopoliolu w piance, % mas.	0	4,4	8,9	13,4	17,8	0	3,8	7,5	11,4	15,2

8.3. Metodyka badań

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

W celu ustalenia budowy chemicznej pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych próbki zbadano za pomocą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni, używając spektrometru Nicolet 8700 firmy Thermo Electron Corporation. Badanie wykonano przy rozdzielczości 4 cm^{-1} w zakresie liczby falowej $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Gęstość pozorna

Gęstość pozorną pianek wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 845, jako iloraz masy i objętości próbki. Masę próbek wyznaczono za pomocą elektronicznej wagi analitycznej z dokładnością do $0,1\text{ mg}$, a objętość wyliczono po zwymiarowaniu prostopadłościennych próbek przy użyciu suwmiarki o dokładności $0,1\text{ mm}$.

Zawartość frakcji zolu

Zawartość frakcji zolu wyznaczono poprzez ekstrakcję ksylenem. Próbki o masie około $0,2\text{ g}$ przetrzymywano w ksylenie na czas 72 h w temperaturze pokojowej. Zawartość frakcji zolu (X) wyznaczono z następującej zależności (5):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5)$$

gdzie: m_1 oznacza masę próbki przed ekstrakcją, a m_2 masę suchej próbki po badaniu.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikrostrukturę pianek określono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem mikroskopu Tescan TS 5136 MM. Próbki o wymiarach $10 \times 10 \times 2\text{ mm}$ przygotowywano przez napylenie warstwą złota (prąd 25 mA , czas napylenia 2 min). Otrzymane zdjęcia mikroskopowe analizowano za pomocą oprogramowania komputerowego ImageJ.

Zawartość komórek zamkniętych

Zawartość komórek zamkniętych sztywnych pianek PUR-PIR określono zgodnie z normą ISO 4590:2003.

Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek PUR-PIR określono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell 1000 N , na podstawie normy EN ISO 844:2007. Szybkość ściskania cylindrycznych próbek o wymiarach $20 \times 20\text{ mm}$ (wysokość i średnica) wynosiła 10 \%/min . Naprężenie badano do 15% deformacji próbki.

Współczynnik przewodności cieplnej

Badanie przewodnictwa cieplnego pianek wykonano przy użyciu aparatu Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200. Badanie przeprowadzono w średniej temperaturze 10 °C.

Analiza termograwimetryczna

Analizę termogravimetryczną wykonano przy użyciu aparatu Netzsch TG 209 F3 "Tarsus". Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 100-600 °C przy szybkości ogrzewania 20 °C/min, masy próbek wynosiły około 5 mg. Próbki były umieszczone w tyglach z Al₂O₃. Pomiarzy zostały przeprowadzone w atmosferze azotu.

Analiza dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA)

Analizę dynamicznych właściwości mechanicznych sztywnych pianek PUR-PIR przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu DMA Q800 firmy TA Instruments. Próbki analizowano w trybie ściskania przy częstotliwości 1 Hz. Zakres odkształceń wynosił 15 µm, zakres temperatur 25-270 °C, a szybkość ogrzewania 4 °C/min. Badano cylindryczne próbki o wymiarach 8 x 12 mm (wysokość i średnica).

Palność

W celu zbadania palności otrzymanych materiałów analizowano je za pomocą kalorymetru stożkowego FTT Dual Cone Calorimeter. Czas badania wynosił 300 s, stosowano strumień cieplny o wielkości 35 kW/m². Pomiarzy przeprowadzono zgodnie z normą ISO 5660-1.

9. Omówienie wyników badań

9.1. Właściwości sztywnych pianek PUR-PIR

W Tabeli 13 przedstawiono właściwości przygotowanych pianek PUR-PIR. Przygotowane pianki charakteryzują się zbliżoną gęstością pozorną. Receptury sztywnych pianek zostały specjalnie zmodyfikowane (różna ilość poroforu Solkane 365/227) w celu zapewnienia w miarę możliwości jednakowej gęstości pozornej. Zwiększenie zawartości biopoliolu CG spowodowało zmniejszenie ilości poroforu fizycznego koniecznej to zapewnienia tego samego poziomu ekspansji objętościowej podczas spieniania nawet o ponad 50%, co stanowi bardzo dużą zaletę z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia.

Tabela 13. Właściwości przygotowanych pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m ³	Średnica porów, μm	Współczynnik proporcji	Okrągłość	Zawartość frakcji zolu, % mas.
200/0	47.3 ± 1.6	372 ± 27	1.72 ± 0.22	0.58 ± 0.08	6,9 ± 0,1
200/17,5	47.3 ± 1.4	298 ± 35	1.76 ± 0.31	0.57 ± 0.10	5,9 ± 0,9
200/35	47.1 ± 0.9	283 ± 24	1.83 ± 0.18	0.55 ± 0.06	4,6 ± 0,6
200/52,5	46.5 ± 1.4	275 ± 21	2.01 ± 0.37	0.50 ± 0.11	3,4 ± 0,5
200/70	46.5 ± 1.6	276 ± 35	2.19 ± 0.32	0.46 ± 0.07	2,9 ± 0,1
250/0	44,9 ± 0,3	420 ± 31	1,63 ± 0,34	0,64 ± 0,13	6,2 ± 0,9
250/17,5	43,6 ± 1,2	289 ± 29	1,52 ± 0,43	0,70 ± 0,15	5,2 ± 1,1
250/35	46,6 ± 2,6	275 ± 36	1,67 ± 0,46	0,64 ± 0,15	4,2 ± 0,8
250/52,5	47,0 ± 1,1	262 ± 24	1,71 ± 0,30	0,61 ± 0,11	3,0 ± 0,0
250/70	47,5 ± 1,1	267 ± 33	1,73 ± 0,57	0,62 ± 0,15	2,6 ± 0,2

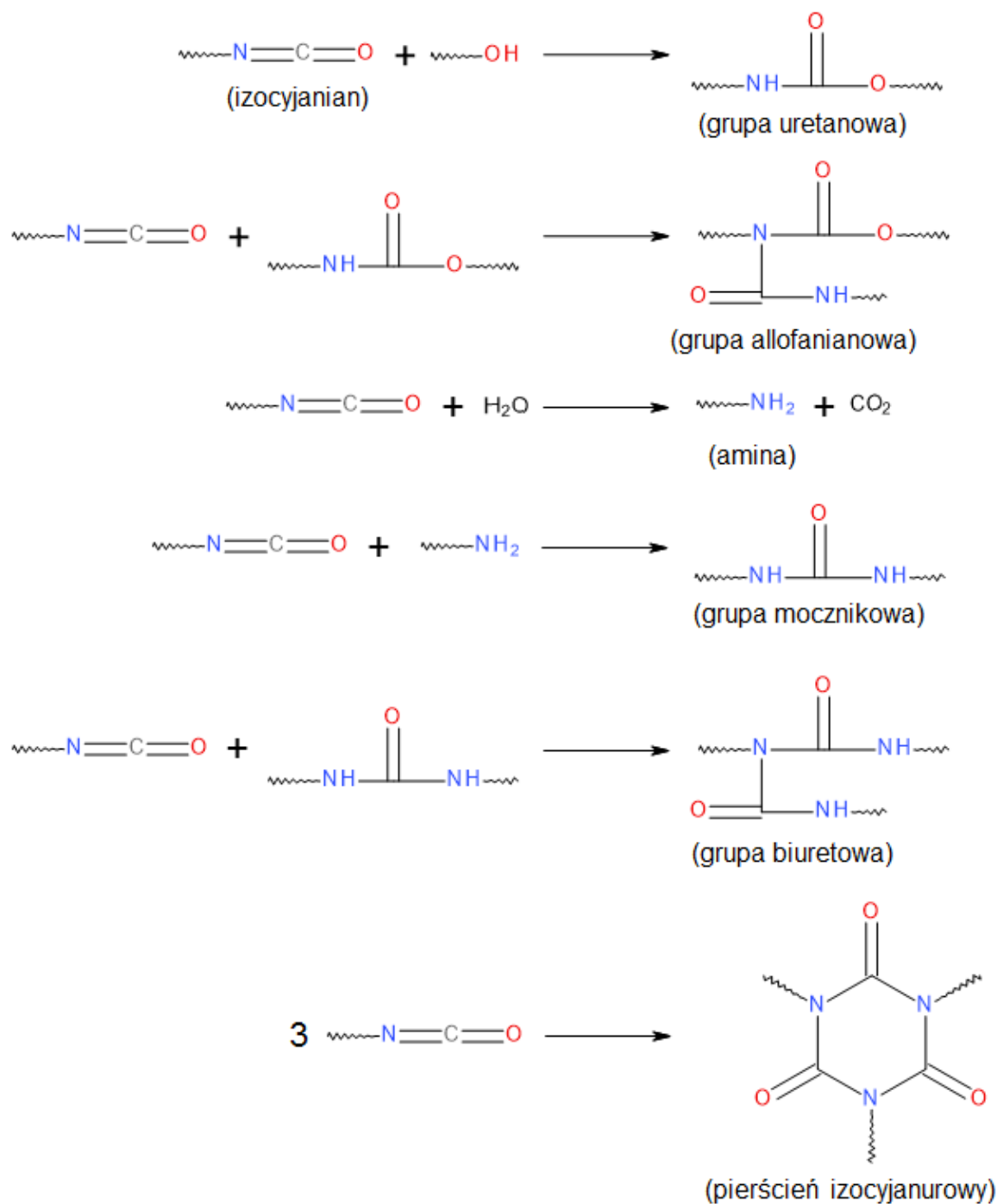
W Tabeli 13 zaprezentowano również zawartość frakcji zolu sztywnych pianek PUR-PIR. Wzrastająca zawartość biopoliolu CG spowodowała zmniejszenie zawartości frakcji zolu, co wskazuje na zmniejszenie ilości materii nieusieciowanej w piance oraz może sugerować większą gęstość usieciowania materiału. Ponadto, obserwowano zmniejszenie zawartości frakcji zolu wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, co potwierdza wyniki zaprezentowane w innych pracach [429].

Poza główną reakcją prowadzącą do powstawania grup uretanowych, izocyjaniany podczas wytwarzania pianki PUR-PIR biorą udział także w innych reakcjach, które mogą przyczynić się do wzrostu całkowitej gęstości usieciowania materiału. Na Rys. 35 przedstawiono schematy tych reakcji. Zwiększenie indeksu izocyjanianowego prowadzi oczywiście do zintensyfikowania tych procesów oraz generacji większej ilości grup allofanianowych, biuretowych i pierścieni izocyjanurowych.

W Tabeli 13 przedstawiono parametry opisujące strukturę komórkową analizowanych materiałów. Wszystkie parametry wyznaczono ze zdjęć mikroskopowych przedstawionych na zdjęciach z Tabeli 14 za pomocą oprogramowania komputerowego ImageJ.

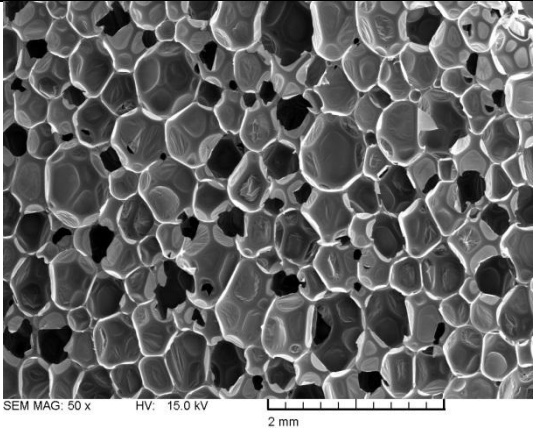
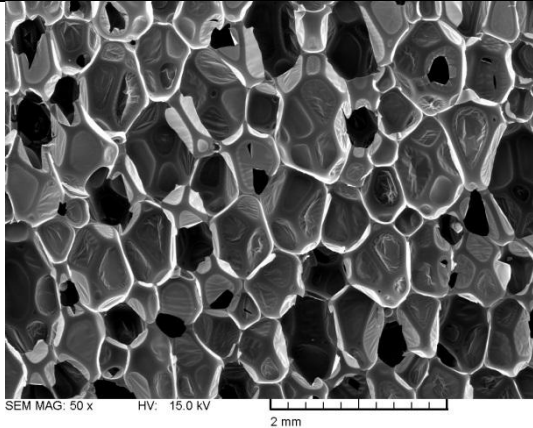
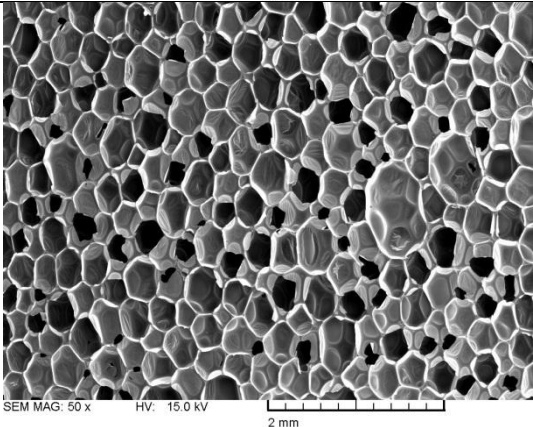
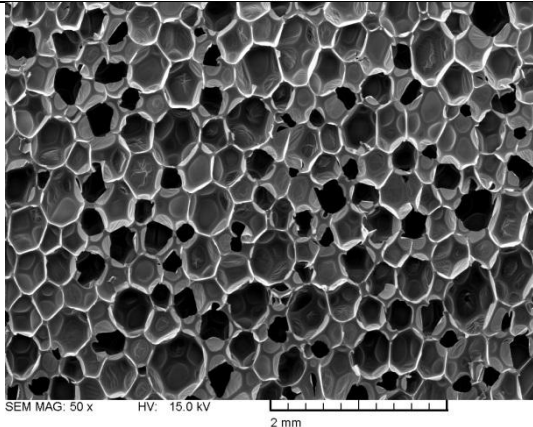
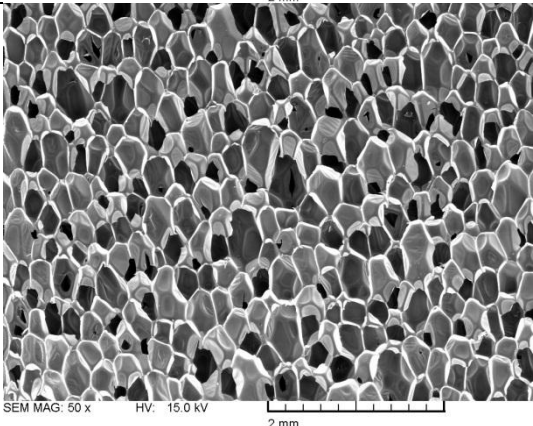
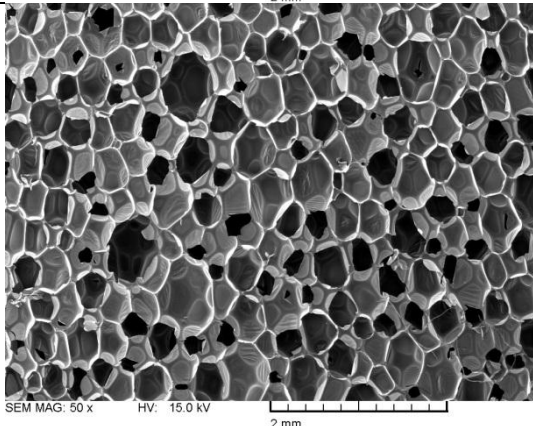
W przypadku obu analizowanych indeksów izocyjanianowych, wprowadzenie do 52,5% mas. biopoliolu CG do pianek spowodowało znaczące zmniejszenie średnicy porów, co zaobserwować można na zdjęciach przedstawionych w Tabeli 14. Dalsze zwiększanie ilości polioliu CG nie spowodowało większych zmian w strukturze komórkowej. Ponadto, zwiększenie indeksu izocyjanianowego spowodowało nieznaczne zmniejszenie średnicy porów, co spowodowane mogło być większą intensywnością wyżej wymienionych reakcji

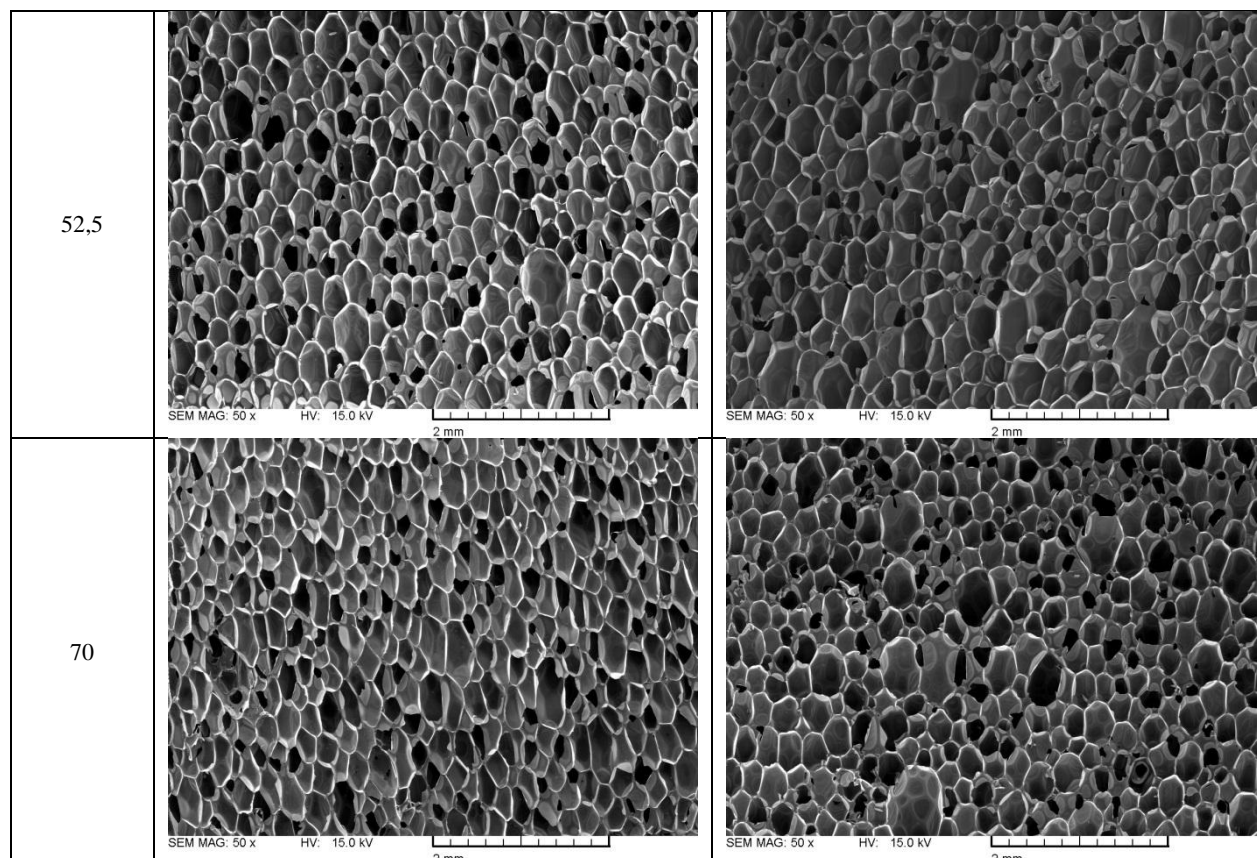
prowadzących do usztywnienia ścian komórkowych, które zahamowało wzrost komórek [430].



Rys. 35. Schematy reakcji zachodzących z udziałem izocyjanianów podczas otrzymywania pianek PUR-PIR.

Tabela 14. Zdjęcia SEM struktury sztywnych pianek PUR-PIR

Zawartość biopoliolu w mieszaninie polioliowej, % mas.	Indeks izocyjanianowy	
	200	250
0		
17,5		
35		



W celu wyznaczenia parametrów kształtu (współczynnika proporcji (WP) i okrągłości (O)) porów, zastosowany program komputerowy odpowiednio dopasował elipsy do komórek pianki. Parametry wyznaczono w oparciu o odpowiednie równania matematyczne (6 i 7):

$$WP = \frac{L_l}{L_s} \quad (6)$$

$$O = 4 \cdot \frac{A}{\pi \cdot L_l^2} \quad (7)$$

gdzie: L_l oraz L_s oznaczają długości dłuższej i krótszej osi elipsy, a A oznacza pole powierzchni elipsy.

Dla idealnie okrągłych porów, wartości WP i O są równe 1. Dla obu badanych indeksów izocyjanianowych, częściowe zastąpienie polioliu petrochemicznego biopoliolem spowodowało pewne zmiany w kształcie komórek. Zaobserwowano wydłużenie komórek w kierunku wzrostu pianki, co spowodowane było szybszym odparowaniem poroforu fizycznego podczas reakcji. Słabszy efekt odnotowano w przypadku wyższego indeksu izocyjanianowego, co spowodowane jest wspomnianym powyżej usztywnieniem ścian komórkowych. Podobny efekt obserwowali Zieleniewska i inni [431], w przypadku stosowania biopolioliu opartego na oleju rzepakowym.

Jak wspomniano powyżej, jednym z głównych zastosowań sztywnych pianek PUR-PIR jest produkcja materiałów termoizolacyjnych. Tak więc bardzo istotnym parametrem, często determinującym zastosowanie pianek jest ich współczynnik przewodności cieplnej (λ), który jest ściśle związany ze strukturą komórkową materiału. Współczynnik λ pianki PUR-PIR składa się z następujących elementów: λ_{gaz} , $\lambda_{\text{PU-PIR}}$, $\lambda_{\text{radiacji}}$ and $\lambda_{\text{konwekcji}}$ [432]. Można więc zauważyć, że gęstość pozorna materiału ma bardzo duży wpływ na zdolność materiału do przewodzenia ciepła, jako, że zależy od niej udział składowych opisujących przewodzenie ciepła przez poliuretan, jak i przez zawarty w porach gaz. Mniejsza gęstość pozorna w oczywisty sposób zwiększa wpływ λ_{gaz} na całkowitą wartość λ materiału. W Tabeli 15 przedstawiono wartości współczynnika przewodzenia ciepła składowych sztywnych pianek PUR-PIR. Gazy wypełniające komórki pianki mają zdecydowanie niższą wartość λ niż poliuretan, więc obniżenie gęstości pozornej pianki będzie skutkowało poprawą właściwości termoizolacyjnych.

Tabela 15. Wartości współczynników przewodności cieplnej składników pianek PUR-PIR [433]

Komponent	Współczynnik przewodności cieplnej, mW/(m·K)
Niespioniony PU-PIR	220,0
Solkane 365/227	10,6
Ditlenek węgla	15,3
Powietrze	24,9

Poza zawartością komórek w piance, również ich parametry mają duże znaczenie dla przewodnictwa cieplnego pianek PUR-PIR. Wg Kurańskiej i innych [434], wzrost pola przekroju komórek o 5% spowodował zwiększenie współczynnika λ o 5%, przy tej samej zawartości komórek zamkniętych. Randall i Lee [433] odnotowali 50-procentowy wzrost współczynnika przewodności cieplnej w przypadku zwiększenia średnicy porów z 0,25 do 0,60 mm. Tak silny wpływ rozmiaru porów na współczynnik λ związany jest z jedną z jego składowych - $\lambda_{\text{radiacji}}$, która może być wyrażona matematycznie za pomocą następujących równań [435] (8 i 9):

$$\lambda_{\text{radiacji}} = \frac{16\sigma T^3}{3K} \quad (8)$$

gdzie:

$$K = 4.1 \cdot \frac{\sqrt{f_s \frac{\rho_f}{\rho_p}}}{d} \quad (9)$$

gdzie: σ to stała Stefana-Boltzmana wynosząca $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$; T to temperatura; K to współczynnik Rosselanda; f_s to zawartość stałego polimeru w danej objętości; ρ_f oraz ρ_p to wartości gęstości pianki oraz niespionionego polimeru; d to średnica komórki.

Na podstawie zaprezentowanych równań można stwierdzić, że wzrost średnicy komórek w piance jest jednoznaczny ze wzrostem $\lambda_{\text{radiacji}}$, a więc jednocześnie ze wzrostem całkowitego współczynnika przewodności cieplnej materiału.

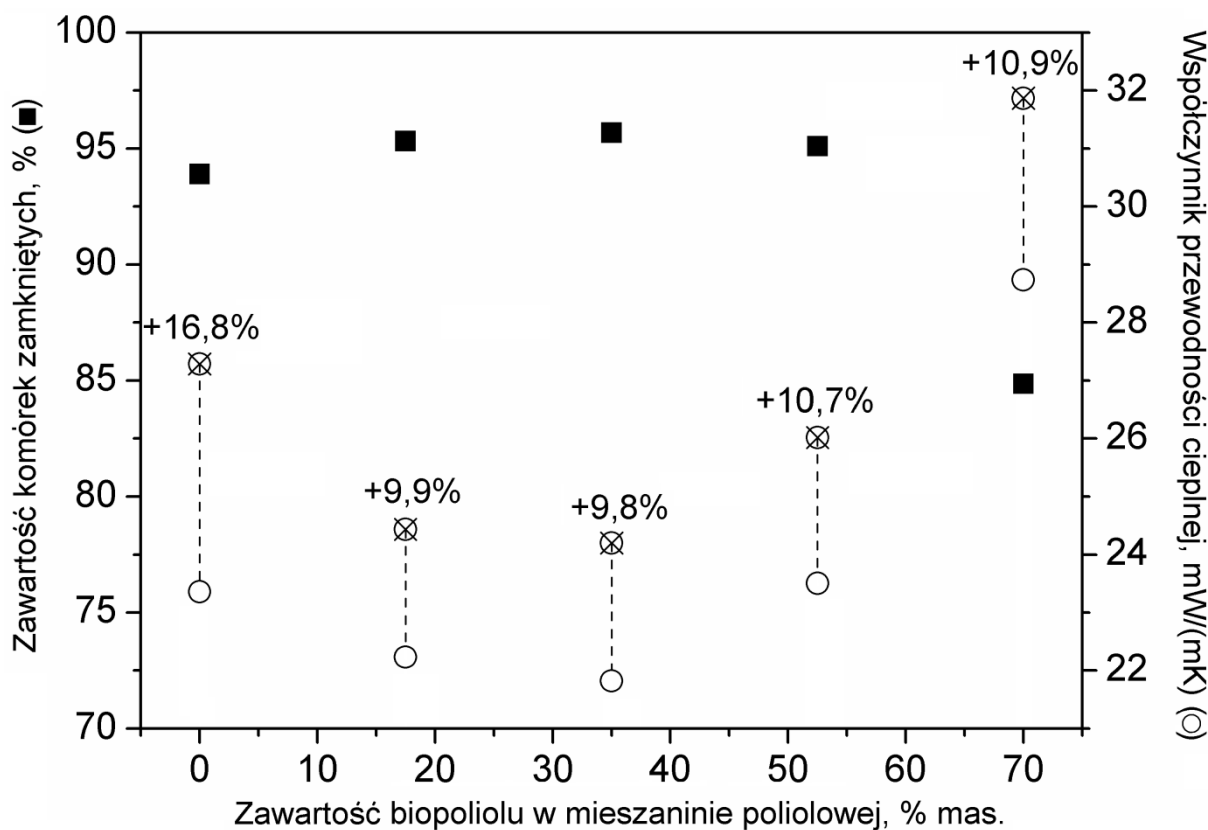
Innym mechanizmem transportu ciepła jest konwekcja. Jest ona związana z przemieszczaniem się substancji w stanie ciekłym lub gazowym pod wpływem gradientu temperatur w danej objętości. Konwekcja może być opisana następującym równaniem (10):

$$q = hA\Delta T \quad (10)$$

gdzie: q oznacza ilość ciepła przetransportowanego w jednostce czasu, h to współczynnik przenikania ciepła, A to powierzchnia transportu ciepła, a ΔT to różnica temperatur powodująca konwekcyjny transport ciepła.

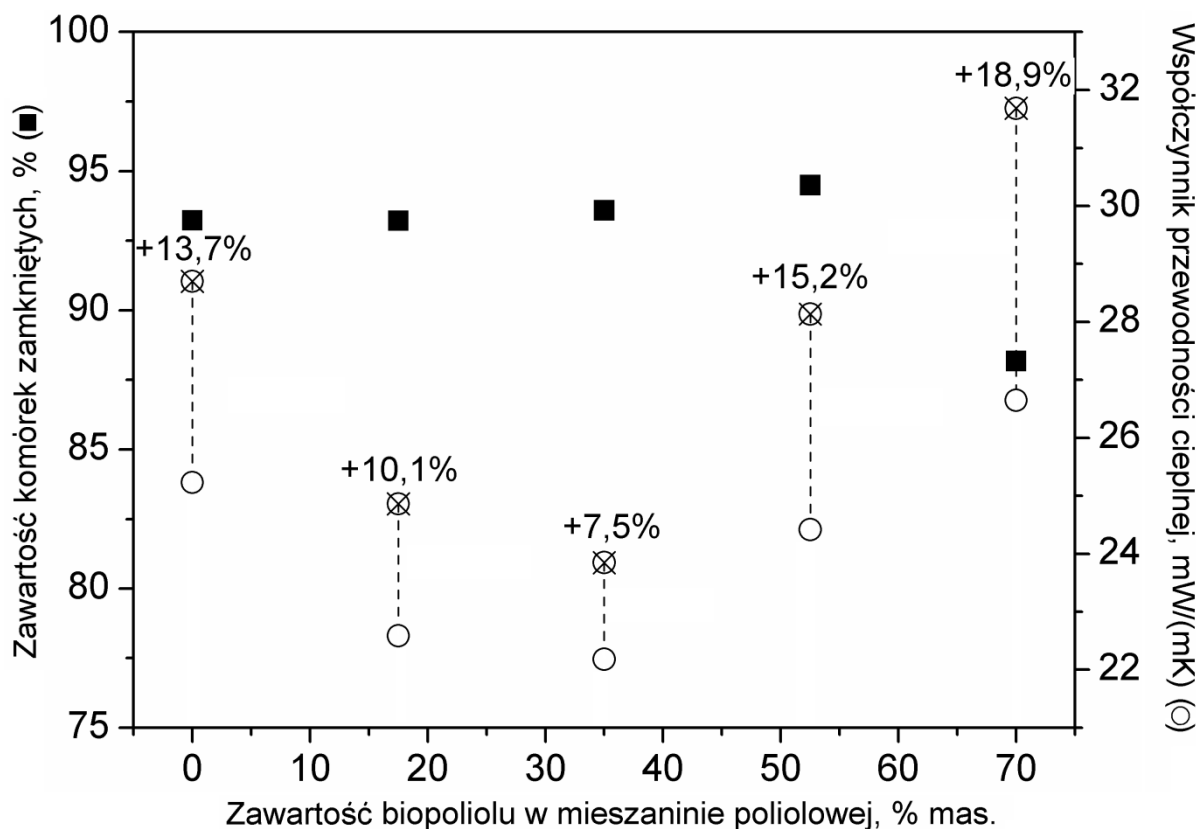
Konwekcyjny transport ciepła związany jest ściśle z powierzchnią transportu ciepła. Tak więc, bardzo kolejnym istotnym parametrem jest zawartość komórek zamkniętych w piance. Jej wzrost znacząco ogranicza konwekcyjny ruch ciepła, a ponadto utrudnia wymianę gazową pomiędzy lotnymi węglowodorami stosowanymi do spieniania pianek oraz powietrzem otaczającym materiał, posiadającym wyższą wartość λ . W przypadku bardzo wysokich wartości zawartości komórek zamkniętych wpływ $\lambda_{\text{konwekcji}}$ na całkowitą wartość λ jest pomijany [436].

Na Rys. 36 i 37 przedstawiono wpływ indeksu izocyjanianowego oraz zawartości biopoliolu CG na zawartość komórek zamkniętych i współczynnik przewodzenia ciepła sztywnych pianek PUR-PIR. Dla obu analizowanych wartości indeksu izocyjanianowego, wzrost zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej do 52,5% mas. spowodował zwiększenie lub utrzymanie zawartości komórek zamkniętych na tym samym poziomie. Dalszy dodatek biopoliolu spowodował zaburzenia struktury komórkowej i spadek zawartości komórek zamkniętych, odpowiednio z 95,1% do 84,9% oraz z 94,5% do 88,2%, dla wartości indeksu izocyjanianowego wynoszącej 200 i 250. Podobne rezultaty związane z wykorzystaniem biopoliolu otrzymanego z gliceryny odpadowej obserwowano w innych pracach [396].



Rys. 36. Wpływ zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej na zawartość komórek zamkniętych i współczynnik przewodności cieplnej pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 200.

Zmiany w zawartości komórek zamkniętych oraz w średnicy porów, spowodowane wprowadzeniem biopoliolu CG do formułacji pianek PUR-PIR spowodowały zauważalne zmiany we właściwościach termoizolacyjnych badanych materiałów. Wprowadzenie do 35% mas. biopoliolu spowodowało zmniejszenie wartości współczynnika λ z 23,4 mW/(m·K) do 21,8 mW/(m·K) oraz z 25,2 mW/(m·K) 22,2 mW/(m·K), odpowiednio dla wartości indeksu izocyjanianowego wynoszących 200 i 250. W wyniku całkowitego zastąpienia petrochemicznego polioliu Lupranol 3300 zaobserwowano znaczący wzrost współczynnika przewodności cieplnej w porównaniu do niższych zawartości polioliu CG. Związane było to z omawianym wcześniej zwiększeniem zawartości komórek otwartych, co spowodowało, że udział powietrza w mieszaninie gazowej wypełniającej pory pianki był wyższy niż w przypadku mniejszych zawartości biopoliolu, a jak wspomniano powyżej (Tabela 15), współczynnik λ powietrza jest niemal 2,5 razy większy niż użytego poroforu (Solkan 365/227).



Rys. 37. Wpływ zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej na zawartość komórek zamkniętych i współczynnik przewodności cieplnej pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 250.

Bardzo istotna z aplikacyjnego punktu widzenia jest również stabilność parametrów termoizolacyjnych pianek PUR-PIR w warunkach przechowywania. W trakcie przechowywania w piankach zachodzą zmiany związane są z dążeniem gazów do osiągnięcia równowagi wewnątrz porów i poza pianką. Zastosowane środki spieniające dyfundują z porów do atmosfery, podczas gdy w porach zastępuje je powietrze. Różnice w wartości współczynnika λ wymienianych gazów powodują podwyższenie współczynnika λ pianek PUR-PIR. Zgodnie z prawem Grahama, transport gazów przez materiał porowaty jest ściśle związany z ich masą cząsteczkową zgodnie z równaniem (11):

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (11)$$

gdzie: v oznacza prędkość transport gazu; M to masa cząsteczkowa, a indeksy 1 oraz 2 oznaczają dwa gazy porównywane w równaniu.

Zgodnie z równaniem (11), transport pary wodnej, azotu i tlenu przez materiał porowaty zachodzi odpowiednio 2,89, 2,31 oraz 2,17 razy szybciej niż użytego środka spieniającego. Wartości współczynnika przewodności cieplnej tych gazów wynoszą odpowiednio około 18, 24 i 24 mW/(m·K). Oznacza to, że wnikanie gazów obecnych

w atmosferze ma silniejszy efekt starzeniowy niż dyfuzja poroforu poza piankę. Niemniej jednak powyższe przypuszczenia oparte na prawie Grahama są prawdziwe tylko dla materiałów porowatych, a nie należy zapominać, że badane pianki PUR-PIR mają wysoką zawartość komórek zamkniętych, która przekracza 90% (poza próbkami 200/70 oraz 250/70). W efekcie, bardziej odpowiednie do opisu dyfuzji gazów podczas starzenia termicznego jest prawo Ficka [437], opisywane następującym równaniem (12):

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (12)$$

gdzie: ϕ oznacza stężenie; t oznacza czas, a D to współczynnik dyfuzji.

Według pracy Singha i innych [437] wartość współczynnika dyfuzji cyklopentanu, popularnego poroforu używanego do produkcji pianek PUR-PIR, przez sztywną piankę PUR-PIR, jest w temperaturze pokojowej ponad 30 razy niższa niż wartość dla powietrza (w zależności od wilgotności). W przypadku temperatury wynoszącej 70 °C, współczynnik dyfuzji powietrza przez piankę jest już ponad 160 razy większy. Wartość współczynnika dyfuzji 1,1,1,3,3-pentafluorobutanu, stanowiącego 93% mas. użytego środka spieniającego Solkane 365/227 jest w przypadku pianek poliuretanowych zbliżona do wartości dla cyklopentanu [438], co potwierdza przypuszczenia bazujące na Prawie Grahama, że transport gazów atmosferycznych ma bardziej znaczący wpływ na starzenie termiczne niż dyfuzja poroforu poza piankę.

Murphy [439] analizował starzenie termiczne sztywnych pianek PUR-PIR w zależności od warunków przechowywania. Pianki przechowywano w temperaturze pokojowej w eksykatorze, w temperaturze pokojowej przy wilgotności względnej 50%, w temperaturze pokojowej pod wodą oraz w 70 °C przy wilgotności względnej 95%. Współczynnik przewodnictwa cieplnego dla wymienionych warunków przechowywania wzrósł odpowiednio o 6, 8, 93 i 15% po 7 dniach oraz o 6, 11, 213 i 22% po 14 dniach. Przedstawione wyniki wskazują jednoznacznie, że wilgotność powietrza otaczającego piankę ma bardzo duży wpływ na starzenie termiczne materiału.

Na Rys. 36 i 37 przedstawiono wartości współczynników przewodzenia ciepła analizowanych pianek po 1 i 8 dniach od ich otrzymywania. Znaczący wzrost współczynnika λ obserwowano dla wszystkich próbek, niemniej jednak proces starzenia zachodził najwolniej dla pianek zawierających 17,5 oraz 35% mas. biopoliolu w mieszaninie polioliowej. Pogorszenie właściwości termoizolacyjnych związane było z warunkami przechowywania pianek, zwłaszcza z wilgotnością względną wynoszącą około 80%. W świetle przedstawionych powyżej badań, można stwierdzić, że stabilność właściwości

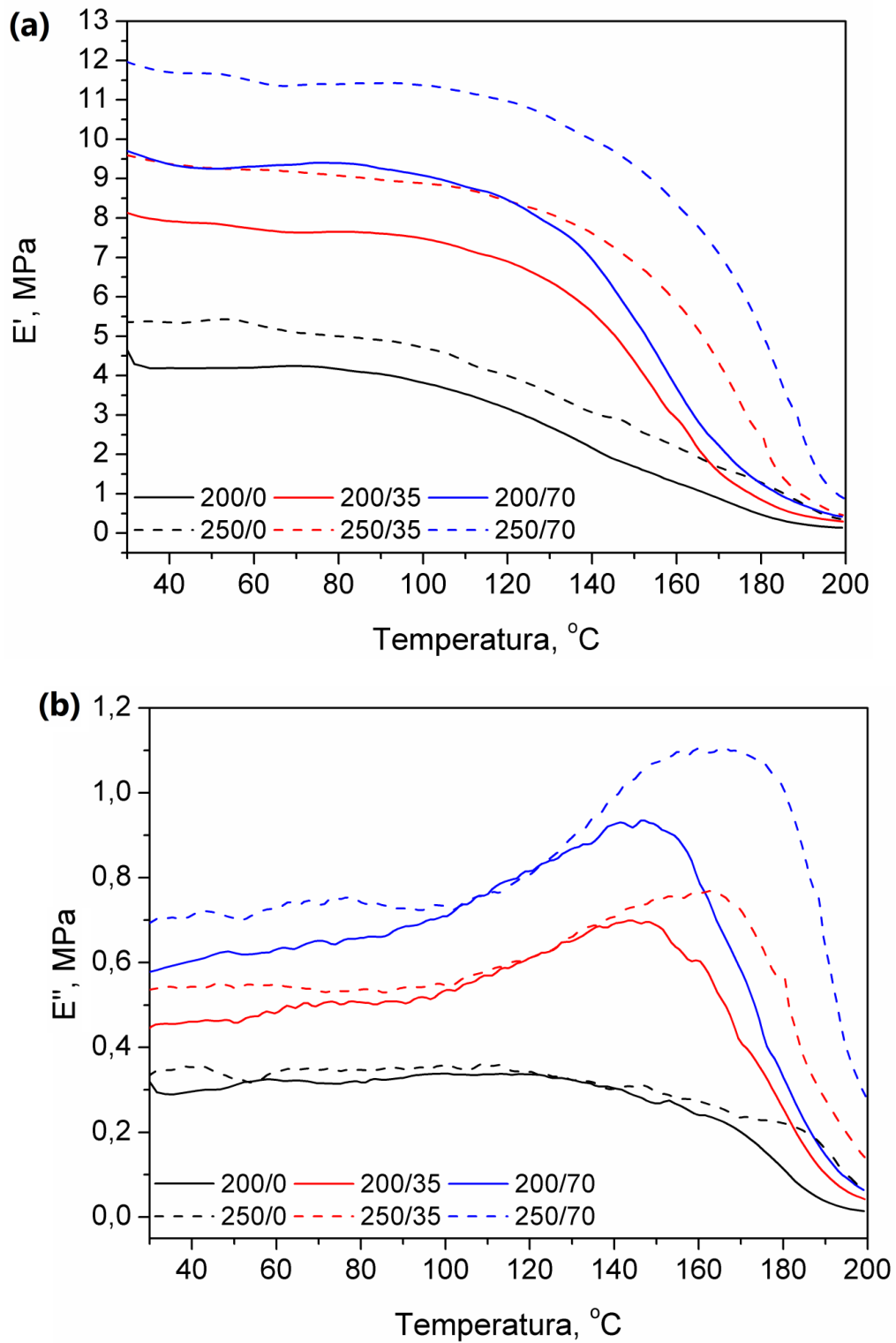
termoizolacyjnych badanych materiałów mogłaby być znacząco poprawiona poprzez dostosowanie warunków przechowywania, np. obniżenie temperatury otoczenia i wilgotności względnej. Bardziej szczegółowa analiza wpływu przechowywania sztywnych pianek PUR-PIR otrzymanych z wykorzystaniem biopoliolu CG na ich właściwości termoizolacyjne będzie przedmiotem dalszych badań.

Tabela 16. Wartości wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	Wytrzymałość na ściskanie, kPa		Moduł sprężystości, MPa	
	Równoległe do kierunku wzrostu pianki	Prostopadłe do kierunku wzrostu pianki	Równoległe do kierunku wzrostu pianki	Prostopadłe do kierunku wzrostu pianki
200/0	210 ± 7	170 ± 2	3,3 ± 0,11	2,32 ± 0,03
200/17,5	261 ± 2	201 ± 1	4,82 ± 0,11	2,84 ± 0,15
200/35	294 ± 9	218 ± 8	5,29 ± 0,22	3,14 ± 0,19
200/52,5	389 ± 17	256 ± 25	7,17 ± 0,25	3,83 ± 0,09
200/70	416 ± 27	319 ± 8	8,60 ± 0,44	5,34 ± 0,25
250/0	191 ± 7	167 ± 3	3,35 ± 0,21	2,84 ± 0,06
250/17,5	243 ± 2	190 ± 12	5,52 ± 0,20	3,08 ± 0,11
250/35	258 ± 10	203 ± 6	6,29 ± 0,32	3,83 ± 0,17
250/52,5	337 ± 5	245 ± 14	7,74 ± 0,13	5,01 ± 0,33
250/70	408 ± 11	312 ± 5	8,28 ± 0,25	6,02 ± 0,07

Właściwości mechaniczne pianek poliuretanowych są ściśle powiązane z ich gęstością pozorną. Podczas ściskania, sztywność materiału wzrasta na skutek wyboczenia się ścian komórkowych, powodującego zmianę rozkładu sił w piance. Wyższa gęstość pozorna przekłada się na większe upakowanie struktury, co dodatkowo zwiększa sztywność materiału [440]. W Tabeli 16 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie i modułu badanych pianek PUR-PIR. Wprowadzenie biopoliolu do materiału spowodowało znaczący wzrost wytrzymałości pianek, co związane było ze zmniejszoną ilością materii nieusieciowanej w piance, co potwierdzają wartości zawartości frakcji zolu. Zwiększenie indeksu izocyjanianowego z 200 do 250 spowodowało nieznaczne zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie, co potwierdza wyniki przedstawione w innych pracach [434]. Zaobserwowano również wzrost sztywności badanego materiału na skutek zmian formulacji, co zostało potwierdzone przez analizę DMA. Testy wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono przy nacisku w dwóch kierunkach, równoległe lub prostopadłe do kierunku wzrostu pianki, w celu określenia wpływu struktury komórkowej na właściwości mechaniczne. Dane przedstawione w Tabeli 16 pokazują, że anizotropia struktury pianki przekłada się na zróżnicowanie wytrzymałości pianek, co potwierdza wyniki zaprezentowane w innych pracach [441].

Ponadto, większą anizotropię w wartościach wytrzymałości na ściskanie obserwowano w przypadku indeksu izocyjanianowego wynoszącego 200, co koreluje z anizotropią struktury komórkowej.



Rys. 38. Wpływ zawartości biopoliolu oraz indeksu izocyjanianowego na (a) moduł zachowawczy i (b) moduł stratności pianek PUR-PIR.

W Tabeli 17 oraz na Rys. 38 przedstawiono wyniki analizy dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów. Zaobserwowano wzrost modułu zachowawczego (E'), a co za tym idzie wzrost sztywności pianek, na skutek wprowadzenia biopoliolu CG oraz zwiększenia indeksu izocyjanianowego, co jest zgodne z wynikami badań wytrzymałości na ściskanie. Jak wspomniano powyżej, związane jest to ze zwiększoną sztywnością struktury komórkowej, która ogranicza mobilność łańcuchów polimerowych [442].

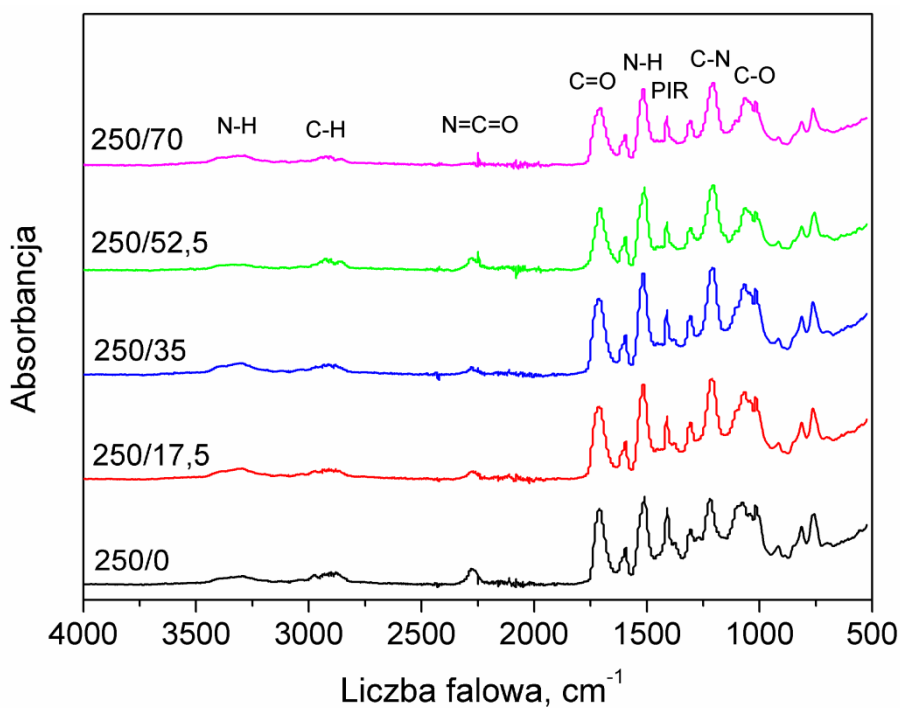
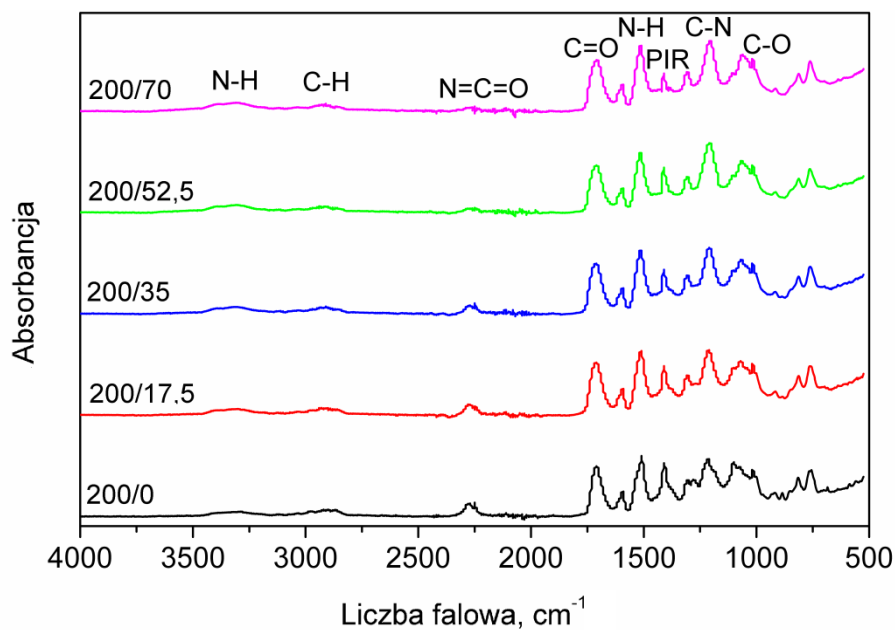
Moduł stratności (E'') jest miarą energii rozpraszanej przez materiał w postaci ciepła, co związane jest z właściwościami lepkiemi materiałów lepkosprężystych. Krzywe opisujące zależność temperaturową E'' przedstawiona na Rys. 18 ma przebieg typowy dla materiałów polimerowych, obserwuje się wzrost wartości E'' wraz z temperaturą i osiągnięcie maksimum w regionie przejścia szklistego. Ponadto, wprowadzenie biopoliolu CG do sztywnych pianek PUR-PIR spowodowało poszerzenie piku E'' , co związane jest z wzrastającą heterogenicznością struktury komórkowej [443, 444].

Tabela 17. Wyniki analizy DMA sztywnych pianek PUR-PIR

Próbka	E' w 30°C, MPa	E'' w 30°C, MPa	$\tan \delta$ w 30°C	T_g , °C
200/0	4,20	0,29	0,07	177,5
200/35	8,02	0,46	0,06	178,2
200/70	9,56	0,59	0,06	178,6
250/0	5,40	0,35	0,07	191,3
250/35	9,50	0,54	0,06	193,9
250/70	11,93	0,70	0,06	196,5

Malejące wartości tangensa kąta stratności ($\tan \delta$) przedstawione w Tabeli 14 potwierdzają wzrost gęstości usieciowania badanych pianek PUR-PIR. Im niższe wartości $\tan \delta$, tym bardziej sprężysty jest materiał, wyższe wartości są typowe dla materiałów zdolnych do nieelastycznych odkształceń i zwiększoną zdolnością do rozpraszania energii na skutek ruchu łańcuchów polimerowych [445].

Dane przedstawione w Tabeli 17 wskazują na wzrost temperatury zeszklenia (T_g) wraz ze zwiększającym się udziałem biopoliolu w mieszaninie polioliowej. Podobne wyniki związane z wprowadzaniem biopoliolu do sztywnych pianek PUR-PIR zaprezentowano również w innych pracach [446]. Autorzy powiązali wzrost T_g ze zmniejszoną giętkością łańcuchów biopoliolu w porównaniu do polioli pochodzenia petrochemicznego, spowodowaną zwiększoną ilością wyżej rzędowych grup hydroksylowych, co zwiększyło gęstość usieciowania materiału.



Rys. 39. Widma FTIR przygotowanych pianek PUR-PIR.

Na Rys. 39 przedstawiono widma FTIR otrzymanych pianek PUR-PIR. Pasma absorpcyjne charakterystyczne dla drgań rozciągających grup N-H (w grupach uretanowych) obserwowano w zakresie $3290-3320\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy pasma powiązane z ich drganiami zginającymi występowały w zakresie $1510-1520\text{ cm}^{-1}$ [447]. Maksima absorpcyjne w zakresie $1705-1715\text{ cm}^{-1}$ przypisano obecności grup C=O oraz ich drganiami rozciągającym. Piki w przedziale $1200-1215\text{ cm}^{-1}$ mogą być powiązane z drganiami rozciągającymi wiązań C-N

obecnych w grupach uretanowych [448]. Wymienione sygnały potwierdzają obecność grup uretanowych w badanych materiałach.

Sygnały w przedziałach liczb falowych 2860-2870 oraz 2960-2975 cm^{-1} powiązane są z symetrycznymi i asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C-H w grupach metylenowych obecnych w łańcuchach polimeru oraz w grupach metylowych obecnych na końcach łańcuchów. Piki o niskiej intensywności obserwowane w zakresie 2260-2280 cm^{-1} świadczą o obecności grup N=C=O, związanej z zastosowanym nadmiarem izocyjanianu w stosunku do składników polioliowych (wysoki indeks izocyjanianowy) [449]. Pasma absorpcyjne w przedziale 1410-1415 cm^{-1} związane są z obecnością pierścieni izocyjanurowych, produktów trimeryzacji grup izocyjanianowych (Rys. 35) [450]. Intensywność tych pasm rośnie wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Sygnały multipletowe w zakresie 1000-1090 cm^{-1} powiązane są z drganiami wiązań δ pomiędzy atomami węgla oraz tlenu (w grupach estrowych i eterowych), związanymi ze strukturą chemiczną zastosowanych polioli [451].

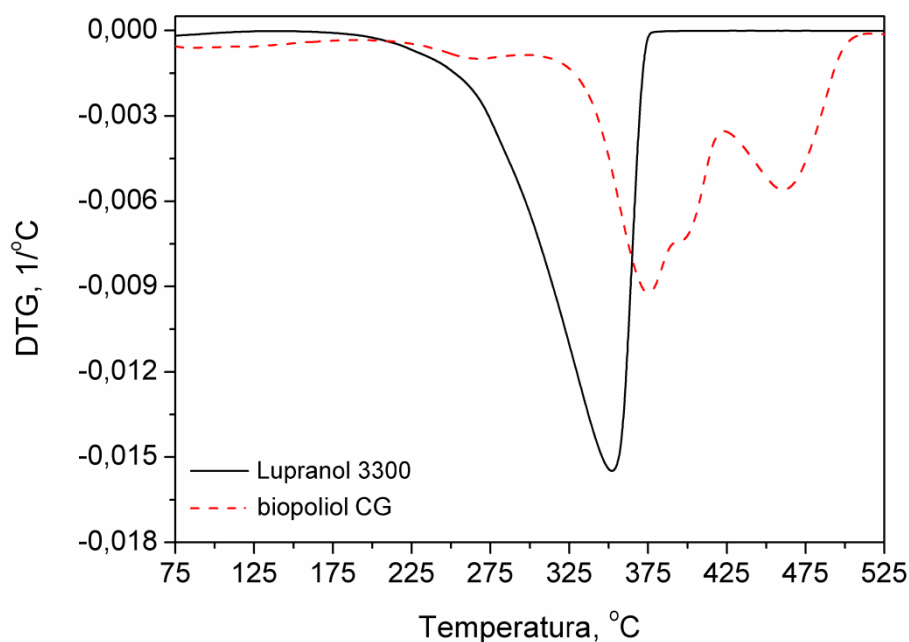
Generalnie zmiany formulacji nie powodują znaczących zmian w strukturze chemicznej badanych pianek PUR-PIR. Obserwuje się jedynie pewne zmiany w strukturze sygnałów multipletowych przypisanych do drgań grup C-H oraz C-O, co związane jest z różnicami w strukturze pomiędzy biopoliiolem CG, a Lupranolem 3300.

Tabela 18. Charakterystyka degradacji termicznej sztywnych pianek PUR-PIR

Próbka	Początkowa temperatura degradacji, °C	Ubytek masy, % mas.		$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C	$T_{\max 3}$, °C	$T_{\max 4}$, °C
		5	10				
		Temperatura, °C					
200/0	200,8	228,1	276,5	223,7	324,0	-	487,5
200/17,5	200,4	227,4	274,3	225,4	324,4	-	475,1
200/35	197,4	232,4	274,8	229,8	324,9	-	478,4
200/52,5	198,5	229,7	268,4	230,1	325,7	413,6	473,4
200/70	198,3	232,4	264,5	236,2	327,2	413,8	471,3
250/0	209,2	233,8	274,2	230,5	325,2	-	479,6
250/17,5	212,7	239,4	282,0	233,8	328,4	-	475,6
250/35	215,3	241,9	280,1	236,1	327,3	-	477,5
250/52,5	214,9	242,6	276,1	241,6	330,1	393,1	468,0
250/70	223,1	254,6	279,2	-	332,9	395,1	473,6

W Tabeli 18 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej badanych pianek PUR-PIR. Zaprezentowano wartości temperatury dla początku degradacji termicznej oraz poszczególnych wartości ubytku masy próbki oraz pozycje temperaturowe pików obecnych na różnicowych krzywych termogravimetrycznych. Ponadto, na Rys. 40 i 41 przedstawiono

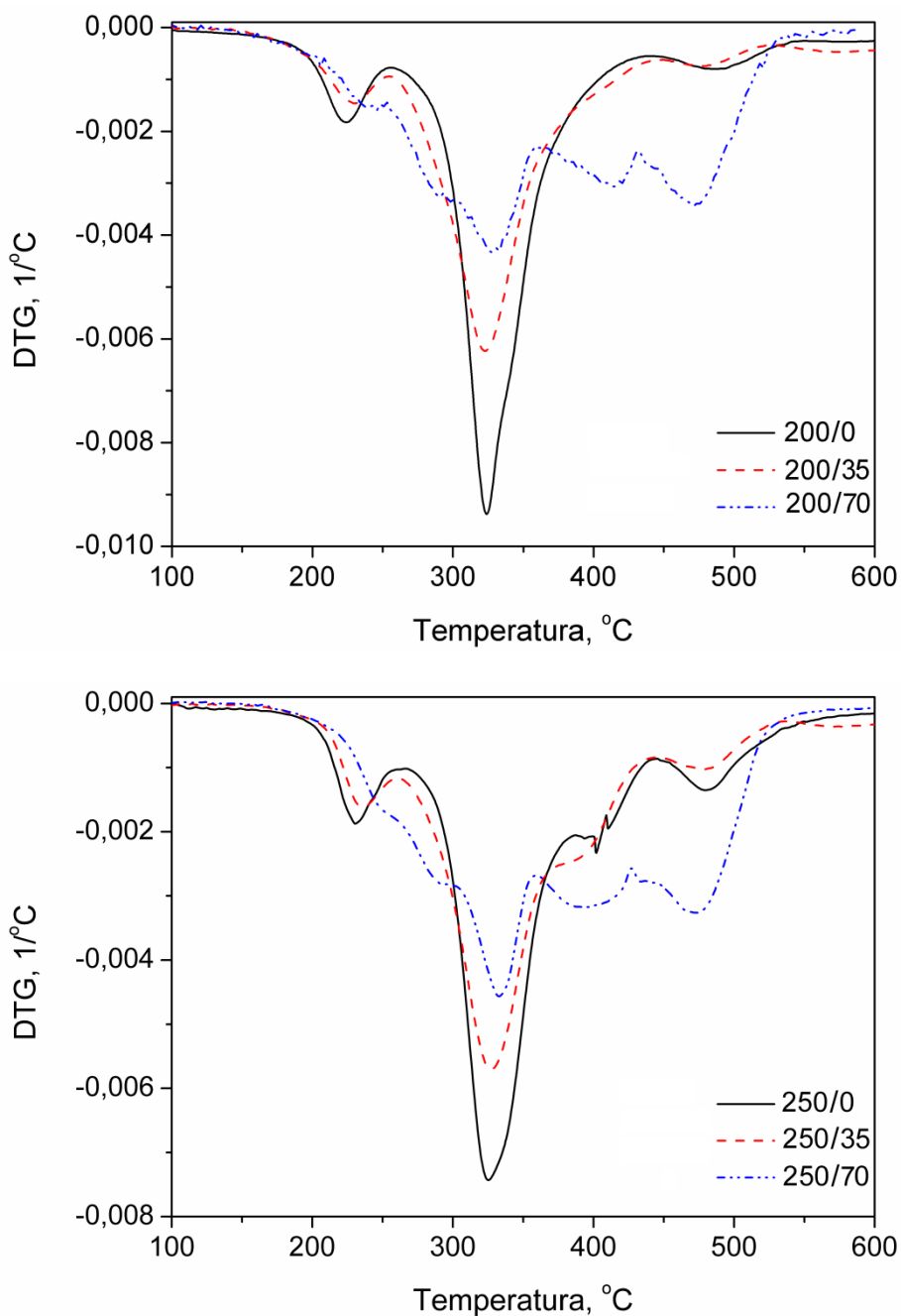
krzywe DTG dla zastosowanych polioli (Lupranol 3300, biopoliol CG) oraz przygotowanych pianek.



Rys. 40. Krzywe DTG polioli zastosowanych do otrzymania sztywnych pianek PUR-PIR.

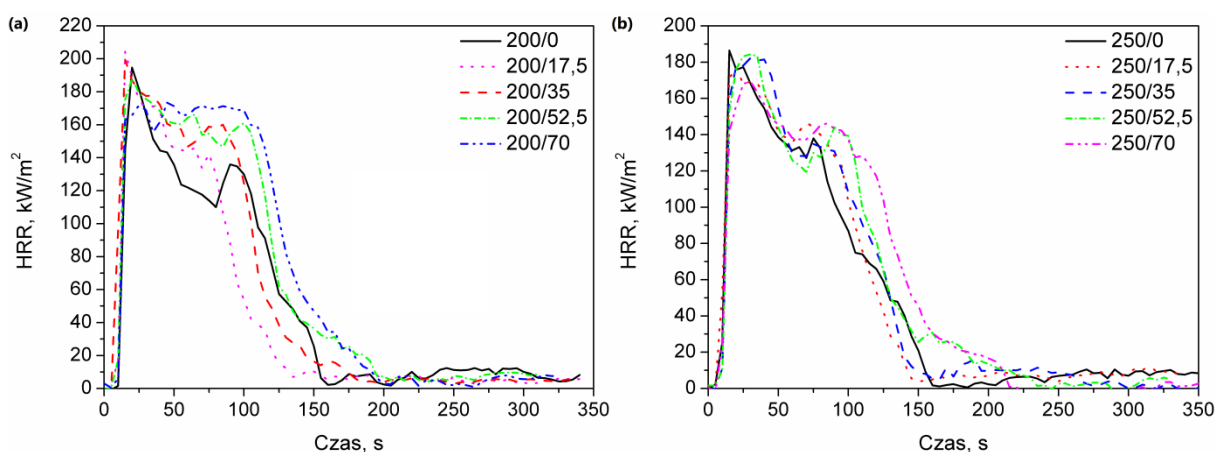
Degradacja termiczna poliuretanów jest procesem bardzo skomplikowanym z uwagi na różnorodność ich struktury. W przypadku indeksu izocyjanianowego 200, wprowadzenie biopoliolu CG do sztywnych pianek PUR-PIR nie spowodowało znaczących zmian w stabilności termicznej materiału, podczas gdy dla indeksu wynoszącego 250 obserwowano wzrost temperatury początku degradacji termicznej. Pierwszy etap degradacji ($T_{\max 1}$), oznaczający ubytek 5% mas. próbki, powiązany jest z dekompozycją TCPP użytego podczas syntezy (temperatura degradacji to 244 °C), wartości ubytku masy odpowiadają ilości tego związku użytego podczas przygotowania próbek. Następnie, około 275 °C rozpoczyna się degradacja sztywnych segmentów poliuretanu ($T_{\max 2}$), na którą składa się rozpad wiązań biuretowych, allofanianowych i uretanowych prowadzący do powstania małowcząsteczkowych amin, związków przejściowych oraz ditlenku węgla [452, 453]. W przypadku pianek o niższej zawartości biopoliolu CG, pik charakterystyczny dla degradacji segmentów sztywnych ($T_{\max 2}$), pokrywa się z pikiem odpowiadającym dekompozycji elastycznych łańcuchów (około 350 °C), pochodzących od zastosowanego polioliu petrochemicznego – Lupranol 3300. Dla próbek o wyższej zawartości biopoliolu CG (52,5 oraz 70% mas.), obserwuje się osobny pik związany z degradacją elastycznych segmentów, pochodzących od łańcuchów biopoliolu, około 395 °C ($T_{\max 3}$). Intensywność tego pik jest zdecydowanie niższa niż pik $T_{\max 2}$, co oznacza, że szybkość degradacji sztywnych segmentów jest większa [454, 455].

W okolicach 475 °C ($T_{\max 4}$) zachodzi termoliza organicznych pozostałości z poprzednich etapów degradacji [456]. Zastąpienie polioliu petrochemicznego biopoliolem CG spowodowało przesunięcie pików na krzywych DTG w kierunku wyższych temperatur, co potwierdza zwiększenie stabilności termicznej pianek. Bardzo korzystnym efektem zmian formulacji jest to, że nie obserwowano pogorszenia stabilności termicznej, która często towarzyszy wprowadzaniu surowców pochodzenia naturalnego do sztywnych pianek PUR-PIR [57].



Rys. 41. Krzywe DTG badanych pianek PUR-PIR.

Bardzo ważna z aplikacyjnego punktu widzenia jest również palność sztywnych pianek PUR-PIR stosowanych jako materiały termoizolacyjne, ponieważ jest bezpośrednio powiązana z bezpieczeństwem zdrowia i życia ludzkiego. W celu określenia palności otrzymanych pianek zostały one przebadane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Badania tego typu są bardzo ważne dla scharakteryzowania zachowania materiału pod wpływem ognia, ponieważ pozwalają na określenie bardzo wielu parametrów związanych ze spalaniem się materiału, takich jak m.in.: szybkość wydzielania ciepła (HRR), ilość uwolnionego ciepła (THR) i dymu (TSR) czy ilość wydzielonych gazów. Próbkę poddawane są działaniu strumienia ciepła w zakresie od 25 do 75 kW/m², który odpowiada intensywności strumienia działającego na materiał podczas pożaru [457]. Wyniki przeprowadzonych testów zaprezentowano na Rys. 42 oraz w Tabeli 19.



Rys. 42. Szybkość wydzielania ciepła badanych pianek PUR-PIR.

Najważniejszym, pojedynczym parametrem opisującym bezpieczeństwo użycia materiału w kontekście pożaru jest szybkość wydzielania ciepła [458]. Wiele różnych zmiennych opisujących pożar oraz jego rozprzestrzenianie się związanych jest z HRR. Szybkość wydzielania ciepła bezpośrednio wpływa na szybkość rozprzestrzeniania się ognia, a więc i wielkość pożaru oraz na ilość spalonego materiału, ilość wydzielonych gazów i wiele innych parametrów. Na Rys. 24 zaprezentowano wartości HRR dla otrzymanych pianek w trakcie trwania pomiaru. Wszystkie badane pianki wykazują przebieg krzywych typowy dla materiałów zwęglających się, co związane jest z szybkim wzrostem HRR, aż do momentu utworzenia się zwęglonej warstwy na powierzchni materiału, co skutkuje zauważalnym spadkiem HRR i sukcesywnie ogranicza dalszy rozwój pożaru. Dalsze piki na krzywej HRR związane są z miejscowym pękaniem warstwy ochronnej i następującą w efekcie dyfuzją tlenu do wnętrza materiału [459]. Dane literaturowe [460] wskazują, że niemodyfikowane

pianki PUR-PIR używane jako izolacja termiczna charakteryzują się wartością HRR przewyższającą 300 kW/m^2 , podczas gdy w przypadku badanych próbek wartość HRR nie przekroczyła 200 kW/m^2 . Oznacza to, że zwęglanie powierzchni prowadzące do powstania warstwy ochronnej zaszło stosunkowo szybko.

Równie istotnym parametrem jest całkowita ilość uwolnionego ciepła, która zależy również od przebiegu krzywej HRR. W przypadku indeksu izocyjanianowego wynoszącego 200, wprowadzenie 17,5% mas. biopoliolu spowodowało obniżenie wartości THR, jednak dalsza modyfikacja formulacji miała negatywny wpływ na wartość THR. Związane to było ze zmianą przebiegu spalania, czego efektem jest zauważalne poszerzenie piku na krzywej HRR. Zwiększenie indeksu izocyjanianowego do 250 pozwoliło na poprawę odporności na ogień, co potwierdza wyniki przedstawione w innych pracach [434]. W tym wypadku wprowadzenie do 35% mas. biopoliolu CG nie spowodowało zauważalnych zmian w krzywych HRR, co wpłynęło również na utrzymanie wartości THR i TSR na poziomie próbki referencyjnej. Dalsze zwiększanie zawartości biopoliolu spowodowało jednak zwiększenie wielkości drugiego piku (około 90-100 s), powstałego na skutek pęknięcia warstwy ochronnej. W efekcie pianki 250/52,5 oraz 250/70 spalały się dłużej, co zwiększyło również ilość wydzielonego ciepła oraz dymów.

Tabela 19. Parametry opisujące palność przygotowanych sztywnych pianek PUR-PIR

Próbka	pHRR ¹ , kW/m ²	THR ² , MJ/m ²	TSR ³ , m ² /m ²	COY _{av} ⁴ , kg/kg	CO ₂ Y _{av} ⁵ , kg/kg	Stała pozostałość, % mas.
200/0	190,5 ± 6,1	16,5 ± 1,0	759 ± 4	0,2 ± 0,0	3,0 ± 0,5	12,0 ± 2,1
200/17,5	198,1 ± 6,8	15,4 ± 0,6	774 ± 59	0,2 ± 0,0	3,0 ± 0,2	14,1 ± 3,0
200/35	193,6 ± 5,3	18,9 ± 0,6	1030 ± 46	0,1 ± 0,0	2,4 ± 0,1	13,5 ± 2,8
200/52,5	184,2 ± 5,4	20,2 ± 0,5	1052 ± 3	0,1 ± 0,0	2,3 ± 0,1	14,7 ± 1,4
200/70	184,1 ± 9,7	21,9 ± 0,4	1176 ± 93	0,1 ± 0,0	2,2 ± 0,1	14,9 ± 0,7
250/0	181,2 ± 7,5	16,7 ± 0,3	772 ± 15	0,2 ± 0,0	3,0 ± 0,3	10,6 ± 1,1
250/17,5	179,7 ± 3,2	16,8 ± 0,1	791 ± 13	0,2 ± 0,0	2,9 ± 0,1	12,6 ± 2,0
250/35	182,8 ± 0,8	16,8 ± 0,8	798 ± 52	0,2 ± 0,0	2,8 ± 0,0	13,8 ± 3,9
250/52,5	183,6 ± 1,0	19,1 ± 1,2	972 ± 14	0,1 ± 0,0	2,6 ± 0,1	14,7 ± 1,4
250/70	171,5 ± 3,8	19,7 ± 0,3	1078 ± 18	0,1 ± 0,0	2,5 ± 0,2	15,1 ± 0,9

¹ Wielkość piku szybkości wydzielania ciepła

² Ilość uwolnionego ciepła

³ Ilość uwolnionego dymu

⁴ Ilość wydzielonego tlenu węgla (II)

⁵ Ilość wydzielonego tlenu węgla (IV)

Ponadto, wprowadzenie biopoliolu CG do sztywnych pianek PUR-PIR spowodowało zmniejszenie ilości wydzielanych tlenków węgla. Szczególnie korzystne jest zmniejszenie

ilości tlenu węgla (II), który jest związkiem toksycznym i bardzo niebezpiecznym dla zdrowia i życia ludzkiego.

Podsumowując wyniki badań palności, w przypadku wartości indeksu izocyjanianowego wynoszących 200 i 250, wprowadzenie odpowiednio do 17,5 oraz do 35% mas. biopoliolu CG nie spowodowało zmian w przebiegu spalania materiału w porównaniu do próbki referencyjnej. Stanowi to zaletę zastosowanej modyfikacji formułacji, ponieważ w większości przypadków przedstawionych w literaturze wprowadzanie substancji pochodzenia naturalnego, zarówno napełniaczy jak i biopolioli powoduje zwiększenie palności sztywnych pianek poliuretanowych [461, 462].

Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy potwierdzają, że gliceryna odpadowa stanowi interesującą alternatywę dla surowców pochodzenia petrochemicznego w zakresie otrzymywania polioli służących do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Przedstawiono dwuetapową syntezę biopoliolu z wykorzystaniem gliceryny odpadowej oraz oleju rycynowego. Analizowano wpływ parametrów procesu na strukturę chemiczną oraz rzadko opisywane w literaturze właściwości reologiczne i termiczne. Analiza spektroskopowa produktów obu etapów syntezy wykazała istotne zmiany w strukturze chemicznej biopolioli w porównaniu do skondensowanej gliceryny odpadowej. Zmiany te spowodowały korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia obniżenie liczby hydroksylowej, obniżenie lepkości oraz poprawę stabilności termicznej i oksydacyjnej. Przeprowadzona analiza reologiczna pozwoliła określić charakter otrzymanych materiałów i zakwalifikować je do grupy płynów zagęszczanych ścinaniem. Taka informacja jest bardzo istotna z punktu widzenia potencjalnego zastosowania przemysłowego przygotowanych biopolioli. Analiza właściwości termicznych wykazała, że przygotowane biopolirole są stabilne zarówno w atmosferze tlenu jak i w atmosferze gazu obojętnego w temperaturach osiągniętych podczas egzotermicznego procesu polimeryzacji prowadzącego do otrzymywania pianek poliuretanowych. W efekcie, stwierdzono, że kondensacja odpadowej gliceryny oraz dalsze poddanie otrzymanego produktu reakcji z olejem rycynowym pozwoliło na przygotowanie biopoliolu o właściwościach porównywalnych z komercyjnie dostępnymi polioliami ropopochodnymi używanymi w przemyśle poliuretanowym.

W celu potwierdzenia możliwości zastosowania otrzymanych materiałów w przemyśle poliuretanowym, przygotowano sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe poprzez częściowe zastąpienie polioliu petrochemicznego otrzymanym biopolioliem. Stwierdzono, że wprowadzenie do 52,5% mas. biopolioliu spowodowało zmniejszenie porów oraz zwiększenie ilości komórek zamkniętych w porównaniu do próbki referencyjnej, co spowodowało obniżenie współczynnika przewodności cieplnej. Jednak najkorzystniejsze właściwości termoizolacyjne obserwowano przy zawartości biopolioliu w mieszaninie polioliowej wynoszącej 35% mas., co potwierdza wyniki uzyskane podczas poprzednich prac badawczych realizowanych w Katedrze Technologii Polimerów, związanych z wykorzystaniem innego biopolioliu opartego na glicerynie odpadowej do otrzymywania sztywnych pianek PUR. Ponadto, analiza statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych pianek wykazała, że wprowadzenie otrzymanego w poprzednim etapie badań biopolioliu spowodowało znaczący wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz sztywności materiału. W przypadku indeksu izocyjanianowego wynoszącego 250, obserwowano również znaczący wzrost stabilności termicznej pianek wraz ze zwiększaniem zawartości biopolioliu. Analiza palności przygotowanych pianek z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego wykazała, że w przypadku wartości indeksu izocyjanianowego wynoszącej 200 i 250, wprowadzenie odpowiednio do 17,5 oraz 35% mas. nie spowodowało znaczących zmian w przebiegu spalania materiału w porównaniu do próbki referencyjnej. Stanowi to dużą zaletę zastosowanej modyfikacji formułacji, ponieważ zdecydowana większość danych literaturowych wskazuje na zwiększenie palności sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w wyniku wprowadzenia różnego rodzaju biopolioli opartych na substancjach pochodzenia naturalnego.

Ponadto, otrzymane wyniki i dane literaturowe sugerują, że dalsze badania powinny dotyczyć:

- poszukiwania możliwości zwiększenia udziału biopolioliu opartego na glicerynie odpadowej w mieszaninie polioliowej przy jednoczesnym zachowaniu, bądź poprawie właściwości pianek,
- oceny wpływu warunków przechowywania pianek na starzenie termiczne,
- ogólnej oceny starzenia pianek PUR-PIR otrzymanych z udziałem biopolioli opartych na glicerynie odpadowej,
- obniżenia palności sztywnych pianek PUR-PIR otrzymanych z udziałem biopolioli opartych na glicerynie odpadowej z wykorzystaniem przyjaznych środowisku związków zmniejszających palność.

Literatura

1. statista.com [Internet, data dostępu 30.01.2017]. Global plastic production from 1950 to 2015 (in million metric tons). Adres: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
2. plasticseurope.org [Internet, data dostępu 30.01.2017]. Plastics – the Facts 2015. Adres: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics_the_facts_2015_final_30pages_14122015.pdf
3. ekonomia.rp.pl [Internet, data dostępu 27.02.2015]. Rośnie popyt na tworzywa sztuczne w Polsce. Adres: <http://www.ekonomia.rp.pl/artykul/1111287.html>
4. utech-polyurethane.com [Internet, data dostępu 27.02.2015]. Shifting production in CASE market highlighted at conference. Adres: <http://utech-polyurethane.com/information/shifting-production-in-case-market-highlighted-at-conferencecase/>
5. ialconsultants.com [Internet, data dostępu 30.01.2017]. Polyurethane chemicals and products in Europe, Middle East & Africa (EMEA), 2014. Adres: http://www.ialconsultants.com/uploads/CUBE_press_release/2014-09-30/polyurethane_EMEA_press_release_2014.pdf
6. polyurethanes.org [Internet, data dostępu 30.01.2017]. More facts and figures. Adres: <http://www.polyurethanes.org/en/what-is-it/fact-figures/more-facts-and-figures>
7. plastemart.com [Internet, data dostępu 27.02.2015]. Global PP foams market growing at CAGR of 11%, PU foams market at CAGR of 6.9% from 2013 to 2018. Adres: <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=2070&Paper=global-Polypropylene-polyurethane-PP-PUFoams-market-2013-to-2018>
8. sipur.pl [Internet, data dostępu 30.01.2017]. Oszczędność energii a ochrona środowiska. Adres: http://sipur.pl/rola_izolacji/oszczednosc_energii/
9. eko-pur.pl [Internet, data dostępu 12.03.2015]. Pianka poliuretanowa – wszechstronny materiał izolacyjny. Adres: <http://www.eko-pur.pl/pianka-poliuretanowa.htm>
10. organika.pl [Internet, data dostępu 12.03.2015]. Aneks nr 1 z dnia 13 lutego 2014 r. do Memorandum Informacyjnego Obligacji na okaziciela serii D Malborskich Zakładów Chemicznych „Organika” S.A., s. 7. Adres: www.organika.pl/files/dokument2014.pdf
11. globenewswire.com [Internet, data dostępu 27.02.2015]. Bio-Based Polyurethane (PU) Market Analysis By Product (Rigid Foams, Flexible Foams, CASE), By End-Use (Furniture & Interiors, Construction, Automotive, Footwear) And Segment Forecasts To 2020: New Report By Grand View Research, Inc. Adres: <http://globenewswire.com/news-release/2015/01/12/696610/10114872/en/Bio-Based-Polyurethane-PU-Market-Analysis-By-Product-Rigid-Foams-Flexible-Foams-CASE-By-End-Use-Furniture-Interiors-Construction-Automotive-Footwear-And-Segment-Forecasts-To-2020-N.html>
12. Dyrektywa 2009/28/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 kwietnia 2009 w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (23 kwietnia 2009).
13. ec.europa.eu [Internet, data dostępu 2015.06.25]. The 2020 climate and energy package. Adres: http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index_en.htm
14. Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., *Technologia chemiczna organiczna, surowce i półprodukty*, Wyd. Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.
15. Petrović Z., *Polym. Review.*, 48, 2008, 109.
16. Prociak A., *Cell. Polymer.*, 26, 2007, 381.
17. Lee C.S., Ooi T.L., Chuah C.H., Ahmad S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84, 2007, 1161.

18. Zhang L., *A Dissertation Submitted To The Faculty Of The Graduate School of The University of Minnesota*, September, 2008, Minneapolis, Minnesota.
19. Zlatanic A., Javni I., Ionescu M., Bilic N., Petrovic Z.S., *J. Cell. Plast.*, 51, 2015, 289.
20. Zlatanic A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z.S., *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, 42, 2004, 809.
21. Ionescu M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005.
22. Sharma V., Kundu P.P., *Prog. Polym. Sci.*, 33, 2008, 1199.
23. 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.
24. Lligadas G., Ronda J.C., Galina C., Cadiz V., *Polym.*, 2, 2010, 440.
25. Wilkes G.L., Pechar T.W., *Structure-Property Studies of Polyurethane Networks that Incorporate Soy-Based Polyols*; United Soybean Board, Technical Advisory Panel (TAP) Meeting: Detroit, April 27, 2005.
26. Prociak A., *Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
27. Prociak A., *Rynek Chemiczny*, 7-8, 2007, 17.
28. Vlcek T., Petrovic Z.S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 83, 2006, 247.
29. Szałajko U., Fiszer S., *Przem. Chem.*, 7-8, 2003, 18.
30. Ionescu M., Petrovic Z.S., Javini I., Stojadinov J., *Polyurethane Technical Conference and Trade Fair*, 17-19 October 2005, Houston 2005.
31. Chen R., Zhang C., Kessler M.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2015, 41213.
32. Zhang C., Ding R., Kessler M.R., *Macromol. Rapid Commun.*, 35, 2014, 1068.
33. Karadeniz K., Aki H., Sen M.Y., Calikoglu Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 92, 2015, 725.
34. Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M., Petrovic Z.S., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 78, 2001, 725.
35. Petrovic Z.S., Zlatanic A., Lava C.C., Sinadinovic-Fiser S., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 2002, 293.
36. Guo A., Cho Y., Petrovic Z.S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 2000, 3900.
37. Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Czasopismo Techniczne*, 1-Ch., 2009, 111.
38. Petrovic Z.S., Guo A., Javni I., Cvetkovic I., Hong D.P., *Polymer International*, 57, 2008, 275.
39. Vanbesien T., Monflier E., Hapiot F., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 118, 2016, 26.
40. Alagi P., Hong S.C., *Macromol. Res.*, 23, 2015, 1079.
41. Kandamarachchi P., Guo A., Petrovic Z., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 184, 2002, 65.
42. Kandamarachchi P., Guo A., Demydov D., Petrovic Z., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 79, 2002, 1221.
43. Guo A., Demydov D., Zhang W., Petrovic Z.S., *J. Polymers and Environment*, 10, 2002, 49.
44. Petrovic Z.S., Zhang W., Javni I., *Biomacromolecules*, 6, 2005, 713.
45. Tran P., Graiver D., Narayan R., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 82, 2005, 653.
46. 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.
47. Graiver D., Narayan R., *Lipid Tech.*, 17, 2006, 31.
48. Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B., *Polym. Rev.*, 52, 2012, 38.
49. Desai S.D., Patel J.V., Sinha V.K., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 23, 2003, 393.
50. Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., *J. Brazil. Chem. Soc.*, 9, 1998, 199.
51. Hoydonckx H.E., Vos D.E.D., Chavan S.A., Jacobs P.A., *Topics in Catalysis*, 27, 2004, 83.
52. 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.

53. Petrovic Z.S., Xu Y., Zhang W., *Polymer Preprints*; (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 48, 2007, 852.
54. Pielichowski J., Marek M., Prociak A., *Polimery*, 50, 2005, 727.
55. Prociak A., *Polimery*, 53, 2008, 195.
56. Narine S.S., Kong X., Bouzidi L., Sporns P., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 84, 2007, 65.
57. Septevani A.A., Evans D.A.C., Chaleat C., Martin D.J., Annamalai P.K., *Ind. Crop. Prod.*, 66, 2015, 16.
58. Zhang L., Zhang M., Hu L., Zhou Y., *Ind. Crop. Prod.*, 52, 2014, 380.
59. Li Q.F., Feng Y.L., Wang J.W., Yin N., Zhao Y.H., Kang M.Q., Wang X.W., *Plast. Rubber Compos.*, 45, 2016, 16.
60. Gunstone F.D., *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, Second Edition*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 2011.
61. ec.europa.eu [Internet, data dostępu 25.06.2015]. Energy from renewable sources. Adres: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_from_renewable_sources.
62. statista.com [Internet, data dostępu 25.06.2015]. Market share of fuel types in newly registered cars in the United Kingdom (UK) in 2013 and 2014. Adres: <http://www.statista.com/statistics/299031/fuel-types-of-new-cars-registered-in-the-united-kingdom/>.
63. theicct.org [Internet, data dostępu 25.06.2015]. CO2 Standards. Adres: <http://www.theicct.org/issues/co2-standards>.
64. ebb-eu.org [Internet, data dostępu 28.06.2015]. Adres: <http://ebb-eu.org/>.
65. ecofys.com [Internet, data dostępu 25.06.2015]. Biofuels for aviation. Adres: <http://www.ecofys.com/files/files/ecofys-2013-biofuels-for-aviation.pdf>.
66. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., *Ultrason. Sonochem.*, 12, 2005, 367.
67. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick Jr. W.J., Hallet J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T., *Science*, 311, 2006, 484.
68. Borychowski M., *Roczniki Ekonomiczne Kujawsko – Pomorskiej Szkoły Wyższej w Bydgoszczy*, 5, 2012, 39.
69. Roszkowski A., *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 3, 2012, 65.
70. Puri M., Abraham R.E., Barrow C.J., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16, 2012, 6022.
71. eia.gov [Internet, data dostępu 25.06.2015]. Biofuels Issues and Trends. Adres: <http://www.eia.gov/biofuels/issuestrends/pdf/bit.pdf>.
72. Wang L., Du W., Liu D., Li L., Dai N., *J. Mol. Catal. B:Enzym.*, 43, 2006, 29.
73. Klugmann-Radziemska E., Ciunel K., Meler P., Ryms M., *Chemistry*, 1-2, 2011, 61.
74. Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O., *Biomass. Bioenerg.*, 61, 2014, 275.
75. Pott R.W.M., Howe C.J., Dennis J.S., *Bioresource Technol.*, 152, 2014, 464.
76. Thompson J.C., He B.B., *Appl. Eng. Agric.*, 22, 2006, 261.
77. Micał M., Pasierb B., Warchoń J., *Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 58, 2011, 167.
78. Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., *Chemia. Dydaktyka, Ekologia, Meteorologia*, 14, 2009, 79.
79. Hu S., Luo X., Wan C., Li Y., *Food Chem.*, 60, 2012, 5915.
80. Siricharnsakunchai P., Simasatitkul L., Soottitawat A.A., *Use of reactive distillation for triacetin production from crude glycerol: Simulation and performance analysis*, Proceedings of the 11th International Symposium on Process System Engineering, Singapore, 2012, 165-169.

81. Pachauri N., He B., *Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities*. An ASABE Meeting Presentation, Paper Number: 066223, 2006.
82. Saifuddin N., Refal H., Kumaran P., *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.*, 7, 2014, 593.
83. Shen Z., Jin F., Zhang Y., Wu B., Kishita A., Tohji K., Kishida H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2009, 8920.
84. Kenkel P., Holcomb R., *Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel*. In: English B.C., Jamey Menard R., Jensen K., editors. *Integration of agricultural and energy systems 2008: Proceedings of the Transition to a Bioeconomy: Integration of Agricultural & Energy Systems Conference*; 2008 Feb 12-13; Atlanta, Georgia, USA. Atlanta: Farm Foundation, 2008.
85. Manosak R., Limpattayanate H.S., Hunsom M., *Fuel Process. Technol.*, 92, 2011, 92.
86. Pagliaro M., Rossi M., *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. RSC Green Chemistry Book Series, Cambridge, UK, 2008.
87. Hunsom M., Autthanit C., *Chem. Eng. J.*, 229, 2013, 334.
88. Nobrega M.M., Olivato J.B., Bilck A.P., Grossmann M.V.E., Yamashita F., *Mater. Sci. Eng. C.*, 32, 2012, 2220.
89. Isahak W.N.R.W., Ismail M., Yarmo M.A., Jahim J.M., Salimon J., *Journal of Applied Sciences*, 10, 2010, 2590.
90. Sdrula N., *Desalination*, 250, 2010, 1070.
91. Yong K.C., Ooi T.L., Dzulkefly K., Wan Yunus W.M.Z., Hazimah A.H., *J. Oil. Palm. Res.*, 13, 2001, 39.
92. Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M., *Korean J. Chem. Eng.*, 27, 2010, 944.
93. Cai Tianfeng L.H., Zhao H., Liao K., *China Pet. Proc. Petrochem. Technol.*, 15, 2013, 48.
94. Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technol.*, 101, 2010, 3242.
95. Javani A., Hasheminejad M., Tahvildari K., Tabatabaei M., *Bioresource Technol.*, 104, 2012, 788.
96. Shanks V.G.R.B., Clementes D., Knothe G., Van Gerpen J., Pruszko R., *Biodiesel production technology. Colorado: National Renewable Energy Laboratory*; 2004 Jul. Report No.: NREL/SR-510-36244. Contract No.: DE-AC36-99-GO10337. Sponsored by the U.S. Department of Energy.
97. Dhar B.R., Kirtania K., *Chem. Eng. Res. Bull.*, 13, 2010, 55.
98. Xiao Y., Xiao G., Varma A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 2013, 14291.
99. Isahak W.N.R.W., Ramli Z.A.C., Ismail M., Jahim J.M., Yarmo M.A., *Separ. Purif. Rev.*, 44, 2015, 250.
100. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdil Aziz A., *Renew. Energ.*, 36, 2011, 237.
101. Noble R.D., Terry P.A., *Principles of chemical separations with environmental applications*. Cambridge: Cambridge University Press; 2004.
102. Van Gerpen J., *Fuel Process. Technol.*, 86, 2005, 1097.
103. Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G., *Biodiesel Production Technology, August 2002–January 2004*, Subcontractor report, 2004: 1-52.
104. Asher D.R., Simpson D.W., *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, 518.
105. Busby G.W., Grosvenor D.E., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 29, 1952, 318.
106. *Pat. US 20080249338 (2008)*.
107. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., Far M.K., Javani A., *Bioresource Technol.*, 102, 2011, 461.
108. Madaeni S.S., *Water Res.*, 33, 1999, 301.

109. Fakhurul-Razi A., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Madaeni S.S., Abidin Z.Z., *J. Hazard. Mater.*, 170, 2009, 530.
110. Khawaji A.D., Kutubkhanah I.K., Wie J.M., *Desalination*, 221, 2008, 47.
111. Kang I.J., Lee C.H., Kim K.J., *Water Res.*, 37, 2003, 1192.
112. Strathmann H., *AIChE J.*, 47, 2001, 1077.
113. Bessarabov D.G., *Membr. Technol.*, 107, 1999, 9.
114. Strathmann H., *J. Membr. Sci.*, 9, 1981, 121.
115. Saleh J., Dube M.A., Tremblay A.Y., *Energy Fuels*, 24, 2010, 6179.
116. Gomes M.C.S., Pereira N.C., Barros S.T.D., *J. Membr. Sci.*, 352, 2010, 271.
117. Mah S.K., Leo C.P., Wu T.Y., Chai S.P., *J. Membr. Sci.*, 389, 2012, 245.
118. *Pat. US 5527974* (1996).
119. Nurul I., Hasyimah M.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 2011, 7520.
120. Muralidhara H., Ko M., *WO Patent*, 156, 2008, 612.
121. Tan H.W., Abdul Aziz A.R., Aroua M.K., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 27, 2013, 118.
122. Chew T.L., Bhatia S., *Bioresource Technol.*, 99, 2008, 7911.
123. Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., *Fuel Process. Technol.*, 90, 2009, 770.
124. Yang F., Hanna M., Sun R., *Biotechnol. Biofuels*, 5, 2012, 13.
125. Fan X., Burton R., *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 2, 2009, 100.
126. Ayoub M., Abdullah A.Z., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16, 2012, 2671.
127. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Hezaveh H., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 40, 2014, 28.
128. Steinmetz S.A., Herrington J.S., Winterrowd C.K., Roberts W.L., Wendt J.O.L., Linak W.P., *Proc. Combust. Inst.*, 34, 2013, 2749.
129. Hejna A., Kosmela P., Formela K., Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 66, 2016, 449.
130. Szymanowska-Powałowska D., *Electronic Journal of Biotechnology*, 17, 2014, 322.
131. Zhu S., Qiu Y., Zhu Y., Hao S., Zheng H., Li Y., *Catal. Today*, 212, 2013, 120.
132. Lee C.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., Cognet P., Pérès-Lucchese Y., Fabre P.L., Reynes O., Latapie., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 42, 2015, 963.
133. Casiello M., Monopoli A., Cotugno P., Milella A., Dell'Anna M.M., Ciminale F., Nacci A., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 381, 2014, 99.
134. Ezhova N.N., Korosteleva I.G., Kolesnichenko N.V., Kuzmin A.E., Khadzhiev S.N., Vasileva M.A., Voronina Z.D., *Petrol. Chem+*, 52, 2012, 91.
135. Algoufi Y.T., Hameed B.H., *Fuel Process. Technol.*, 126, 2014, 5.
136. Esteban J., Fuente E., Blanco A., Ladero M., Garcia-Ochoa F., *Chem. Eng. J.*, 260, 2015, 434.
137. Nguyen N., Demirel Y., *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 2013, 209.
138. Jagadeeswaraiyah K., Kumar C.R., Sai Prasad P.S., Loridant S., Lingaiah N., *Appl. Catal. A-Gen.*, 469, 2014, 165.
139. Wang Z.X., Zhuge J., Fang H., Prior B.A., *Biotechnol. Adv.*, 19, 2001, 201.
140. Seifert C., Bowien S., Gottschalk G., Daniel R., *Eur. J. Biochem.*, 268, 2001, 2369.
141. Németh A., Kupcsulik B., Sevelia B., *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 19, 2003, 659.
142. Biebl H., *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, 27, 2001, 18.
143. Malaoui H., Marczak R., *J. Appl. Microbiol.*, 90, 2001, 1006.
144. Colin T., Bories A., Lavigne C., Moulin G., *Curr. Microbiol.*, 43, 2001, 238.
145. Ito T., Nakashimada Y., Senba K., Matsui T., Nishio N., *J. Biosci. Bioeng.*, 100, 2005, 260.
146. Macis L., Daniel R., Gottschalk G., *FEMS Microbiol. Lett.*, 164, 1998, 21.

147. Knietsch A., Bowien S., Whited G., Gottschalk G., Daniel R., *Appl. Env. Microbiol.*, 69, 2003, 3048.
148. Song H., Lee S.Y., *Enzyme Microb. Tech.*, 39, 2006, 352.
149. Zeikus J.G., Jain M.K., Elankovan P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 1999, 545.
150. Ranucci E., Liu Y., Lindblad M.S., Albertsson A.C., *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 2000, 680.
151. Zhang X., Xiao J., Zhou H., Chen X., Li Y., Qu X., *J. Polym. Res.*, 22, 2015, 108.
152. *Pat. US 20140256902* (2014).
153. Bechthold I., Bretz K., Kabasci S., Kopitzky R., Springer A., *Chem. Eng. Technol.*, 31, 2008, 647.
154. Cornils B., Lappe P., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Dicarboxylic Acids, Aliphatic*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
155. Arikawa Y., Kuroyanagi T., Shimosaka M., Muratsubaki H., Enomoto K., Kodaira R., Okazaki M., *J. Biosci. Bioeng.*, 87, 1999, 28.
156. Saliola M., Bartoccioni P.C., De Maria I., Lodi T., Falcone C., *Eukaryot. Cell.*, 3, 2004, 589.
157. Yuzbashev T.V., Yuzbasheva E.Y., Sobolevskaya T.I., Laptev I.A., Vybornaya T.V., Larina A.S., Matsui K., Fukui K., Sineoky S.P., *Biotechnol. Bioeng.*, 107, 2010, 673.
158. Vlysidis A., Binns M., Webb C., Theodoropoulos C., *Biochem. Eng. J.*, 58-59, 2011, 1.
159. Lee P.C., Lee W.G., Lee S.Y., Chang H.N., *Biotechnol. Bioeng.*, 72, 2001, 41.
160. Scholten E., Dagele D., *Biotechnol. Lett.*, 30, 2008, 2143.
161. Scholten E., Renz T., Thomas J., *Biotechnol. Lett.*, 31, 2009, 1947.
162. Blankschien M.D., Clomburg J.M., Gonzalez R., *Metab. Eng.*, 12, 2010, 409.
163. Zhang X., Shanmugam K.T., Ingram L.O., *Appl. Environ. Microb.*, 76, 2010, 2397.
164. Zhang X., Jantama K., Moore J.C., Jarboe L.R., Shanmugam K.T., Ingram L.O., *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, 106, 2009, 20180.
165. Gräfe H., Körnig W., Weitz H.M., Reiß W., Steffan G., Diehl H., et al. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Butanediols, Butenediol, and Butynediol*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
166. Syu M.J., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 55, 2001, 10.
167. Voloch M., Jansen N.B., Ladisch M.R., Tsao G.T., Narayan R., Rodwell V.W., *Fermentation Derived 2,3-Butanediol*, In: Eveleigh D.E., editors, *Comprehensive Biotechnology*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1986, p. 933-47.
168. Wang Y., Tao F., Xu P., *J. Biol. Chem.*, 289, 2014, 6080.
169. Celińska E., Grajek W., *Biotechnol. Adv.*, 27, 2009, 715.
170. Ji X.J., Huang H., Ouyang P.K., *Biotechnol. Adv.*, 29, 2011, 351.
171. Häßler T., Schieder D., Pfaller R., Faulstich M., Sieber V., *Bioresource Technol.*, 124, 2012, 237.
172. Zeng A.P., Sabra W., *Curr. Opin. Biotech.*, 22, 2011, 749.
173. Petrov K., Petrova P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 84, 2009, 659.
174. Petrov K., Petrova P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 87, 2010, 943.
175. Biebl H., Zeng A., Menzel K., Deckwer W., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50, 1998, 24.
176. Saxena R.K., Anand P., Saran S., Isar J., *Biotechnol. Adv.*, 27, 2009, 895.
177. Katrlík J., Voštiar I., Šefčovičová J., Tkáč J., Mastihuba V., Valach M., Stefuca V., Gemeiner P., *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 2007, 287.
178. Yang G., Tian J., Li J., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73, 2007, 1017.
179. transparencymarketresearch.com [Internet, data dostępu 25.06.2015]. 1,3-Propanediol Market For Polytrimethylene Terephthalate (PTT), Polyurethane, Personal Care & Detergents,

Electrical & Electronics and Other Application: Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2013 - 2019. Adres:

<http://www.transparencymarketresearch.com/propanediol-market.html>.

180. marketsandmarkets.com [Internet, data dostępu 25.06.2015]. 1,3-Propanediol (PDO) Market by Applications (PTT, Polyurethane, Cosmetic, Personal Care & Home Cleaning & Others) & Geography - Global Market Trends & Forecasts to 2021. Adres: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/1-3-propanediol-pdo-market-760.html>.
181. Amaral P.F., Ferreira T.F., Fontes G.C., Coelho M.A.Z., *Food Bioprod. Proc.*, 87, 2009, 179.
182. Zeng A.P., Biebl H., *Bulk chemicals from biotechnology: the case of 1,3-propanediol production and the new trends. Tools and applications of biochemical engineering science*, Springer Berlin, Heidelberg, 2002.
183. Drożdżyńska A., Leja K., Czaczyk K., *BioTechnologia*, 92, 2011, 92.
184. Gaca J., Prus A., Adamowicz A., Wejherowska G., *Czysta Energia*, 11, 2002, 12.
185. Himmi E.H., Bories A., Barbirato F., *Bioresource Technol.*, 67, 1999, 123.
186. Papanikolaou S., Fakas S., Fick M., Chevalot I., Galiotou-Panayotou M., Komaitis M., Marc I., Aggelis G., *Biom. Bioenerg.*, 32, 2008, 60.
187. Reiman A., Biebl H., Deckwer W., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49, 1998, 359.
188. Petitdemange E., Dürr C., Abbad Andaloussi S., Raval G., *J. Ind. Microbiol.*, 15, 1995, 498.
189. González-Pajuelo M., Andrade J.C., Vasconcelos I., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 31, 2004, 442.
190. Venkataramanan K.P., Boatman J.J., Kurniawan Y., Taconi K.A., Bothum G.D., Scholz C., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 93, 2012, 1325.
191. Chatzifragkou A., Papanikolaou S., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 95, 2012, 13.
192. Rehman A., Matsimura M., Nomura N., Sato S., *Curr. Res. Bacteriol.*, 1, 2008, 7.
193. Ferreira T.F., Ribeiro R.R., Ribeiro C.M.S., Freire D.M.G., Coelho M.A.Z., *Chemical Engineering Transactions*, 27, 2012, 157.
194. Sattayasamitsathit S., Methacanon P., Prasertsan P., *Electronic Journal of Biotechnology*, 14, 2011, doi: 10.2225/vol14-issue6-fulltext-6.
195. Szymanowska-Powałowska D., *Electronic Journal of Biotechnology*, 17, 2014, 322.
196. Mu Y., Teng H., Zhang D.J., Wang W., Xiu Z.L., *Biotechnol. Lett.*, 28, 2006, 1755.
197. Papanikolaou S., Ruiz-Sanchez P., Pariset B., Blanchard F., Michel F., *J. Biotechnol.*, 77, 2000, 191.
198. Moon C., Ahn J.H., Kim S.W., Sang B.I., Um Y., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 161, 2010, 502.
199. Chatzifragkou A., Papanikolaou S., Dietz D., Doulgeraki A.I., Nychas G.J.E., Zeng A.P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 91, 2011, 101.
200. Seyfried M., Lyon D., Rainey F.A., Wiegel J., *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 52, 2002, 1177.
201. Anand P., Saxena R.K., *New Biotechnol.*, 29, 2012, 199.
202. Barbirato F., Himmi E.H., Conte T., Bories A., *Ind. Crop. Prod.*, 7, 1998, 281.
203. Metsoviti M., Paramithiotis S., Drosinos E.H., Galiotou-Panayotou M., Nychas G.J.E., Zeng A.P., Papanikolaou S., *Eng. Life. Sci.*, 12, 2012, 57.
204. Wittlich P., Themann A., Vorlop K.D., *Biotechnol. Lett.*, 23, 2003, 463.
205. Biebl H., Menzel K., Zeng A., Deckwer W., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 52, 1999, 289.
206. Kivistö A., Santala V., Karp M., *J. Biotechnol.*, 158, 2012, 242.

207. Jalsutram V., Jetty A., Anupoju G.R., *Af. J. Biotechnol.*, 10, 2011, 18493.
208. Huang H., Gong C.S., Tsao G.T., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 98-100, 2002, 687.
209. Pflügl S., Marx H., Mattanovich D., Sauer M., *Bioresource Technol.*, 19, 2012, 133.
210. Baeza-Jimenez R., Lopez-Martinez L.X., De la Cruz-Medina J., Espinosa-de-los-Monteros J.J., Garcia-Galindo H.S., *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 10, 2011, 39.
211. Zhao Y.N., Chen G., Yao S.J., *Biochem. Eng. J.*, 32, 2006, 93.
212. Gonzalez-Pajuelo M., Meynial-Salles I., Mendes F., Andrade J.C., Vasconcelos I., Soucaille P., *Metab. Eng.*, 7, 2005, 329.
213. Myszka K., Leja K., Olejnik-Schmidt A.K., Czaczyk K., *J. Biosci. Bioeng.*, 113, 2012, 631.
214. Wilkens E., Ringel A.K., Hortic D., Willke T., Vorlop K.D., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 93, 2012, 1057.
215. Abbad-Andaloussi S., Maginot-Durr C., Amine J., Petitdemange E., Petitdemange H., *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1995, 4413.
216. Zhang G., Ma B., Xu X., Li C., Wang L., *Biochem. Eng. J.*, 37, 2007, 256.
217. Held A.M., *A Dissertation Submitted To The University of Wisconsin*, 1996 Madison.
218. Tang X., Tan Y., Zhu H., Zhao K., Shen W., *Appl. Environ. Microbiol.*, 75, 2009, 1628.
219. Cheng K.K., Zhang J.A., Liu D.H., Sun Y., Liu H.J., Yang M.D., Xu J.M., *Process Biochem.*, 42, 2007, 740.
220. Zhang Y., Li Y., Du C., Liu M., Cao Z., *Metab. Eng.*, 8, 2006, 578.
221. González-Pajuelo M., Andrade J.C., Vasconcelos I., *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 32, 2005, 391.
222. Metsoviti M., Zeng A.P., Koutinas A.A., Papanikolaou S., *J. Biotechnol.*, 163, 2013, 408.
223. Guo N.N., Zheng Z.M., Mai Y.L., Liu H.J., Liu D.H., *Appl. Microbiol. Biot.*, 86, 2009, 701.
224. Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y., Tomishige K., *Appl. Catal. B-Environ.*, 94, 2010, 318.
225. Zhu S., Qiu Y., Zhu Y., Hao S., Zheng H., Li Y., *Catal. Today*, 212, 2013, 120.
226. Zhu S., Zhu Y., Hao S., Chen L., Zhang B., Li Y., *Catal. Lett.*, 142, 2012, 267.
227. Zhu S., Gao X., Zhu Y., Zhu Y., Xiang X., Hu C., Li Y., *Appl. Catal. B-Environ.*, 140-141, 2013, 60.
228. *Pat. US 6080898 (2000).*
229. *Pat. US 4642394 (1987).*
230. *Pat. US 5276181 (1994).*
231. *Pat. JP 2007283175 (2007).*
232. *Pat. US 7790937 (2007).*
233. *Pat. US 7812200 (2010).*
234. *Pat. US 6841085 (2005).*
235. *Pat. WO 2008057220 (2008).*
236. Lee C.S., Aroua M.K., Daud W.M.A.W., Cognet P., Pérès-Lucchese Y., Fabre P.L., Reynes O., Latapie L., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 42, 2015, 963.
237. Peereboom L., Koenigsnecht B., Hunter M., Jackson J.E., Dennis J.M., *Carbon*, 45, 2007, 579.
238. Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K., Tomishige K., *J. Catal.*, 240, 2006, 213.
239. Nakagawa Y., Shinmi Y., Shuichi K., Tomishige K., *J. Catal.*, 272, 2010, 191.
240. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 2007, 4434.

241. Kusunoki Y., Miyazawa T., Kunimori K., Tomishige K., *Catal. Commun.*, 6, 2005, 645.
242. Miyazawa T., Koso S., Kunimori K., Tomishige K., *Appl. Catal. A-Gen.*, 318, 2007, 244.
243. Huang L., Zhu Y., Zheng H., Ding G., Li Y., *Catal. Lett.*, 131, 2009, 312.
244. Amada Y., Shinmi Y., Koso S., Kubota T., Nakagawa Y., Tomishige K., *Appl. Catal. B-Environ.*, 105, 2011, 117.
245. Nakagawa Y., Shinmi Y., Koso S., Tomishige K., *J. Catal.*, 272, 2010, 191.
246. Kurosaka T., Maruyama H., Naribayashi I., Sasaki Y., *Catal. Commun.*, 9, 2008, 1360.
247. Gong L., Lu Y., Ding Y., Lin R., Li J., Dong W., Wang T., Chen W., *Appl. Catal. A-Gen.*, 390, 2010, 119.
248. Oh J., Dash S., Lee H., *Green Chem.*, 13, 2011, 2004.
249. Wang K., Hawley M.C., Deathos S.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2003, 2913.
250. Korolev Y.A., Greish A.A., Kozlova L.M., Kopyshv M.V., Litvin E.F., Kustov L.M., *Catal. Ind.*, 2, 2010, 287.
251. Guerrero-Perez M.O., Rosas J.M., Bedia J., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., *Recent Pat. Chem. Eng.*, 2, 2009, 11.
252. Nguyen N.T., Demirel Y., *Int. J. Chem. React. Eng.*, 9, 2011, 108.
253. *Pat. US 7888517* (2011).
254. *Pat. US 20060009368* (2006).
255. Schols E., *Production of cyclic carbonates from CO₂ using renewable feedstocks*, Proceedings of the CEOPS Workshop "R&D on CO₂ utilization", Lille, France, 2014.
256. Sonnati M.O., Amigoni S., Taffin de Givenchy E.P., Darmanin T., Choulet O., Guittard F., *Green Chem.*, 15, 2013, 283.
257. Zhang Z., Rackemann D.W., Doherty W.O.S., O'Hara I.M., *Biotechnol. Biofuels*, 6, 2013, 153.
258. Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Pastore C., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 257, 2006, 149.
259. Hammond C., Lopez-Sanchez J.A., Ab Rahim M.H., Dimitratos N., Jenkins R.L., *Dalton T.*, 40, 2011, 3927.
260. Casiello M., Monopoli A., Cotugno P., Milella A., Dell'Anna M.M., Ciminale F., Nacci A., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 381, 2014, 99.
261. George J., Patel Y., Pillai S.M., Munshi P., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 304, 2009, 1.
262. Wang L.G., Ma Y.B., Wang Y., Liu S.M., Deng Y.Q., *Catal. Commun.*, 12, 2011, 1458.
263. Tudorache M., Protesescu L., Coman S., Parvulescu V.I., *Green Chem.*, 14, 2012, 478.
264. Malyaadri M., Jagadeeswaraiiah K., Prasad P.S.S., Lingaiah N., *Appl. Catal. A-Gen.*, 401, 2011, 153.
265. Ezhova N.N., Korosteleva I.G., Kolesnichenko N.V., Kuzmin A.E., Khadzhiev S.N., Vasileva M.A., Voronina Z.D., *Petrol. Chem+*, 52, 2012, 91.
266. Vieville C., Yoo J.W., Pelet S., Mouloungiu Z., *Catal. Lett.*, 56, 1998, 245.
267. Li J., Wang T., *J. Chem. Thermodyn.*, 43, 2011, 731.
268. Dibenedetto A., Angelini A., Aresta M., *Tetrahedron*, 67, 2011, 1308.
269. Bai R., Wang Y., Wang S., Mei F., Li T., Li G., *Fuel Process. Technol.*, 106, 2013, 209.
270. Naik P.U., Petitjean L., Refes K., Picquet M., Plasseraud L., *Adv. Synth. Catal.*, 351, 2009, 1753.
271. Algoufi Y.T., Hameed B.H., *Fuel Process. Technol.*, 126, 2014, 5.

272. Patel Y., George J., Pillai S.M., Munshi P., *Green Chem.*, 11, 2009, 1056.
273. Takagaki A., Iwatani K., Nishimura S., Ebitani K., *Green Chem.*, 12, 2010, 578.
274. Esteban J., Fuente E., Blanco A., Ladero M., Garcia-Ochoa F., *Chem. Eng. J.*, 260, 2015, 434.
275. Li J., Wang T., *Chem. Eng. Process*, 49, 2010, 530.
276. Ochoa-Gómez J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi O., Maestro-Madurga B., Pesquera-Rodríguez A., Ramírez-López C., Lorenzo-Ibarreta L., Torecilla-Soria J., Villaran-Velasco M.C., *Appl. Catal. A – Gen.*, 366, 2009, 315.
277. Rokicki G., Rakoczy P., Parzuchowski P., Sobiecki M., *Green Chem.*, 7, 2005, 529.
278. Lanjekar K., Rathod V.K., *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 2013, 1231.
279. Kim S.C., Kim Y.H., Lee H., Yoon D.Y., Song B.K., *J. Mol. Catal. B – Enzym.*, 49, 2007, 75.
280. Lee K.H., Park C.H., Lee E.Y., *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 33, 2010, 1059.
281. Jung H., Lee Y., Kim D., Han S.O., Kim S.W., Lee J., Kim Y.H., Park C., *Enzyme Microb. Technol.*, 51, 2012, 143.
282. Cushing K.A., Peretti S.W., *RSC Adv.*, 3, 2013, 18596.
283. Teng W.K., Ngoh G.C., Yusoff R., Aroua M.K., *Energ. Convers Manage.*, 88, 2014, 484.
284. Du M., Li Q., Dong W., Geng T., Jiang Y., *Res. Chem. Intermed.*, 38, 2012, 1069.
285. Lu P., Wang H., Hu K., *Chem. Eng. J.*, 228, 2013, 147.
286. Khayoon M.S., Hameed B.H., *Appl. Catal. A – Gen.*, 466, 2013, 272.
287. Climent M.J., Corma A., De Frutos P., Iborra S., Noy M., Velty A., Concepcion P., *J. Catal.*, 269, 2010, 140.
288. Tudorache M., Negoai A., Tudora B., Parvulescu V.I., *Appl. Catal. B – Environ.*, 146, 2014, 274.
289. Li Q., Zhang W., Zhao N., Wei W., Sun Y., *Catal. Today*, 115, 2006, 111.
290. Nguyen N., Demirel Y., *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 3, 2013, 209.
291. Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Ferragina C., *J. Catal.*, 268, 2009, 106.
292. Wang L., Ma Y., Wang Y., Liu S., Deng Y., *Catal. Commun.*, 12, 2011, 1458.
293. Hammond C., Sanchez J.A.L., Rahim M.H.A., Dimitratos N., Jenkins R.L., Carley A.F., He Q., Kiely C.J., Knight D.W., Hutchings G.J., *Dalton T.*, 40, 2011, 3927.
294. *Pat. US 6025504 (2000).*
295. Kumar C.R., Jagadeeswaraiiah K., Sai Prasad P.S., Lingaiah N., *Chem. Cat. Chem.*, 4, 2012, 1360.
296. *Pat. US 6495703 (2002).*
297. *Pat. EP 2174937 (2010).*
298. Lertlukkanasuk N., Phiyanalimat S., Kiatkittipong W., Arpornwichanop A., Aiouache F., Assabumrungrat S., *Chem. Eng. Process*, 70, 2013, 103.
299. *Pat. WO 2010010220 (2010).*
300. Jagadeeswaraiiah K., Kumar C.R., Sai Prasad P.S., Loidant S., Lingaiah N., *Appl. Catal. A-Gen.*, 469, 2014, 165.
301. Lewandowski W., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2006.
302. Liang L., Mao Z., Li Y., Wan C., Wang T., Zhang L., Zhang L., *Bioresources*, 1, 2006, 1.
303. Hassan E.M., Shukry N., *Ind. Crop. Prod.*, 27, 2008, 33.
304. Roslan R., Zakaria S., Chia C.H., Boehm R., Laborie M.P., *Ind. Crop. Prod.*, 62, 2014, 119.

305. Lee W.J., Lin M.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2008, 23.
306. Yamada T., Ono H., *J. Wood. Sci.*, 47, 2001, 458.
307. Yamada T., Aratani M., Kubo S., Ono S., *J. Wood. Sci.*, 53, 2007, 487.
308. Ono H., Yamada T., Hatano Y., Motohashi K., *Ad. J. Adhes.*, 59, 1996, 135.
309. Mun S.P., Jang J.P., *J. Ind. Eng. Chem.*, 15, 2009, 743.
310. Zhang T., Zhou Y., Liu D., Petrus L., *Bioresource Technol.*, 98, 2007, 1454.
311. Jin Y., Ruan X., Cheng X., Lu Q., *Bioresource Technol.*, 102, 2011, 3581.
312. Yona A.M.C., Budija F., Kricej B., Kutnara A., Pavlic M., Pori P., Tavzes C., Petric M., *Ind. Crop. Prod.*, 54, 2014, 296.
313. Ye L., Zhang J., Zhao J., Tu S., *Bioresource Technol.*, 153, 147, 2014
314. Krzan A., Zagar E., *Bioresource Technol.*, 100, 2009, 3143.
315. Demirbas A., *Energ. Source Part A*, 30, 2008, 1120.
316. D'Souza J., Yan N., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1, 2013, 534.
317. Hu S., *A Dissertation Submitted To The Ohio State University*, 2013, Columbus.
318. Grilc M., Likozar B., Levec J., *Biofuel from Lignocellulosic Biomass Liquefaction in Waste Glycerol and Its Catalytic Upgrade*. In: Dell G., Egger C., editors. *Proceedings of the World Sustainable Energy Days Next 2014*; 2014 Feb 26-28; Wels, Austria. Berlin: Springer; 2015.
319. *Pat. US 8022257* (2011).
320. Brand S., Susanti R.F., Kim S.K., Lee H., Kim J., Sang B., *Energy*, 59, 2013, 173.
321. Harry I., Ibrahim H., Thring R., Idem R., *Biomass Bioenerg.*, 71, 2014, 381.
322. Yamada T., Ono H., *Bioresource Technol.*, 70, 1999, 61.
323. Yao Y.G., Yoshioka M., Shiraishi N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1996, 1939.
324. Yoshioka M., Nishio Y., Saito D., Ohashi H., Hashimoto M., Shiraishi N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 130, 2013, 622.
325. Alma M.H., Basturk M.A., Digrak M., *J. Mater. Sci. Lett.*, 22, 2003, 1225.
326. Zhang H.R., Pang H., Zhang L., Chen X., Liao B., *J. Polym. Environ.*, 21, 2013, 329.
327. Lee S.H., Yoshioka M., Shiraishi N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 2000, 319.
328. Zhang H., Ding F., Luo C., Xiong L., Chen X., *Ind. Crop. Prod.*, 39, 2012, 47.
329. Wang Y., Wu J., Wan Y., Lei H., Yu F., Chen P., Lin X., Liu Y., Ruan R., *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 2, 2009, 32.
330. Hu S., Li Y., *Bioresource Technol.*, 161, 2014, 410.
331. Wang T.P., Zheng Z.M., Mao Z.H., *Can. J. Chem. Eng.*, 89, 2011, 171.
332. Wang H., Chen H.Z., *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 38, 2007, 95.
333. Chen F.G., Lu Z.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 2009, 508.
334. Hu S., Wan C., Li Y., *Bioresource Technol.*, 103, 2012, 227.
335. Rosa J. R., Silva I. S. V., Lima C. S. M., Pasquini D., *Ind. Crop. Prod.*, 2015.
336. Matos M., Barreiro M. F., Gandini A. : *Ind. Crop. Prod.*, 32, 7, 2010
337. Soares B., Gama N., Freire C., Barros-Timmons A., Brandão I., Silva R., Neto C.P., Ferreira A., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 2014, 846.
338. Bernardini J., Cinelli P., Anguillesi I., Coltelli M.B., Lazzeri A., *Eur. Polym. J.*, 64, 2015, 147.
339. Briones R., Serrano L., Llano-Ponte R., Labidi J., *Chem. Eng. J.*, 175, 2011, 169.
340. Jo Y.J., Ly H.V., Kim J., Kim S.S., Lee E.Y., *J. Ind. Eng. Chem.*, In Press, doi: 10.1016/j.jiec.2015.04.010.
341. Xie J., Hse C., Shupe T., Qi J., Pan H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 2014, 40207.
342. Xie J., Qi J., Hse C., Shupe T.F., *J. Forest Res.*, 26, 2015, 261.
343. Cinelli P., Anguillesi I., Lazzeri A., *Eur. Polym. J.*, 49, 2013, 1174.

344. Xie J., Qi J., Hse C.J., Shupe T.S., *BioResources*, 9, 2014, 578.
345. Xue B.L., Wen J.L., Sun R.C., *Materials*, 8, 2015, 586.
346. Xu J., Jiang J., Hse C.Y., Shupe T.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, 2014, 4009.
347. Cheng D., Wang L., Shahbazi A., Xiu S., Zhang B., *Fuel*, 130, 2014, 251.
348. Kosmela P., Hejna A., Formela K., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *Cellulose*, 23, 2016, 2929.
349. Hu S., Li Y., *Ind. Crop. Prod.*, 57, 2014, 188.
350. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 2007, 4434.
351. Martin A., Richter M., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113, 2011, 100.
352. Parzuchowski P.G., Grabowska M., Jaroch M., Kusznerczuk M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47, 2009, 3860.
353. Zhao X., Liu L., Dai H., Ma C., Tan X., Yu R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2009, 3376.
354. Parzuchowski P.G., Jaroch M., Tryznowski M., Rokicki G., *Macromolecules*, 41, 2008, 3859.
355. Parzuchowski P.G., Kiżlińska M., Rokicki G., *Polymer*, 48, 2007, 1857.
356. Shibata M., Teramoto N., Takada Y., Yoshihara S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 2010, 2998.
357. Auvergne R., Caillol S., David G., Boutevin B., Pascault J.P., *Chem. Rev.*, 114, 2014, 1082.
358. Mamiński M.Ł., Witek S., Szymona K., Parzuchowski P., *Eur. J. Wood. Prod.*, 71, 2013, 267.
359. Oudshoorn M.H.M., Rissmann R., Bouwstra J.A., Hennink W.E., *Biomaterials*, 27, 2006, 5471.
360. Son S., Shin E., Kim B.S., *Macromolecules*, 48, 2015, 600.
361. Kim Y.J., Kim B., Hyun D.C., Kim J.W., Shim H.E., Kang S.W., Jeong U., *Macromol. Chem. Phys.*, 216, 2015, 1161.
362. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mulhaupt R., *Macromolecules*, 32, 1999, 4240.
363. Gholami Z., Abdulla A.Z., Lee K.T., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 39, 2014, 327.
364. Ciriminna R., Katryniok B., Paul S., Dumeignil F., Pagliaro M., *Org. Process. Res. Dev.*, In press, doi: 10.1021/op500313x.
365. Thomas A., Müller S.S., Frey H., *Biomacromolecules*, 15, 2014, 1935.
366. *Pat. EP 1292557* (2003).
367. Salehpour S., Dubé M.A., *Macromol. React. Eng.*, 6, 2012, 85.
368. *Pat. US 5635588* (1997).
369. Krisnandi Y.K., Eckelt R., Schneider M., Martin A., Richter M., *Chem. Sus. Chem.*, 1, 2008, 835.
370. Melero J.A., Vicente G., Paniagua M., Morales G., Muñoz P., *Bioresource Technol.*, 103, 2012, 142.
371. Clacens J.M., Pouilloux Y., Barrault J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143, 2000, 687.
372. Vladimir K.D., Bullock R.M., *Nature*, 424, 2000, 530.
373. Gallezot P., *Catal. Today*, 37, 1997, 405.
374. *Pat. WO 0198243* (2001).
375. Khayoon M.S., Hameed B.H., *Appl. Catal. A-Gen.*, 433-434, 2012, 152.
376. *Pat. JP 61140534* (1986).
377. Klepáčová K., Mravec D., Bajus M., *Appl. Catal. A-Gen.*, 294, 2005, 141.
378. Behr A., Obendorf L., *Eng. Life. Sci.*, 2, 2002, 185.
379. *Pat. US 6620904* (2003).

380. García-Sancho C., Moreno-Tost R., Mérida-Robles J.M., Santamaría-González J., Jiménez-López A., Torres P.M., *Catal. Today*, 167, 2011, 84.
381. Ruppert A.M., Meelkijk J.D., Kuipers B.W., Erné B.H., Weckhuysen B.M., *Chem. Eur. J.*, 14, 2008, 2016.
382. Garti N., Aserin A., Zaidman B., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 58, 1981, 878.
383. *Pat. US* 4551561 (1985).
384. *Pat. JP* 6143627 (1994).
385. Aslan N., *Powder Technol.*, 185, 2008, 80.
386. Mat R., Samsudin R.A., Mohamed M., Johari A., *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 7, 2012, 142.
387. Chopade S.G., Kulkarni K.S., Kulkarni A.D., Topare N.S., *Acta Chim. Pharm. Indica*, 2, 2012, 8.
388. Nik Siti M.N.M.D., Idris Z., Shoot K.Y., Hassan H.A., *J. Oil. Palm Res.*, 25, 2013, 289.
389. Ionescu M., Petrovic Z.S., *J. Cell. Plast.*, 46, 2010, 223.
390. *Pat. PL* 176878 (1999).
391. *Pat. PL* 210779 (2012).
392. *Pat. US* 8816132 (2014).
393. Luo X., Hu S., Zhang X., Li Y., *Bioresource Technol.*, 139, 2013, 323.
394. Li C., Luo X., Li T., Tong X., Li Y., *Polymer*, 55, 2014, 6529.
395. Luo X., Li Y., *J. Polym. Environ.*, 22, 2014, 318.
396. Piszczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Hejna A., Haponiuk J.T., *Eur. Polym. J.*, 57, 2014, 143.
397. Piszczyk Ł., Hejna A., Danowska M., Strankowski M., Formela K., *J. Reinf. Plast. Comp.*, 34, 2015, 708.
398. Gómez E.F., Luo X., Li C., Michel Jr. F.C., Li Y., *Polym. Degrad. Stabil.*, 102, 2014, 195.
399. *Pat. App. PL* P.408610 (2014).
400. *Pat. EP* 2080778 (2012).
401. De Meulenaer B., Vanhoutte B., Huyghebaert A., *Chromatographia*, 51, 2000, 44.
402. Kainthan R.K., Muliawan E.B., Hatzikiriakos S.G., Brooks D.E., *Macromolecules*, 39, 2006, 7708.
403. Cassel S., Debaig C., Benvegna T., Chaimbault P., Lafosse M., Plusquellec D., Rollin P., *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 2001, 875.
404. Naweenkumar T., Sastry Y.S.R., Lakshiminarayana G., *J. Chromatogr.*, 298, 1984, 360.
405. McNaught A.D., Wilkinson A., *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.*, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 1997.
406. Krishnamurthi P., Ramalingam H.B., Raju K., *Adv. Appl. Sci. Res.*, 6, 2015, 44.
407. Ahmed M.K., McLeod M.P., Nézivar J., Giuliani A.W., *Spectrosc.*, 24, 2010, 601.
408. Parvulescu A., Rossi M., Della Pina C., Ciriminna R., Pagliaro M., *Green Chem.*, 13, 2011, 143.
409. Coleman M.M., Skovaneck D.J., Hu J., Painter P.C., *Macromolecules*, 21, 1988, 59.
410. Ushikusa T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 1990, 2460.
411. Hiemenz P.C., Lodge T.P., *Polymer Chemistry, Second ed.*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
412. Deshpande A.P., Krishnan J.M., Kumar S., *Rheology of Complex Fluids*, Springer-Verlag New York, New York, 2010.

413. Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Lodz University of Technology Publisher, Łódź, Poland, 2009.
414. Mezger T.G., *The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rheometers, 2., rev. ed.*, Vincentz Network, Hannover, 2006.
415. Głowińska E., Datta J., *Ind. Crop. Prod.*, 60, 2014, 123.
416. Chattopadhyay D.K., Webster D.C., *Prog. Polym. Sci.*, 34, 2009, 1068.
417. Isham R.M., Vail C.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1915, 902.
418. Di Tommaso S., Rotureau P., Crescenzi O., Adamo C., *Phys. Chem Chem Phys.*, 13, 2011, 14636.
419. Su Y., Jiang W.W., *Thermochim. Acta*, 123, 1988, 221.
420. Conceicao M.M., Candeia R.A., Silva F.C. Bezerra A.F., Fernandes Jr. V., Souza A.G., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 2007, 964.
421. Kurańska M., Prociak A., *Ind. Crop. Prod.*, 89, 2016, 182.
422. Blake E.S., Hammann W.C., Edwards J.W., Reichard T.E., Ort M.R., *J. Chem. Eng. Data*, 6, 1961, 87.
423. Ristic I.S., Bjelovic Z.D., Hollo B., Szecsenyi K.M., Budinski-Simendic J., Lazic N., Kicanovic M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 2013, 1083.
424. Castelló M., Dweck J., Aranda D.G., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 97, 2009, 627.
425. Weast R.C., *Handbook of Chemistry and Physics, 65th Edition*, CRC Press, Boca Raton, 1984.
426. Gerakines P.A., Schutte W.A., Greenberg J.M., van Dishoeck E.F., *Astron. Astrophys.*, 296, 1995, 810.
427. Prociak A., Kurańska M., Cabulis U., Kirpluks M., *Polym. Test.*, 59, 2017, 478.
428. Kurańska M., Prociak A., Cabulis U., Kirpluks M., Ryszkowska J., Auguścik M., *Ind. Crop. Prod.*, 95, 2017, 316.
429. Kim S.H., Kim B.K., *Macromol. Res.*, 16, 2008, 467.
430. Dusek K., Spirkova M., Havlicek I., *Macromolecules*, 23, 1990, 1774.
431. Zieleniewska M., Leszczyński M.K., Kurańska M., Prociak A., Szczepkowski L., Krzyżowska M., Ryszkowska J., *Ind. Crop. Prod.*, 74, 2015, 887.
432. Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes. 1st Edition*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
433. Randall D., Lee S., *The Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2002.
434. Kurańska M., Prociak A., Kirpluks M., Cabulis U., *Ind. Crop. Prod.*, 74, 2015, 849.
435. Glicksman L.R., *Heat transfer in foams*, in: Hylyard N.C., Cunningham A. (Eds.), *Low density cellular plastics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1994. p. 115.
436. Bogdan M., Hoerter J., Moore F.O., *J. Cell. Plast.*, 41, 2005, 41.
437. Singh S., Nturu M., Dedecker K., *Long Term Thermal Resistance of Pentane Blown Polyisocyanurate Laminate Boards*, API Proceedings, Salt Lake City, 2002.
438. Mangs S., Froling M., Ramnas O., Jarfelt U., *Cell. Polym.*, 21, 2002, 155.
439. Murphy J., *Long Term Aging of Closed-Celled Foam Insulation*, Proceedings of Polyurethane Technical Conference, Houston, 2010. p. 320.
440. Mosiewicki M.A., Dell'Arciprete G.A., Aranguren M.I., Marcovich N.E., *J. Compos. Mater.*, 43, 2009, 3057.
441. Modesti M., Lorenzetti A., *Eur. Polym. J.*, 39, 2003, 263.
442. Kong X., Yue J., Narine S.S., *Biomacromolecules*, 8, 2007, 3584.
443. Guo H., Gao Q., Ouyang C., Zheng K., Xu W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 2015, 42349.
444. Tan S., Abraham T., Ference D., Macosko C.W., *Polymer*, 52, 2011, 2840.

445. Bindu P., Thomas S., *J. Phys. Chem. B.*, 117, 2013, 12632.
446. Javni I., Zhang W., Petrović Z.S., *J. Polym. Environ.*, 12, 2004, 123.
447. Sormana J.L., Meredith J.C., *Macromolecules*, 37, 2004, 2186.
448. Fournier D., Du Prez F., *Macromolecules*, 41, 2008, 4622.
449. Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J., *Polym. Degrad. Stabil.*, 98, 2013, 2687.
450. Samborska-Skowron R., Balas A., *Polimery*, 48, 2003, 371.
451. Pretsch T., Jakob I., Müller W., *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 2009, 61.
452. Somania K.P., Kansaraa S.S., Patelb N.K., Rakshit A.K., *Int. J. Adhes. Adhes.*, 23, 2003, 269.
453. Tanaka R., Hirose S., Hatakeyama H., *Bioresource Technol.*, 99, 2008, 3810.
454. Cervantes-Uc J.M., Moo Espinosa J.I., Cauich-Rodriguez J.V., Avila-Ortega A., Vazquez-Torres H., Marcos-Fernandez A., San Roman J., *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 2009, 1666.
455. Pawlik H., Prociak A., *J. Polym. Environ.*, 20, 2012, 438.
456. Zhang L., Zhang M., Zhou Y., Hu L., *Polym. Degrad. Stabil.*, 98, 2013, 2784.
457. Berta M., Lindsay C., Pans G., Camino G., *Polym. Degrad. Stabil.*, 91, 2006, 1179.
458. Babrauskas V., Peacock R.D., *Fire Safety J.*, 18, 1992, 255.
459. Schartel B., Hull T.R., *Fire Mater.*, 31, 2007, 327.
460. Qian L., Feng F., Tang S., *Polymer*, 55, 2014, 95.
461. Zhang M., Pan H., Zhang L., Hu L., Zhou Y., *Ind. Crop. Prod.*, 59, 2014, 135.
462. Kurańska M., Prociak A., Michałowski S., Cabulis U., Kirpluks M., *Polimery*, 61, 2016, 625.

Spis rysunków

Rys. 1. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie i na świecie w latach 1950-2015 [1].	10
Rys. 2. Główne składniki oleju rzepakowego, obecne w postaci triglicerydów: a - kwas oleinowy, b - kwas linolowy, c - kwas linolenowy.	14
Rys. 3. Schemat procesu hydroformylowania na przykładzie triglicerydu zawierającego reszty kwasów oleinowego, linolowego i linoleinowego.	15
Rys. 4. Produkcja biodiesla w Unii Europejskiej i na świecie w latach 2000-2012 [71].	20
Rys. 5. Schemat transestryfikacji triglicerydów prowadzącej do otrzymania biodiesla.	21
Rys. 6. Schematyczny przebieg procesu glicerolizy mocznika.	33
Rys. 7. Przykładowa struktura poligliceriny otrzymanej w wyniku polimeryzacji surowej gliceryny.	39
Rys. 8. Ogólny schemat polimeryzacji glicerolu.	47
Rys. 9. Możliwe struktury otrzymanych poligliceroli: (a) liniowe, (b) rozgałęzione, (c) cykliczne.	48
Rys. 10. Główne kwasy tłuszczowe wchodzące w skład oleju rycynowego.	48
Rys. 11. Ogólny schemat reakcji poliglicerolu z kwasem rycynolowym obecnym w oleju rycynowym.	49
Rys. 12. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na liczbę hydroksylową skondensowanej gliceryny odpadowej.	51
Rys. 13. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na liczbę hydroksylową otrzymanych biopolioli.	52
Rys. 14. Wpływ temperatury oraz czasu trwania reakcji na zawartość wody skondensowanej gliceryny odpadowej.	53
Rys. 15. Widma FTIR gliceryny odpadowej, oleju rycynowego oraz produktów otrzymanych podczas obu etapów syntezy.	54
Rys. 16. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR skondensowanej gliceryny odpadowej.	56
Rys. 17. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.	57
Rys. 18. Wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR skondensowanej gliceryny odpadowej.	58

Rys. 19. Wpływ czasu trwania reakcji na widma FTIR biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.	59
Rys. 20. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR produktów ubocznych pierwszego etapu syntezy.	59
Rys. 21. Wpływ temperatury reakcji na widma FTIR produktów ubocznych drugiego etapu syntezy.	60
Rys. 22. Wartości lepkości produktów otrzymanych w (a) pierwszym oraz (b) drugim etapie syntezy, zmierzone w temperaturze 25 i 50 °C.	61
Rys. 23. Krzywe płynięcia dla odpadowej gliceryny skondensowanej w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C.	62
Rys. 24. Krzywe płynięcia dla biopolioli otrzymanych w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C.	63
Rys. 25. Krzywe lepkościowe dla (a) skondensowanej gliceryny oraz (b) biopoliolu przygotowanych w temperaturze 180 °C.	64
Rys. 26. Krzywe DSC dla użytych surowców oraz produktu obu etapów syntezy.	68
Rys. 27. Przykładowy schemat utleniania cząsteczki poliglicerolu.	69
Rys. 28. Krzywe DTG gliceryny odpadowej skondensowanej w różnych temperaturach.	70
Rys. 29. Schemat procesu dekompozycji termicznej rozgałęzionych poligliceroli poprzez quasi-pierścienie sześciocłonowe.	71
Rys. 30. Krzywe DTG biopolioli otrzymanych podczas drugiego etapu syntezy.	71
Rys. 31. Wpływ czasu trwania reakcji na przebieg krzywych DTG skondensowanej gliceryny odpadowej.	72
Rys. 32. Wpływ czasu trwania reakcji na przebieg krzywych DTG otrzymanych biopolioli.	73
Rys. 33. Trójwymiarowe widma FTIR produktów degradacji skondensowanej gliceryny odpadowej otrzymanej w temperaturze (a) 160 °C, (b) 180 °C i (c) 200 °C oraz biopolioli otrzymanych w temperaturze (d) 160 °C, (e) 180 °C i (f) 200 °C.	74
Rys. 34. Widma FTIR produktów degradacji (a) skondensowanej gliceryny odpadowej oraz (b) otrzymanych biopolioli.	75
Rys. 35. Schematy reakcji zachodzących z udziałem izocyjanianów podczas otrzymywania pianek PUR-PIR.	82
Rys. 36. Wpływ zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej na zawartość komórek zamkniętych i współczynnik przewodności cieplnej pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 200.	87
Rys. 37. Wpływ zawartości biopoliolu w mieszaninie polioliowej na zawartość komórek zamkniętych i współczynnik przewodności cieplnej pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 250.	88
Rys. 38. Wpływ zawartości biopoliolu oraz indeksu izocyjanianowego na (a) moduł zachowawczy i (b) moduł stratności pianek PUR-PIR.	91
Rys. 39. Widma FTIR przygotowanych pianek PUR-PIR.	93
Rys. 40. Krzywe DTG polioli zastosowanych do otrzymania sztywnych pianek PUR-PIR.	95
Rys. 41. Krzywe DTG badanych pianek PUR-PIR.	96
Rys. 42. Szybkość wydzielania ciepła badanych pianek PUR-PIR.	97

Spis tabel

Tabela 1. Średnia cena glicerolu w latach 2001-2012 [126, 127]	24
Tabela 2. Produkcja 1,3-PDO z czystej i odpadowej gliceryny z wykorzystaniem różnego rodzaju mikroorganizmów.	29
Tabela 3. Produkcja 1,3-PDO na drodze hydrogenolizy glicerolu z wykorzystaniem różnych katalizatorów.	30
Tabela 4. Estryfikacja czystej i odpadowej gliceryny z wykorzystaniem różnych katalizatorów.	32
Tabela 5. Porównanie właściwości sztywnych pianek poliuretanowych.	43
Tabela 6. Kompozycja zastosowanej gliceryny odpadowej.	46
Tabela 7. Wartości liczb falowych poszczególnych sygnałów absorpcyjnych otrzymanych widm FTIR.	55
Tabela 8. Dopasowanie odpowiednich modeli matematycznych do otrzymanych wyników analizy reologicznej.	66
Tabela 9. Wartości początkowej temperatury utleniania dla otrzymanych materiałów.	68
Tabela 10. Analiza sygnałów obserwowanych na widmach FTIR produktów degradacji otrzymanych materiałów.	75
Tabela 11. Właściwości polioli stosowanych do otrzymania pianek PUR-PIR.	76
Tabela 12. Formułacje badanych pianek PUR-PIR.	78

Tabela 13. Właściwości przygotowanych pianek PUR-PIR.....	81
Tabela 14. Zdjęcia SEM struktury sztywnych pianek PUR-PIR.....	83
Tabela 15. Wartości współczynników przewodności cieplnej składników pianek PUR-PIR [433]	85
Tabela 16. Wartości wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości sztywnych pianek PUR-PIR.....	90
Tabela 17. Wyniki analizy DMA sztywnych pianek PUR-PIR.....	92
Tabela 18. Charakterystyka degradacji termicznej sztywnych pianek PUR-PIR.....	94
Tabela 19. Parametry opisujące palność przygotowanych sztywnych pianek PUR-PIR.....	98

Dorobek naukowy

Publikacje:

- Jazani O.M., Rastin H., Formela K., **Hejna A.**, Shahbazi M., Farkiani B., Saeb M.R., *An investigation on the role of GMA grafting degree on the efficiency of PET/PP-g-GMA reactive blending: morphology and mechanical properties*, Polymer Bulletin, 2017, doi:10.1007/s00289-017-1962-x (IF = 1,371, Polymer Science, Q3)
- **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, 113. (IF = 3,449, Agricultural Engineering, Q1)
- **Hejna A.**, Kosmela P., Formela K., Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., *Potential applications of crude glycerol in polymer technology – Current state and perspectives*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 66, 449, (IF = 6,798, Green & Sustainable Science & Technology, Q1)
- 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, 2929, doi: 10.1007/s10570-016-1034-7 (IF = 3,195, Polymer Science, Q1)
- Formela K., **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Reza Saeb M., Colom X., *Processing and structure-property relationships of natural rubber/wheat bran composites*, Cellulose, 2016, 23, 3157, doi:10.1007/s10570-016-1020-0 (IF = 3,195, Polymer Science, Q1)
- **Hejna A.**, Kosmela P., Kopczyńska M., Haponiuk J.T., Piszczyk Ł., *Microwave assisted liquefaction with crude glycerol as a potential method of brewer's spent grain utilization*, Chemistry & Chemical Technology, 2016, 10, 445, doi: 10.23939/chcht10.04.445.
- **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, Polymer Science, Q4)

- **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, 2016, 37, 881 (IF = 2,004, Polymer Science, Q2)
- 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, 50.
- **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Formela K., *Ocena właściwości przetwórczych, mechanicznych oraz morfologii spienianych kompozytów poliuretanowo-gumowych*, Materiały Kompozytowe, 2015, 4, 38.
- **Hejna A.**, Formela K., Reza Saeb M., *Processing, mechanical and thermal behavior assessments of polycaprolactone/agricultural wastes biocomposites*, Industrial Crops and Products, 2015, 76, 725. (IF = 3,449, Agricultural Engineering, Q1)
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Formela K., Danowska M., Strankowski M., *Effect of ground tire rubber on structural, mechanical and thermal properties of flexible polyurethane foams*, Iranian Polymer Journal, 2015, 24, 74 (IF = 1,684, Polymer Science, Q2)
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Formela K., Danowska M., Strankowski M., *Rigid polyurethane foams modified with ground tire rubber – mechanical, morphological and thermal studies*, Cellular Polymers, 2015, 2, 45 (IF = 0,615, Polymer Science, Q4)
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Danowska M., Strankowski M., Formela K., *Polyurethane/ground tire rubber composite foams based on polyglycerol: processing, mechanical and thermal properties*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2015, 34, 708 (IF = 0,901, Polymer Science, Q3)
- Formela K., Wąsowicz D., Formela M., **Hejna A.**, Haponiuk J., *Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems*, Iranian Polymer Journal, 2015, 24, 289 (IF = 1,684, Polymer Science, Q2)
- Piszczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., **Hejna A.**, Haponiuk J.T., *Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol*, European Polymer Journal, 2014, 57, 143 (IF = 3,485, Polymer Science, Q1)

- Haponiuk J.T., **Hejna A.**, Piszczyk Ł., *Wykorzystanie surowców odnawialnych i odpadowych w syntezie poliuretanów*, *Elastomery*, 2014, 100, 3, 21.
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Formela K., Danowska M., Strankowski M., *Morfologia, właściwości mechaniczne i termiczne elastycznych pianek poliuretanowych modyfikowanych glinokrzemianami warstwowymi*, *Polimery*, 2014, 11-12, 59, 783 (IF = 0,718, Polymer Science, Q4)
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Formela K., Danowska M., Strankowski M., *Wpływ bezhalogenowych związków zmniejszających palność na strukturę, właściwości mechaniczne i termiczne elastycznych pianek poliuretanowych otrzymanych z udziałem poligliceryny*, *Przemysł Chemiczny* 2014, 93, 1, 70 (IF = 0,367, Engineering, Chemical, Q4)

Książki, monografie:

- Formela K., **Hejna A.**, Haponiuk J., Tercjak A., *In situ processing of biocomposites via reactive extrusion* W: Ray D. (edytor), *Biocomposites for High-Performance Applications. Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development*, Duxford: Woodhead Publishing; 2017.
- Haponiuk J.T., **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Datta J., Formela K., *Renewable resources for polyurethanes and polyurethane composites: A review* W: Mukbaniani O.V., Abadie M.J.M., Tatrishvili T. (edytorzy), *Chemical Engineering of Polymers. Production of Functional and Flexible Materials*, New Jersey: Apple Academic Press, Inc.; 2016.

Doniesienia konferencyjne (plakaty i wystąpienia):

- **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.
- Piszczyk Ł., **Hejna A.**, Kosmela P., Szmajda M., Strankowski M., *Production and characterization of biopolyols from bran and straw oat*, Baltic Polymer Symposium 2015, Sigulda, Latvia, 16-18.09.2015.
- **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., *The effects of halogen-free flame retardants on synthesis and properties of rigid polyurethane foams synthesized from polyglycerol*,

VII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, Lviv, 19-24.05.2014.

- **Hejna A.**, Piszczyk Ł., Haponiuk J.T., *Basic properties of polyurethane foams depending on the storage time of resin blends*, VII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, Lviv, 19-24.05.2014.

Zgłoszenia patentowe:

- Ł. Piszczyk, M. Danowska, P. Kosmela, **A. Hejna**, K. Węsierska, J.T. Haponiuk, *Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej*, zgłoszenie patentowe nr P 413788.
- Ł. Piszczyk, M. Danowska, P. Kosmela, **A. Hejna**, M. Strankowski, J.T. Haponiuk, *Sposób wytwarzania pianki poliuretanowej na bazie biomasy ligninocelulozowej*, zgłoszenie patentowe nr P 413790.
- Ł. Piszczyk, M. Danowska, P. Kosmela, **A. Hejna**, M. Strankowski, J.T. Haponiuk, *Sztywna pianka poliuretanowa na bazie biomasy ligninocelulozowej o zmniejszonej palności*, zgłoszenie patentowe nr P 413814.
- Ł. Piszczyk, M. Danowska, P. Kosmela, **A. Hejna**, K. Węsierska, J.T. Haponiuk, *Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej*, europejskie zgłoszenie patentowe nr EP. 15460078.7.

Sumarycznie:

- 19 publikacji naukowych, w tym 15 w czasopismach z listy JCR, 1 publikacja w czasopiśmie indeksowanym w bazach Scopus, Google Scholar i Chemical Abstracts, 3 publikacje w czasopismach branżowych,
- liczba cytowań (bez autocytowań): 25, indeks Hirscha: 4 (wg bazy Web of Science),
- sumaryczny impact factor publikacji – 33,530, najwyższy – 6,798,
- 4 zgłoszenia patentowe, 3 krajowe, 1 o zasięgu europejskim,
- 2 rozdziały w książkach,
- 1 wystąpienie na konferencji międzynarodowej, 3 postery na konferencjach międzynarodowych.