

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ
I PETROCHEMII

Mgr Damian Kiełkiewicz

Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

***Poliuretany nieizocyjanianowe
na bazie epoksydowanych olejów roślinnych***

Plant oils based non-isocyanate polyurethanes

Rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Opiekun pomocniczy: dr hab. Lech Iwański

Gliwice 2024

Praca sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu DWD/4/21/2020.

Składam serdeczne podziękowania Pani Profesor dr hab. inż. Annie Chrobok za nieocenioną pomoc, przekazaną wiedzę, nieustanne wsparcie oraz trud włożony we wspaniałą opiekę promotorską.

Pragnę także gorąco podziękować Paniom Dr inż. Agnieszce Siewniak oraz Dr inż. Katarzynie Zielińskiej za współpracę, cenne rady, okazaną życzliwość i pomoc.

Dziękuję moim bliskim za cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie podczas pisania pracy. Szczególnie pragnę podziękować moim Rodzicom oraz Kasi za wszelką pomoc, nieustającą motywację i wiarę we mnie.

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów i akronimów	7
1. Wprowadzenie i cel pracy	9
2. Część literaturowa	11
2.1 Poliuretany	11
2.1.1 Metody syntezy poliuretanów	12
2.1.2 Monomery izocyjanianowe	13
2.2 Metody otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych NIPU	18
2.3 NIPU z węglanów cyklicznych i poliamin	19
2.3.1 Metody otrzymywania węglanów cyklicznych	20
2.4 Katalizatory reakcji związków epoksydowych i CO ₂	23
2.4.1 Ciecze jonowe jako katalizatory	27
2.5 Zastosowania polihydroksyuretanów	29
2.5.1 Kleje NIPU	29
2.5.2 Powłoki NIPU	32
2.5.3 Piany NIPU	35
3. Wyniki badań i ich omówienie	40
3.1 Charakterystyka surowców	40
3.1.1 Olej z karczocha hiszpańskiego	40
3.1.2 Olej szafranowy	44
3.1.3 Olej lniany	46
3.1.4 Epoksydowany olej sojowy	48
3.2 Epoksydacja olejów	49
3.2.1 Epoksydacja oleju z karczocha hiszpańskiego	51
3.2.2 Epoksydacja oleju szafranowego	53
3.2.3 Epoksydacja oleju lnianego	53
3.3 Otrzymywanie węglanów cyklicznych	54
3.3.1 Karbonizacja oleju z karczocha hiszpańskiego	54
3.3.2 Karbonizacja oleju szafranowego	55
3.3.3 Karbonizacja oleju lnianego	56
3.3.4 Karbonizacja epoksydowanego oleju sojowego	56
3.3.5 Karbonizacja epoksydowanego oleju sojowego w skali wielkolaboratoryjnej	74
3.4 Synteza polihydroksyuretanów	77

3.4.1	Wpływ struktury związków poliaminowych na zdolność sieciowania węglanów cyklicznych	77
3.4.2.	Wpływ rodzaju poliaminy na właściwości polihydroksyuretanów.....	81
3.4.3.	Addukty oligoamidowe.....	86
3.4.4.	Wpływ plastyfikatora na właściwości NIPU.....	89
3.4.5.	Związki przyspieszające reakcję węglanu cyklicznego z poliaminą	89
3.4.6.	Kompozyty NIPU.....	91
4.	Produkty polihydroksyuretanowe.....	95
4.1.	Piany polihydroksyuretanowe.....	95
4.1.1	Badania właściwości mechanicznych pian polihydroksyuretanowych	103
4.1.2	Analiza morfologii pian	106
4.1.3.	Testy otrzymywana pian polihydroksyuretanowych w firmie Leda Polymer sp. z o.o... ..	107
4.6.	Kleje polihydroksyuretanowe.....	114
5.	Koncepcja instalacji wytwarzania poliuretanów nieizocyjanianowych.....	120
5.1.	Schemat ideowy procesu otrzymywania cyklicznych węglanów	121
5.2.	Węzeł syntezy węglanów cyklicznych 100.....	122
5.3.	Węzeł syntezy pian polihydroksyuretanowych 200	124
5.4.	Węzeł syntezy klejów polihydroksyuretanowych 300.....	125
5.5.	Wycena kosztu wytworzenia NIPU	130
6.	Podsumowanie i wnioski	132
7.	Część eksperymentalna	136
7.1	Metody analityczne.....	136
7.1.1	Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)	136
7.1.2	Chromatografia gazowa (GC).....	136
7.1.3	Analiza termiczna (TG i DSC).....	137
7.1.4.	Spektrometria masowa (MS).....	138
7.1.5	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)	138
7.1.6	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	139
7.1.7	Analizy miareczkowe	139
7.1.8	Analiza lepkości	141
7.1.9	Oznaczanie czasu żelowania.....	141
7.1.10	Analizy mechaniczne	141
7.2	Odczynniki.....	142

7.3	Aparatura badawcza	147
7.3.1.	Epoksydacja olejów	147
7.3.2.	Synteza węglanów cyklicznych	147
7.3.3.	Badania właściwości mechanicznych	148
7.4	Sposób wykonywania doświadczeń (procedury preparatywne)	149
7.4.1.	Epoksydacja olejów	149
7.4.2.	Otrzymywanie węglanów cyklicznych	150
7.4.3.	Otrzymywanie tworzyw polihydroksyuretanowych	151
7.4.4.	Przygotowanie próbek do badań mechanicznych	152
7.4.5.	Przygotowanie próbek kompozytów	153
7.4.6.	Przygotowanie pian NIPU	154
8.	Wykaz dorobku naukowego	155
9.	Załączniki	160
10.	Literatura	162

Wykaz stosowanych skrótów i akronimów

NIPU	poliuretany nieizocyjanianowe
PHU	tworzywa polihydroksyuretanowe
IR	spektroskopia w podczerwieni
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
MS	spektrometria mas
¹ H NMR	spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego
GC	chromatografia gazowa
BSA	N,O-bis (trimetylosililo) acetamid
CNO	crude natural oil – naturalny olej roślinny
ECNO	epoxidized crude natural oil - epoksydowany naturalny olej roślinny
CCO	cykliczny węglan z epoksydowanego oleju z karczocha hiszpańskiego
CSFO	cykliczny węglan z epoksydowanego oleju szafranowego
CLSO	węglan cykliczny z epoksydowanego
CSBO	węglan zykliczny z epoksydowanego oleju sojowego
EDGBD	eter diglicydylowy 1,4-butandiolu
ESBO	epoksydowany olej sojowy
CCEW	cykliczna grupa węglanowa
AHEW	Active Hydrogen Equivalent Weight
DOTP	tereftalan bis(2-etyloheksylu)
DBU	1,8-diazabicyklo [5.4.0] undek-7-en
TBD	1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en
DABCO	1,4-diazobicyklo[2.2.2]oktan
CNF	nanowłókna celulozowe NG01NC0201
CNC	Celuloza nanokrystaliczna NG01NC0101
PTFE	politetrafluoroetylen
CFD	odkształcenie pod wpływem siły ściskającej
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
EVA	kopolimery etylenu z octanem winylu
PO	poliolefiny
PUR	poliuretany
TG	termograwimetria
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
LEP	liczba epoksydowa
LJ	liczba jodowa
LOH	liczba hydroksylowa
LZ	liczba zmydlania

ILs	ciecze jonowe
VOC	lotne związki organiczne
MDI	metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian
TDI	2,4-diizocyjanianotoluen
HDI	diizocyjanian heksametylenu
IPDI	diizocyjanian izoforonu
DMF	dimetyloformamid
DMSO	dimetylosulfotlenek
NMP	N-metylo-2-pirolidon
BPA	bisfenol A
MOF	struktury metaloorganiczne
TMPTGE	eter triglicydytowy trimetylopropanu
TMPTC	węglan triglicydytowy trimetylopropanu
PDMS	kompozycja amino- telecheliczna polidimetylosiloksanów
DMAP	4-(dimetyloamino)-pirydyna

1. Wprowadzenie i cel pracy

Tworzywa polihydroksyuretanowe (NIPU, *non-isocyanate polyurethanes*), otrzymywane w reakcji cyklicznych węglanów ze związkami poliaminowymi, dzięki eliminacji z procesu syntezy szkodliwych związków izocyjanianowych, a także stosowanego w ich syntezie fosgenu, stanowią zrównoważoną alternatywę dla klasycznych poliuretanów. Dodatkowymi korzyściami są również możliwość zastąpienia surowców petrochemicznych związkami odnawialnymi, a także możliwość wykorzystania CO₂ w syntezie węglanów cyklicznych. Pomimo zalet, NIPU mają również pewne ograniczenia utrudniające ich zastosowanie przemysłowe. Synteza polihydroksyuretanów wiąże się z dwoma głównymi problemami: niską reaktywnością dwutlenku węgla w reakcji ze związkami epoksydowymi oraz dużo niższą szybkością reakcji węglanów cyklicznych z poliaminami w porównaniu do reakcji polioli z izocyjanianami. W pierwszym przypadku prowadzi to do wydłużenia czasu syntezy cyklicznych węglanów, sięgającego nawet kilkudziesięciu godzin. Natomiast w drugim przypadku pojawiają się trudności z uzyskaniem piany, ponieważ z powodu powolnego utwardzania następuje opadanie, spowodowane ucieczką czynnika spieniającego z kompozycji przed jej całkowitym usieciowaniem.

Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie skutecznej metody otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych (PHU) na bazie epoksydowanych olejów roślinnych, a także opracowanie produktów, takich jak piany i kleje NIPU oraz przygotowanie założeń do technologii ich wytwarzania, umożliwiające włączenie jej do oferty Łukasiewicz-Institutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” oraz potencjalne wdrożenie ich do praktyki przemysłowej.

W pierwszym etapie przeprowadzono badania nad epoksydacją olejów z karczocha hiszpańskiego oraz szafranowego i lnianego, przebiegającą w obecności nadtlenu wodoru i kwasu mrówkowego. Badania poprzedzono analizą składu i określeniem własności fizykochemicznych, a warunki reakcji oraz ilości czynników epoksydujących dostosowano do stopnia nienasylenia stosowanych olejów.

W kolejnym etapie uzyskane epoksydowane oleje poddano karbonizacji w reakcji z dwutlenkiem węgla, w celu uzyskania odpowiednich węglanów cyklicznych. W badaniach skupiono się na skróceniu czasu syntezy oraz uzyskaniu produktów o maksymalnej reaktywności w reakcjach ze związkami poliaminowymi. Badania obejmowały szeroki przegląd katalizatorów, ze szczególnym uwzględnieniem IV-rzędowych soli amoniowych i fosfoniowych, katalizatorów organometalicznych, nieorganicznych oraz różnych cieczy jonowych. Warunki reakcji zostały dobrane na podstawie monitorowania jej postępu za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz analizy spadku liczby epoksydowej. Otrzymane produkty charakteryzowano za pomocą spektrometrii mas (MS) oraz jądrowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR).

Tworzywa polihydroksyuretanowe syntezowano na bazie otrzymanych uprzednio węglanów cyklicznych oraz szeregu alifatycznych, cykloalifatycznych oraz aromatycznych poliamin. W celu poprawy właściwości mechanicznych, do sieciowania użyto adduktów oligoamidowych syntezowanych z zastosowaniem związków poliaminowych oraz dimeru kwasowego. Przeprowadzono również próby modyfikacji NIPU za pomocą plastyfikatorów oraz napełniaczy. Dla wybranych układów określono czasy żelowania oraz przeprowadzono analizy termograwimetryczne. Ponadto wykonano wstępne badania mechaniczne otrzymanych produktów mające na celu ocenę ich właściwości użytkowych.

Otrzymane tworzywa polihydroksyuretanowe stanowiły bazę do otrzymywania pian oraz klejów typu hot-melt. Opracowano kompozycje pianowe, skupiając się w szczególności na doborze węglanu cyklicznego o odpowiedniej reaktywności oraz środka spieniającego, a także określono optymalne warunki procesu spieniania. Wykonano próby pozyskiwania pian NIPU u partnera przemysłowego mające na celu potwierdzenie możliwości ich otrzymywania w większej skali, a także przeprowadzono serie badań dotyczących możliwości zastosowania NIPU jako kleju typu hot-melt. Na bazie otrzymanych wyników opracowano założenia do projektu technicznego i wytyczne do przeprowadzenia wszystkich niezbędnych operacji.

2. Część literaturowa

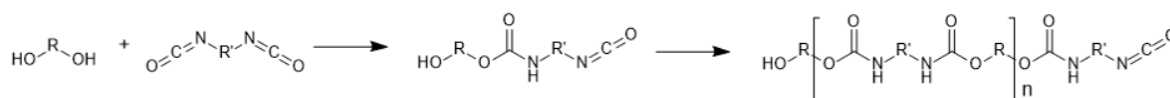
2.1 Poliuretany

Poliuretany, wynalezione w latach trzydziestych XX wieku przez zespół Otto Bayera [1, 2] jako alternatywa dla gumy, są polimerami o bardzo szerokim spektrum zastosowań, otrzymywanymi zwykle w wyniku poliaddycji organicznych izocyjanianów aromatycznych lub alifatycznych ze związkami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe (poliolami) [3, 4, 5]. Światowy rynek poliuretanów w 2023 roku był wyceniany na 78,07 mld dolarów, a podział w zależności od zastosowań był następujący: piany miękkie (48,9 %) i sztywne (26,1 %), powłoki (11,2 %), elastomery (7,8 %), spoiwa i uszczelniacze (2,6 %) i inne (3,4 %). Średni skumulowany wskaźnik wzrostu dla poszczególnych segmentów do 2030 roku wynosi 4 % [6]. W Polsce produkcja pianek elastycznych, po dwukrotnym wzroście w latach 2006-2016 z ok. 100 tys. ton piany do ok. 200 tys. ton, obecnie rośnie stabilnie i w aktualnie poziom produkcji szacowany jest na ok. 240 tys. ton rocznie [7].

Około 90 % światowej produkcji poliuretanów oparte jest na dwóch związkach izocyjanianowych: metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanian (MDI) oraz 2,4-diizocyjanianotoluen (TDI) [8]. Z uwagi na swą wysoką reaktywność, zarówno MDI, jak i TDI wykazują silne działanie drażniące i toksyczne w warunkach aplikacji, powodując podrażnienia skóry i błon śluzowych oraz są przyczyną powstawania astmy zawodowej. Ponadto w ich syntezie surowcem jest silnie trujący i duszący fosgen [9]. Powyższe względy sprawiają, że w niedalekiej przyszłości zastosowanie izocyjanianów stanie się utrudnione również ze względów prawnych - widać dążenie regulatorów, zarówno europejskich jak i amerykańskich (REACH, NIOSH) do wprowadzenia całkowitego ograniczenia ich stosowania [10]. Również wrażliwość nieutwardzonych kompozycji poliuretanowych na wilgoć, w przypadku niewłaściwego przechowywania, stwarza zagrożenie zajścia nieodwracalnej reakcji składnika izocyjanianowego z wodą, w wyniku której powstaje utwardzony, niezdatny do użytku produkt, a niestabilność hydrolityczna wiązań w łańcuchu polimerowym poliuretanów powoduje słabą odporność na warunki atmosferyczne i niską odporność chemiczną.

2.1.1 Metody syntezy poliuretanów

W literaturze znanych jest wiele metod syntezy poliuretanów. Powstają one zwykle w wyniku reakcji polimeryzacji addytywnej wielofunkcyjnych organicznych izocyjanianów (dwu- lub więcej funkcyjnych) ze związkami wielowodorotlenowymi (glikole i poliole). Reakcja przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat reakcji otrzymywania poliuretanów

Katalizatorami reakcji otrzymywania poliuretanów mogą być aminy trzeciorzędowe, trialkilofosfiny, a także związki metaloorganiczne. W praktyce często do tego celu używa się DABCO (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan).

Synteza poliuretanów (PU) to złożony proces, który może być realizowany na wiele sposobów, dostosowanych do osiągnięcia specyficznych właściwości i zastosowań. Do najczęściej stosowanych metod należą: metoda prepolimerowa, metoda jednorazowego dozowania oraz alternatywne drogi syntezy, które minimalizują użycie toksycznych izocyjanianów.

Metoda prepolimerowa jest szeroko stosowana w syntezie poliuretanów. Polega na początkowej reakcji diizocyjanianów z poliolami, co prowadzi do utworzenia prepolimeru, który następnie reaguje z wydłużaczami łańcucha lub środkami sieciującymi, tworząc finalny produkt poliuretanowy. Na przykład, w syntezie segmentowanych poliuretanów, oligomeryczne polioli są zakończone diizocyjanianami, co prowadzi do utworzenia prepolimeru, który można dalej przetwarzać w folie lub elastomery [11,12]. Metoda ta pozwala na kontrolę masy cząsteczkowej oraz struktury powstającego polimeru, co jest kluczowe dla dostosowania właściwości mechanicznych końcowego produktu [13,14].

Metoda jednorazowego dozowania polega na jednoczesnym mieszaniu wszystkich reagentów, w tym diizocyjanianów, polioli i dodatków. Choć jest to podejście prostsze i szybsze, może prowadzić do mniejszej kontroli nad strukturą i właściwościami polimeru [15].

Metoda ta jest szczególnie korzystna przy produkcji elastycznych pian poliuretanowych, gdzie pożądane są szybka reakcja i ekspansja [16].

W wyniku reakcji dwufunkcyjnych substratów tworzą się liniowe poliuretany o właściwościach termoplastycznych. Wprowadzenie do reakcji niewielkiej ilości substratu trójfunkcyjnego powoduje tworzenie się poliuretanów rozgałęzionych i w niewielkim stopniu usieciowanych. Przy większym udziale wielofunkcyjnego substratu tworzą się poliuretany o dużej gęstości usieciowania. Istnieje też możliwość przekształcenia w elastomery usieciowane w wyniku reakcji z nadmiarem diizocyjanianu [17].

Dodatkowo, coraz większą popularność zyskuje synteza poliuretanów z materiałów pochodzenia roślinnego. Na przykład poliuretany otrzymywane z olejów roślinnych lub innych odnawialnych surowców mogą być syntezowane przy użyciu metod takich jak samokondensacja typu AB, gdzie kwasy tłuszczowe są wykorzystywane jako monomery [18]. Takie podejście zwiększa zrównoważony rozwój materiałów, jednocześnie umożliwiając dostosowanie właściwości fizycznych w zależności od źródła i struktury bio-polioli. W zależności od rodzaju użytych substratów i ich stosunku molowego, a także typu i stężenia katalizatora możliwe jest otrzymanie różnych typów tworzyw poliuretanowych:

- poliuretany liniowe
- elastomery uretanowe
- termoplastyczne elastomery poliuretanowe
- pianki poliuretanowe
- żywice poliuretanowe
- lakiery i powłoki ochronne
- kleje i masy zalewowe
- polimoczniki.

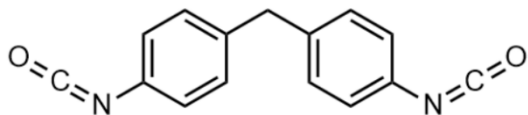
2.1.2 Monomery izocyjanianowe

Izocyjaniany to pochodne kwasu izocyjanowego, $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$, w których grupy alkilowe lub aryłowe są bezpośrednio połączone z resztą NCO poprzez atom azotu [19]. Strukturalnie izocyjaniany (imidy kwasu węglowego) są izomerami cyjanianów, $\text{ROC}\equiv\text{N}$ (nityli kwasu węglowego) i tlenków nitylu, $\text{RC}\equiv\text{N}-\text{O}$ (pochodnych kwasu karboksylowego). Izocyjaniany są wysoce reaktywnymi cieczami lub ciałami stałymi, otrzymywanymi zwykle w skali

przemysłowej metodą fosgenowania amin pierwszorzędowych [20]. Najważniejszymi z przemysłowego punktu widzenia związkami izocyjanianowymi są metylenodifenylodiiizocyjanian (MDI), którego światowe zdolności produkcyjne w 2018 roku wyniosły 9,79 mln ton [21] oraz diizocyjanianotoluen [TDI], którego zdolności produkcyjne oszacowano na 3,36 mln ton. Oprócz powyższych, znaczenie rynkowe mają również izocyjaniany alifatyczne, takie jak diizocyjanian heksametylenu (HDI) oraz diizocyjanian izoforonu (IPDI), jednak ich produkcja jest znacząco mniejsza

2.1.2.1 MDI

Jako "czysty" MDI przyjmuje się izomer 4,4'-metylenodifenylodiiizocyjanianu, jednak produkty handlowe stanowią zwykle mieszaninę 4,4'-MDI, dwóch izomerów: 2,4'- i 2,2'-MDI oraz polimerycznego MDI (PMDI) o funkcyjności, określanej jako średnia zawartość grup izocyjanianowych na jedną cząsteczkę wynoszącą przeciętnie pomiędzy 2,3 a 3,0 [22]. PMDI jest brązową cieczą, stabilną w szerokim zakresie temperatur. Stanowi mieszaninę poliaromatycznych izocyjanianów zawierającą związki dwupierścieniowe (MDI), trójpierścieniowe oraz związki o wyższej masie cząsteczkowej. Wraz ze wzrostem zawartości produktów o wyższej masie cząsteczkowej wzrasta lepkość oraz funkcyjność związku. Monomeryczny MDI (MMDI) jest uzyskiwany na drodze destylacji z PMDI. MMDI zawierające wyłącznie czyste 4,4'-MDI jest w temperaturze pokojowej krystalicznym ciałem stałym, jednak wraz ze wzrostem zawartości 2,4'-MDI oraz trój- lub więcej pierścieniowego PMDI staje się cieczą. MDI używane w produkcji pianek poliuretanowych charakteryzuje się funkcyjnością w zakresie 2,6-2,7, i zazwyczaj zawiera 30-40% czystego MDI. Poniżej przedstawiono struktury i podstawowe właściwości poszczególnych izomerów oraz PMDI [23]:

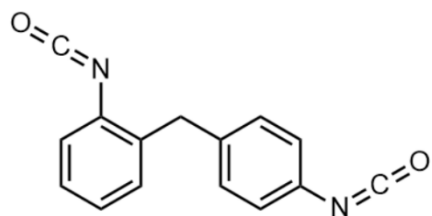
4,4'-metylenodifenyldiizocyanian

CAS: 101-68-8

masa cząsteczkowa: 250,26 Da

temperatura topnienia 39-43°C

temperatura wrzenia: 314°C

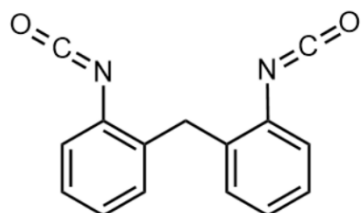
2,4'-metylenodifenyldiizocyanian

CAS: 5873-54-1

temperatura topnienia: 34-38°C

temperatura wrzenia: dekompozycja

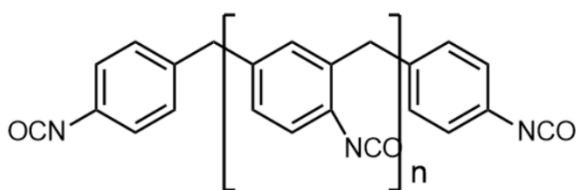
powyżej 241°C

2,2'-metylenodifenyldiizocyanian

CAS: 2536-05-2

temperatura topnienia: b.d.

temperatura wrzenia obliczeniowa: 379,3°C

PMDI

CAS: 9016-87-9

masa cząsteczkowa: 512,51, 643,65, 774,78 Da

gęstość: średnio 1,23 w 25°C

temperatura topnienia < 0°C

temperatura wrzenia > 300°C,

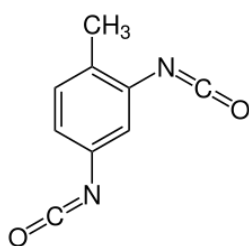
dekompozycja powyżej 230°C

Skład izomeryczny produktu, w szczególności zawartość mono- i polimerycznego MDI zależą głównie od warunków reakcji oraz stosunków molowych surowców, w szczególności od ilości formaldehydu w syntezie.

2.1.2.2 TDI

Toluendiizocyjanian (TDI) w czystej postaci jest bezbarwną lub lekko żółtawą cieczą o charakterystycznym, ostrym zapachu. W temperaturze pokojowej TDI pozostaje w stanie ciekłym, ale krystalizuje w niższych temperaturach. Zwykle jest to mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-toluendiizocyjanianu, które są kluczowymi surowcami w produkcji poliuretanów. W handlu TDI występuje głównie w formie mieszanki 80/20 lub 65/35 2,4-TDI i 2,6-TDI. TDI może występować w formie monomerycznej lub jako prepolimery. TDI, zwłaszcza jego izomer 2,4, łatwo ulega oligomeryzacji nawet w warunkach pokojowych, tworząc dimery i trimery oraz wyższe struktury, co zmienia jego właściwości fizykochemiczne [24].

Prepolimery TDI, otrzymywane na drodze polimeryzacji addycyjnej lub samopolimeryzacji, pozwalają na uniknięcie bardzo toksycznych oparów TDI oraz charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną i właściwościami mechanicznymi (rysunek 2). Trimer TDI, zawierający trzy grupy NCO, jest najbardziej pożądaną strukturą, gdyż ma wyższą reaktywność i jest stosowany do produkcji materiałów poliuretanowych o usieciowanej strukturze, np. w powłokach ochronnych i klejach. Z kolei oligomery o większej masie cząsteczkowej, takie jak pentamery i heptamery, mogą negatywnie wpływać na właściwości lepkościowe i mechaniczne produktów końcowych, zwiększając lepkość i potencjalnie prowadząc do żelowania mieszaniny [25].

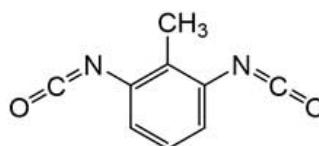


2,4-toluendiizocyjanian

CAS: 584-84-9

Temperatura topnienia: 21,8 °C

Temperatura wrzenia: 251 °C (760 mmHg)



2,6-toluendiizocyjanian

CAS: 91-08-7

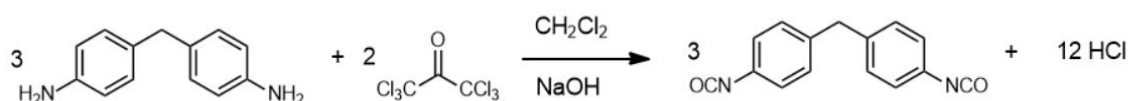
Temperatura topnienia: 13,0 °C

Temperatura wrzenia: 129-133 °C (18 mmHg)

Rysunek 2. Podstawowe parametry 2,4- i 2,6-toluenodiizocyjanianów

Główną przemysłową metodą wytwarzania izocyjanianów jest reakcja fosgenowania związków aminowych (rysunek 3). W przypadku MDI surowcem wyjściowym jest anilina, z której w reakcji z formaldehydem w obecności kwasu solnego jako katalizatora otrzymuje się

mieszaninę di- i poliamin, które bez konieczności oczyszczania produktu są poddawane fosgenowaniu.



Rysunek 3. Schemat wytwarzania MDI metodą fosgenową.

Zaletą metody fosgenowej jest jej dopracowanie - jest stosowana od lat i sprawdzona w warunkach przemysłowych, proces jest również korzystny ekonomicznie. Do wad należy przede wszystkim toksyczność fosgenu i związane z tym niebezpieczeństwa występujące podczas pracy instalacji produkcyjnych, a także powstający w syntezie jako produkt uboczny chlorowódor, powodujący silne problemy korozyjne, co znacznie zwiększa koszty aparaturowe. Powstające związki chlorowcowe stanowiące zanieczyszczenia mieszaniny poreakcyjnej znacząco komplikują również proces oczyszczania końcowego produktu.

2.2 Metody otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych NIPU

Wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej konsumentów oraz zaostrzającymi się przepisami i wymaganiami dotyczącymi wyeliminowania z produktów handlowych związków szkodliwych dla zdrowia istnieje zapotrzebowanie rynkowe na opracowanie nowoczesnych wyrobów mogących w pewnych zastosowaniach zastąpić tradycyjne poliuretany wytwarzane z polioli i związków izocyjanianowych. Alternatywą dla konwencjonalnych poliuretanów na bazie izocyjanianów i polioli są poliuretany nieizocyjanianowe (NIPU), otrzymywane w reakcji cyklicznych węglanów z poliaminami zawierającymi pierwszorzędowe grupy aminowe. W jej wyniku powstają usieciowane polimery polihydroksyuretanowe. Powstałe tworzywo, w przeciwieństwie do tradycyjnych poliuretanów otrzymywanych z zastosowaniem izocyjanianów jest niewrażliwe na wilgoć z otoczenia, a obecność grup hydroksylowych w łańcuchu zwiększa adhezję do podłoża. Charakteryzuje się również wyższą odpornością na niepolarne rozpuszczalniki. Produkty mają formę bądź jednolitego tworzywa stanowiącego np. powłoki ochronne lub masy uszczelniające, bądź mogą tworzyć piany, jednak w tym przypadku zazwyczaj stanowią tak zwane hybrydowe NIPU w połączeniu z innymi żywicami, np. epoksydowymi lub akrylowymi.

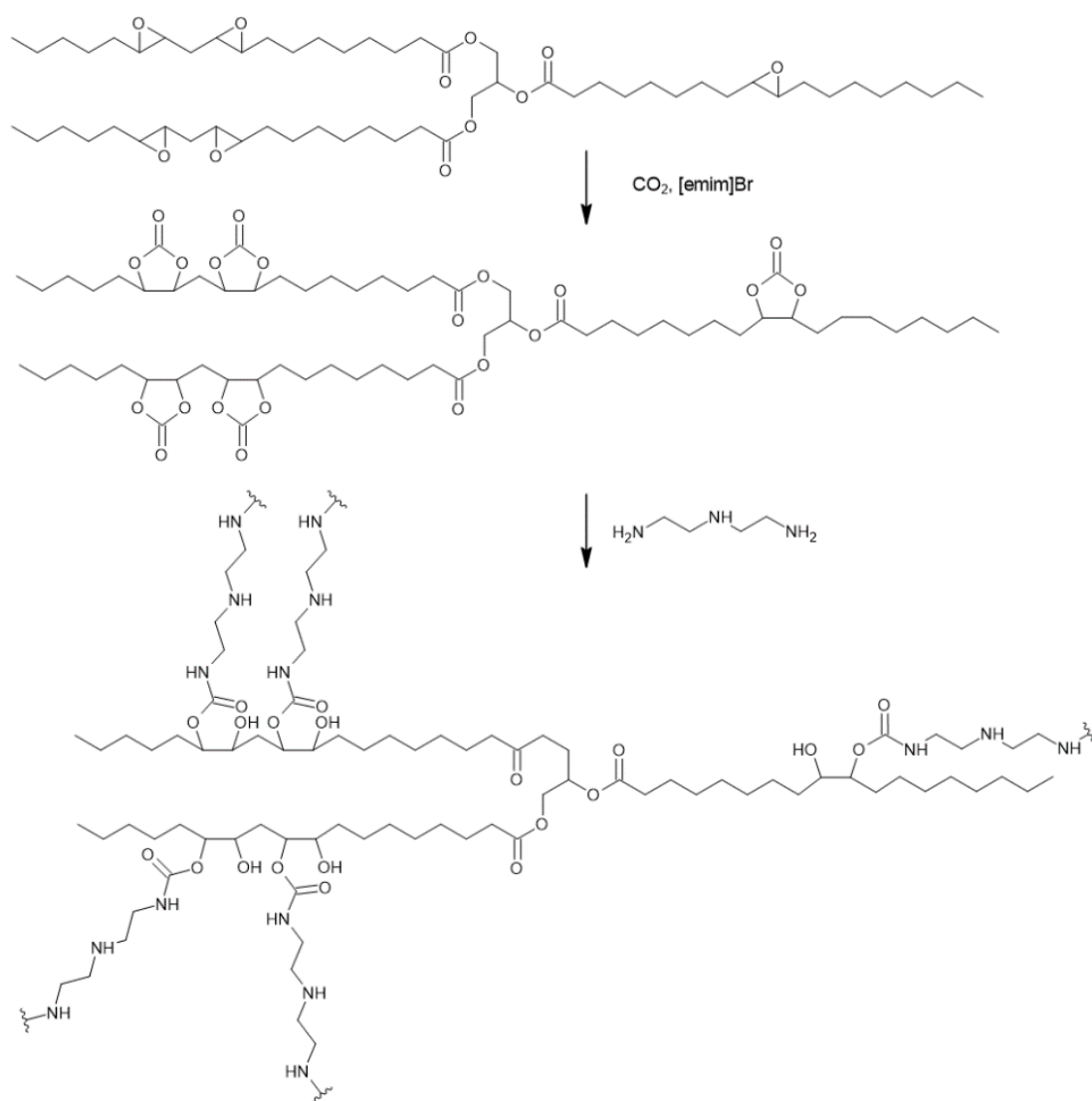
Opisane są trzy główne metody syntezy poliuretanów nieizocyjanianowych: polikondensacja, poliaddycja stopniowa oraz polimeryzacja z otwarciem pierścienia [26].

- polikondensacja: Metoda polikondensacji w syntezie NIPU opiera się głównie na dwóch typach reakcji: reakcji chloromrówczanów z aminami lub karbaminianów z alkoholami. Syntezę nieizocyjanianowych [n]-poliuretanów można przeprowadzić stosując prekursorzy poliuretanowe tzw. „typu AB”, które zawierają zarówno grupy hydroksylowe, jak i funkcyjne, które można przekształcić w tej samej cząsteczce. W przeciwieństwie do [n,m]-poliuretanów, podejście to zapewnia równowagowy stosunek grup funkcyjnych, a w rezultacie można uzyskać polimer o dużej masie molowej.
- polimeryzacja z otwarciem pierścienia – metodą tą można otrzymać liniowe NIPU poprzez polimeryzację z otwarciem pierścienia, a jako surowce stosowane są alifatyczne karbaminiany cykliczne i heterocykliczne azyrydyny

- poliaddycja stopniowa - metoda otrzymywania NIPU, opierająca się na reakcji poli(cyklicznych węglanów) i alifatycznych poliamin z wytworzeniem tworzyw polihydroksyuretanowych.

2.3 NIPU z węglanów cyklicznych i poliamin

Metoda poliaddycji stopniowej stanowi najkorzystniejszą metodę syntezy poliuretanów nieizocyjanianowych. Jako surowce w syntezie stosowane są węglany cykliczne oraz poliaminy, a właściwości powstających tworzyw polihydroksyuretanowych mogą być dostosowywane do konkretnych zastosowań.



Rysunek 4. Schemat reakcji otrzymywania NIPU z węglanów cyklicznych i poliamin

Pozwala to na tworzenie materiałów o różnej twardości, elastyczności czy wytrzymałości. Podejście takie daje również możliwość otrzymywania tworzyw z surowców w pełni odnawialnych, pozwalając na eliminację surowców ropopochodnych. Kolejnymi zaletami są niższa toksyczność w porównaniu z klasycznymi poliuretanami oraz zwiększona biodegradowalność, a także odporność chemiczna i stabilność termiczna.

Proces otrzymywania polihydroksyuretanów jest wieloetapowy i obejmuje epoksydację surowca do syntezy węglanu cyklicznego, następnie cykloaddycję CO₂ do otrzymanego produktu epoksydowego, a następnie sieciowanie węglanu cyklicznego za pomocą odpowiedniego związku poliaminowego. Schemat reakcji z zastosowaniem epoksydowanego oleju roślinnego przedstawiono na rysunku 4.

2.3.1 Metody otrzymywania węglanów cyklicznych

Węglany cykliczne znajdują szeroki zakres zastosowań przemysłowych. Są one coraz częściej stosowane jako „zielone” polarne rozpuszczalniki aprotyczne w przemyśle chemicznym ze względu na swoją biodegradowalność oraz wysokie temperaturę wrzenia, moment dipolowy i temperaturę zapłonu [27]. Są reaktywne z alifatycznymi i aromatycznymi aminami, alkoholami, tiolami i kwasami karboksylowymi. Węglany cykliczne są uważane za potencjalny zamiennik tradycyjnie stosowanych toksycznych polarnych rozpuszczalników aprotycznych, takich jak dimetyloformamid (DMF), dimetylosulfotlenek (DMSO) lub N-metylo-2-pirolidon (NMP) [28,29]. Mogą być stosowane jako elektrolity w bateriach litowo-jonowych ze względu na ich wysokie właściwości dielektryczne [30]. Mogą one również służyć jako monomery w syntezie polimerów, takich jak poliwęglany i poliuretany nieizocyjanianowe [31] oraz jako półprodukty do produkcji produktów farmaceutycznych i wielu innych chemikaliów przemysłowych, takich jak glikole lub karbaminiany [32].

Główne metody syntezy cyklicznych węglanów obejmują [33]:

- polimeryzację nienasyconych cyklowęglanowych monomerów

Polimeryzacja nienasyconych cyklowęglanowych monomerów polega na tworzeniu długich łańcuchów polimerowych poprzez reakcję monomerów zawierających wiązania podwójne.

Proces ten często wykorzystuje inicjatory, które mogą być chemiczne lub fotochemiczne, w celu rozpoczęcia reakcji. Przykładem nienasyconych cyklowęglanów są cyklopentenilo- i cykloheksenylo-węglany, które mogą być polimeryzowane w obecności katalizatorów, takich jak metale przejściowe, co prowadzi do uzyskania materiałów o pożądanych właściwościach mechanicznych i termicznych.

- kopolimeryzację nienasyconych cyklowęglanowych monomerów z monomerami winyloestrowymi

Kopolimeryzacja nienasyconych cyklowęglanowych monomerów z monomerami winyloestrowymi jest kolejną istotną metodą syntezy. W tym przypadku cyklowęglany są łączone z monomerami, takimi jak winylowe estry, co pozwala na uzyskanie polimerów o zróżnicowanych właściwościach. Takie kopolimery mogą wykazywać lepszą odporność na działanie chemikaliów oraz poprawione właściwości mechaniczne w porównaniu do polimerów uzyskanych wyłącznie z cyklowęglanów

- reakcję oligomerycznych eterów chlorohydrynowych z węglanami metali alkalicznych

Reakcja oligomerycznych eterów chlorohydrynowych z węglanami metali alkalicznych jest inną metodą syntezy cyklicznych węglanów. W tym procesie oligomeryczne etery reagują z węglanami, co prowadzi do powstania nowych cyklicznych struktur. Ta metoda jest szczególnie interesująca z punktu widzenia syntezy materiałów o wysokiej stabilności termicznej i chemicznej

- reakcję oligomerycznych polioli z halogenkami kwasowymi kwasu węglowego

Reakcja oligomerycznych polioli z halogenkami kwasowymi kwasu węglowego również prowadzi do syntezy cyklicznych węglanów. W tym przypadku polioli, które są związkami wielohydroksylowymi, reagują z halogenkami, co skutkuje powstaniem cyklicznych węglanów o złożonej strukturze. Tego rodzaju reakcje są kluczowe dla uzyskiwania materiałów o specyficznych właściwościach, które mogą być wykorzystywane w różnych aplikacjach przemysłowych

- reakcję związków epoksydowych z CO₂

Reakcja związków epoksydowych z CO₂ jest szczególnie interesująca z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju, ponieważ wykorzystuje dwutlenek węgla jako surowiec do syntezy wartościowych związków chemicznych. W wyniku tej reakcji powstają cykliczne węglany, które mogą być stosowane jako monomery w produkcji polimerów. Przykłady takich reakcji obejmują wykorzystanie epoksydów, takich jak epichlorohydryna, w połączeniu z CO₂, co prowadzi do uzyskania cyklicznych węglanów o bardzo dobrych właściwościach.

Najczęściej stosowanym sposobem otrzymywania węglanów cyklicznych o pięcioczęłowym pierścieniu jest reakcja związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla. W ich syntezie stosowane są zarówno związki na bazie surowców kopalnych, takie jak oligomeryczne etery glicydylowe tlenku etylenu lub tlenku propylenu [34], etery glicydylowe alkoholi wielowodorotlenowych [35], żywice epoksynowolakowe [36], czy żywice epoksydowe na bazie BPA [37], jak i związki epoksydowe na bazie surowców odnawialnych, takich jak butanodiol [38] lub rezorcyna [39], a także lignina [40] i jej pochodne, takie jak wanilina [41]. Spośród surowców odnawialnych, najpowszechniej stosowanymi oleje roślinne, z których węglany cykliczne są otrzymywane w dwuetapowym procesie obejmującym epoksydowanie wiązań nienasyconych za pomocą nadtlenu wodoru, a następnie karbonizacji grup epoksydowych w obecności CO₂, w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu [42,43,44]. Dodatkową zaletą tej metody jest wykorzystanie dwutlenku węgla, taniego i zrównoważonego surowca [45, 46].

Wykorzystanie surowców biopochodnych w syntezie nowych materiałów stanowi jedną z dróg do zmniejszenia zapotrzebowania na surowce kopalne. Niebiodegradowalny charakter polimerów na bazie ropy naftowej, znaczna emisja gazów cieplarnianych i zużycie energii podczas ich produkcji i przetwarzania, a także regulacje środowiskowe przyczyniają się do poszukiwania zamienników opartych na surowcach odnawialnych. Oleje roślinne, ze względu na swe pochodzenie oraz dostępność w skali wielkotonażowej posiadają ogromny potencjał jako alternatywne prekursorzy w produkcji polimerów. Karbonizowane oleje otrzymywane są w reakcji (najczęściej prowadzonej pod podwyższonym ciśnieniem) epoksydowanych olejów roślinnych z CO₂. Zaletą epoksydowanych olejów jako surowców w syntezie cyklicznych węglanów jest ich niska cena i dostępność, natomiast wadą niższa

reaktywność grup epoksydowych w porównaniu do np. tlenku etylenu lub propylenu ze względu na zawadę przestrzenną wynikającą z lokalizacji grup epoksydowych, powodująca długie czasy reakcji.

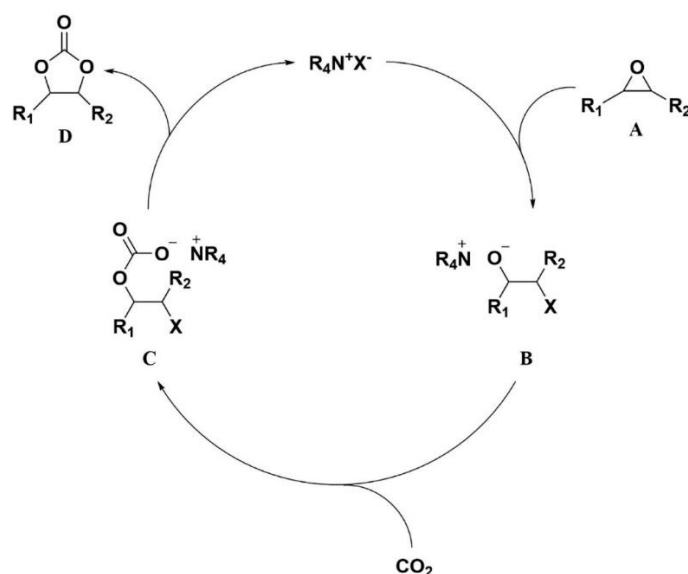
2.4 Katalizatory reakcji związków epoksydowych i CO₂

W wyniku reakcji CO₂ ze związkami epoksydowymi otrzymywane są węglany cykliczne o pięciocłonowym pierścieniu [47]. Jednak wykorzystanie CO₂ jako źródła C₁ jest trudne ze względu na jego wysoką stabilność termodynamiczną i bezwładność kinetyczną, to jest ze względu na niskie standardowe ciepło tworzenia $\Delta H_f = 394 \text{ kJ mol}^{-1}$ i standardową energię tworzenia Gibbsa, $\Delta G^{-1} = 395 \text{ kJ/mol}$ [48]. Niska reaktywność CO₂ wymaga dostarczenia dużego nakładu energii do syntezy i może skutkować wydzieleniem większej ilości CO₂ niż zużywa reakcja. W związku z tym reagenty używane w syntezach z udziałem CO₂ powinny się charakteryzować stosunkowo wysoką energią swobodną, aby zapewnić proces wykonalny termodynamicznie. Synteza węglanu cyklicznego poprzez cykloaddycję CO₂ do epoksydu jest reakcją korzystną termodynamicznie, gdyż wartość standardowego ciepła tworzenia dla syntezy węglanu etylenu z tlenku etylenu i CO₂ wynosi $\Delta H_r = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$. Energia wymagana do tej reakcji jest dostarczana przez rozładowanie energii odkształcenia pierścienia zamkniętej w trójczłonowym epoksydzie tlenku etylenu. Badanie oceny cyklu życia (LCA) wykazało, że w wyniku syntezy węglanów cyklicznych tradycyjną metodą w reakcji dioli z fosgenem ilość emitowanego CO₂ jest znacznie wyższa niż w wyniku reakcji przyłączenia CO₂ do pierścienia epoksydowego. Stosunek wyemitowanego CO₂ na jednostkę wytworzonego produktu wynosił dla pierwszej z metod 6,62, natomiast dla drugiej odpowiednio 0,92 [49, 50].

Synteza cyklicznych węglanów z CO₂ i epoksydowanych olejów roślinnych lub ich pochodnych stanowi zrównoważoną ścieżkę produkcji surowców odnawialnych, mogących zastąpić związki pochodzenia petrochemicznego. Ze względu na niską reaktywność cząsteczki CO₂ i zawadę przestrzenną występującą w strukturze olejów roślinnych, w celu uzyskania produktów zawierających cykliczne grupy węglanowe konieczne jest zastosowanie skutecznych układów katalitycznych pozwalających na obejście tych przeszkód.

Najczęściej stosowanymi katalizatorami cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych są czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe [51, 52, 53, 54]. Na rysunku 5 przedstawiono

mechanizm reakcji cykloaddycji CO_2 do grupy epoksydowej katalizowanej za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej. W pierwszym etapie poprzez otwarcie oksiranu (A) za pomocą nukleofila (np. halogenku) powstaje pośredni alkoksyd (B). Następnie alkoksyd atakuje cząsteczkę CO_2 , tworząc odpowiadający mu węglan alkilowy (C). Na koniec węglan alkilowy podlega wewnątrzcząsteczkowemu zamknięciu pierścienia, tworząc cykliczny węglan (D). Etapem decydującym o szybkości reakcji jest nukleofilowy atak anionu halogenkowego na epoksyd.



Rysunek 5. Schemat reakcji cykloaddycji CO_2 do grupy epoksydowej katalizowanej za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej

Pośród soli oniwych najczęściej stosowanym, modelowym katalizatorem jest bromek tetrabutylu-amoniowy $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, zastosowanym po raz pierwszy przez Tamamiego i in. w reakcji karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego (ESBO) [55]. W kolejnych latach katalizator ten był wielokrotnie stosowany w syntezie węglanów na bazie epoksydowanych olejów roślinnych [56]. W kilku pracach zbadano wpływ rodzaju halogenku stanowiącego anion soli tetrabutyluamoniowej jako nukleofila na aktywność katalityczną związku [57, 58, 59, 60, 61]. Pomimo różnic występujących w warunkach reakcji i użytych pochodnych olejów roślinnych stwierdzono, że najlepszy balans między aktywnością i selektywnością zapewnia użycie katalizatora z anionem bromkowym. Najwyższa reaktywność była spowodowana dobrą równowagą między nukleofilowością ($\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$) a charakterem grupy opuszczającej ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$) anionu bromkowego. Alves i in. powiązali najwyższą

aktywność katalityczną wykazywaną przez sole oniove zawierające anion bromkowy w porównaniu ze związkami zawierającymi anion jodkowy mniejszym rozmiarem cząsteczki bromku, sprzyjającym jego dyfuzji w kierunku wewnętrznych grup epoksydowych w triglicerydowych łańcuchach oleju lnianego.

Doll i in. przeprowadził również reakcję między CO₂ a epoksydowanym olejem sojowym z zastosowaniem katalizatora niehalogenkowego, takiego jak wodorotlenek tetrabutylamoniowy [Bu₄N]OH. Podczas gdy wobec [Bu₄N]Br osiągnięto całkowitą konwersję grup epoksydowych, katalizator zawierający anion wodorotlenkowy nie wykazał żadnej aktywności, co ujawnia kluczową rolę anionu halogenkowego w katalizowanej syntezie związków cyklowęglanowych [62].

Przedstawiono również próby poprawy konwersji i selektywności katalizatorów w kierunku pożądaných produktów poprzez dodatek kompleksów kwasów Lewisa jako kokatalizatorów. Związki te odgrywają w tym przypadku rolę grupy funkcyjnej ułatwiającej otwarcie pierścienia epoksydowego, oddziałując z atomem tlenu i powodując, że sąsiedni węgiel staje się bardziej elektronoujemny i podatny na atak nukleofilowy anionu katalizatora [63]. Takie układy katalityczne utworzone przez sól oniową, głównie [Bu₄N]Br i kompleks kwasu Lewisa zostały wykorzystane przez kilku autorów. Li i in. zastosowali układ utworzony z 1 równoważnika (3 % mol/mol) [Bu₄N]Br i 0,3 równoważnika (1 % mol/mol) SnCl₄·5H₂O jako kwasu Lewisa w celu poprawy aktywności katalitycznej w syntezie karbonizowanego oleju sojowego [64].

Dodatek kokatalizatora pozwolił na zwiększenie wydajności reakcji o około 25 %, zwiększając konwersję z 71 % do 89 %. Ten sam układ katalityczny został użyty przez Schöffnera i in., w syntezie karbonizowanego linoleinianu metylu, ale przy stosunku [Bu₄N]Br 7,8 % mol/mol (3,5 % m/m) i SnCl₄·5H₂O 9 % mol/mol (5 % m/m). Osiągnięto konwersję i selektywność odpowiednio 64 % i 82 %, jednak w tym przypadku [Bu₄N]Br zastosowany bez kokatalizatora wykazał się wyższą konwersją (69 %) i lepszą selektywnością (>99%) w kierunku pożądanego produktu karbonizowanego niż binarny układ katalityczny. Autorzy uzasadnili niższą selektywność silnym charakterem kwasowym SnCl₄·5H₂O, mogącym promować hydrolizę grup epoksydowych estru metylowego do odpowiedniego diolu, zmniejszając w ten

sposób selektywność reakcji. Jako kokatalizatory, wraz z $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ stosowano również kompleks Al-Salen, porfiryny na bazie manganu [65] oraz struktury metaloorganiczne (MOF) [66], osiągając we wszystkich przypadkach zwiększenie wydajności uzyskanych węglanów cyklicznych.

Kolejną grupą związków mogących katalizować reakcję cykloaddycji CO_2 do epoksydów są katalizatory oparte na solach metali Na, Li lub K. Niemniej jednak zauważono że sprawdzają się one w przypadku związków epoksydowych o niskiej masie cząsteczkowej, takich jak węglan etylenu [67], jednak wydajność katalityczna tego rodzaju soli metali w syntezie karbonizowanych oleochemikaliów i pochodnych jest ogólnie pomijalna lub słaba.

Osadzenie katalizatorów na nośnikach jest sposobem na łatwe wydzielenie go po reakcji i ponowne użycie. Jako katalizatory heterogeniczne zaproponowano m. in jodek 4-pirolidynopirydyniowy osadzony na nośniku krzemionkowym [68]. W syntezie porównawczej przeprowadzonej z udziałem $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ pełne przereagowanie grup epoksydowych w epoksydowanym oleju lnianym osiągnięto po 20 godzinach, natomiast w przypadku katalizatora na nośniku krzemionkowym zajęło to 45 godzin. Podobny efekt zaobserwowano w obecności heterogenicznego układu katalitycznego przygotowanego poprzez impregnację $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ na krzemionce jako nośniku w syntezie karbonizowanego linoleinianu metylu z CO_2 i epoksydowanego linoleinianu metylu. Po 17 godzinach reakcji stwierdzono, że konwersja układu homogenicznego była 4,6 razy wyższa w porównaniu z układem heterogenicznym (15% w porównaniu z 69%), ale selektywności obu układów w kierunku produktu karbonizowanego były podobne. Spadek konwersji układów heterogenicznych może być jednak tłumaczony ograniczeniami transferu masy i zawodom przestrzennym występującym w tego rodzaju katalizatorach.

Zastosowanie CO_2 jako surowca C_1 przyciąga uwagę zarówno środowiska akademickiego, jak i przemysłu chemicznego. Spośród wielu możliwości wykorzystania tego związku, synteza cyklicznych węglanów w reakcji ze związkami epoksydowymi i CO_2 była szeroko badana przy użyciu licznych układów katalizatorów w ciągu ostatnich 20 lat. Zaletą stosowania organokatalizatorów, takich jak sole amonowe, fosfoniowe i imidazoliowe, jest ich handlowa dostępność. Jednak synteza cyklicznych węglanów w obecności większości z tych

związków wymaga użycia wysokich temperatur i ciśnień w reakcji. W związku z tym podjęto wysiłki w celu zwiększenia aktywności katalitycznej poprzez połączenie organokatalizatorów z grupami –OH, –COOH i solami cynku (kwasy Lewisa), mogącymi aktywować epoksyd. Kataliza heterogeniczna w syntezie węglanów cyklicznych jest nadal mało zbadana, ale pozwala na łatwiejsze wydzielanie i zawrót katalizatorów. Jej zastosowanie nadal wymaga poszukiwania skutecznych układów ze względu na trudne warunki reakcji i utratę aktywności katalitycznej w kolejnych przebiegach. Rozwiązaniem może być tu unieruchomienie za pomocą silniejszych metod szczeplenia kowalencyjnego, co pozwoliłoby uniknąć wypłukiwania katalizatora w warunkach reakcji. Zaobserwowano również, że układy katalityczne opisane w literaturze wykazały wyższą aktywność dla monopodstawionych epoksydów terminalnych, w przypadku oleochemikaliów badania powinny być skierowane na poszukiwanie rozwiązań pozwalających przezwyciężyć ograniczenia w zakresie wymiany ciepła i masy i poprawić ogólne wydajności reakcji cykloaddycji CO₂ do grup epoksydowych.

2.4.1 Ciecze jonowe jako katalizatory

Ciecze jonowe (*ang. Ionic Liquids, ILs*) definiuje się jako sole o budowie jonowej, składające się z kationów i anionów. Kation cieczy jonowej jest cząsteczką pochodzenia organicznego, natomiast anion może mieć zarówno charakter organiczny, jak i nieorganiczny. Dzięki temu, że ciecze jonowe mają zróżnicowaną budowę, nazywa się je „rozpuszczalnikami projektowanymi”. Dają one możliwość dostosowania lepkości, gęstości, reaktywności, stabilności chemicznej oraz zdolności rozpuszczania różnych substancji. Oznacza to, że można dostosować strukturę zarówno kationu jak i anionu, aby uzyskać odpowiednie właściwości, co pozwala na zaspokojenie specyficznych wymagań w różnych zastosowaniach [69].

Ciecze jonowe charakteryzują się wyjątkowo niską prężnością par, co sprawia, że są praktycznie nietoksyczne dla środowiska pod względem emisji lotnych związków organicznych (*ang. VOC- Volatile Organic Compounds*). Ponadto, ich zdolności solwacyjne są znacznie lepsze w porównaniu do tradycyjnych rozpuszczalników, co zwiększa ich atrakcyjność w zastosowaniach jako media ekstrakcyjne, katalizatory czy rozpuszczalniki w reakcjach chemicznych. Charakteryzują się również niską temperaturą topnienia, zazwyczaj poniżej 100°C [70].

Dodatkowo, jedną z kluczowych zalet cieczy jonowych jest szeroki zakres lepkości, który może wahać się od bardzo niskich wartości około 0,7 mPas, do bardzo wysokich, sięgających nawet 257 000 mPas. Lepkość tych związków zależy głównie od symetrii nieorganicznych anionów cieczy jonowych, wzrasta wraz z długością podstawnika a maleje wraz ze wzrostem temperatury. Dzięki temu, ich lepkość może być dostosowywana w zależności od potrzeb [71].

Ze względu na rodzaj kationu, anionu czy stanu skupienia wprowadzono podział cieczy jonowych. Wśród cieczy jonowych wyróżnia się m.in. sole amoniowe, sulfoniowe, imidazoliowe, pirydyniowe i fosfoniowe – w zależności od użytego kationu. Natomiast aniony można podzielić na dwie grupy; nieorganiczne (BF_4^- , PF_6^- , I^- , Br^- , F^- , Cl^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, AlCl_4) oraz organiczne (CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ [72, 73]. Każda z tych grup posiada swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, które sprawiają, że ciecze jonowe są użyteczne w różnych dziedzinach od chemii organicznej, przez inżynierię materiałową, aż po biotechnologię. Dobór odpowiedniej cieczy jonowej pozwala na zmniejszenie ilości katalizatora czy rozpuszczalnika. Unikalne właściwości zaprojektowanych cieczy jonowych mogą wpływać na poprawę efektywności procesów chemicznych. Dzięki ich zastosowaniu możliwe jest zwiększenie wydajności reakcji i zwiększenie jej selektywności.

ILs należą do związków wielofunkcyjnych, które mogą skutecznie zastąpić substancje złożone z kilku związków chemicznych. Dzięki braku emisji lotnych związków organicznych (VOC) szkodliwych dla zdrowia i środowiska, ciecze jonowe klasyfikowane są jako „zielone rozpuszczalniki”. Ponadto, ich trwałość chemiczna i możliwość odzysku sprawiają, że są one bardziej przyjazne dla środowiska niż tradycyjne rozpuszczalniki organiczne. Z perspektywy ekologicznej, ciecze jonowe są obiecującym rozwiązaniem. Ich zastosowanie zmniejsza potrzebę korzystania z tradycyjnych, często toksycznych rozpuszczalników i katalizatorów, co prowadzi do obniżenia ilości odpadów chemicznych i ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko.

2.5 Zastosowania polihydroksyuretanów

Tworzywa poliuretanowe charakteryzują się szeregiem zalet umożliwiających im osiągnięcie silnej pozycji rynkowej w budownictwie, przemyśle samochodowym, okrętowym i lotniczym, powłok ochronnych, klejów oraz elastomerów. Produkty otrzymane z zastosowaniem poliuretanów, zarówno konwencjonalnych, jak i nieizocyjanianowych, w zależności od zastosowanych surowców oraz warunków syntezy mogą stanowić piany elastyczne lub sztywne, tworzywa termoplastyczne, kleje, powłoki lub uszczelniacze. Poniżej przedstawiono główne kierunki zastosowań tworzyw polihydroksyuretanowych.

2.5.1 Kleje NIPU

Adhezja to złożony proces, w którym wiele czynników decyduje o końcowych właściwościach kleju [74]. Kluczowe znaczenie mają tu zarówno natura powierzchni klejonej, skład chemiczny kleju, jak i warunki środowiskowe podczas aplikacji oraz utwardzania. Wpływ na nią mają właściwości fizyczne i chemiczne powierzchni, takie jak energia powierzchniowa, chropowatość, czystość oraz wilgotność. Istotnymi parametrami są rodzaj użytego polimeru, lepkość, czasy otwarcia, a także zdolność do wnikania w pory lub nierówności powierzchni, wpływające na ostateczną wytrzymałość, elastyczność i trwałość połączenia klejowego. Bazowy polimer powinien charakteryzować się odpowiednią lepkością oraz wartością napięcia powierzchniowego, aby zapewnić właściwą zwilżalność podłoża [75]. Kleje o niskich wartościach napięcia powierzchniowego charakteryzują się wyższą zwilżalnością, co ułatwia wnikanie w pory i inne nierówności powierzchni podłoża. Niektóre materiały, takie jak drewno lub szkło, zawierają grupy funkcyjne, które mogą oddziaływać z klejami poprzez tworzenie wiązań kowalencyjnych lub wiązań wodorowych, co zwiększa siły adhezji. W oparciu o teorię wiązań chemicznych, wiązania kowalencyjne i jonowe zapewniają znacznie większe wartości adhezji niż siły wtórne (wiązania wodorowe, siły dipol–dipol, jon–dipol lub siły dyspersji Londona). Dlatego niepolarne tworzywa sztuczne, takie jak polietylen, są trudniejsze do klejenia ze względu na słabe interakcje między nimi a polarnymi polimerami, takimi jak polihydroksyuretany. W celu zwiększenia polarności na ich zewnętrznej powierzchni, często wymagana jest wstępna obróbka tych tworzyw sztucznych, na przykład poprzez utlenianie za pomocą obróbki koronowej [76].

Kleje na bazie poliuretanów są szeroko stosowane ze względu na ich doskonałą przyczepność i elastyczność, jednak ze względu na toksyczne działanie izocyjanianów, wiele zespołów badawczych pracuje obecnie nad klejami na bazie NIPU, mogącymi konkurować pod względem właściwości użytkowych z konwencjonalnymi PU [77]. PHU różnią się od tradycyjnych PU obecnością grup hydroksylowych wzdłuż łańcucha polimeru. Grupy te uczestniczą w wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych, co zwiększa siły adhezji, i nie sprzyja rozdzieleniu faz występującemu w konwencjonalnych poliuretanach [78, 79]. Zwiększa to jednak hydrofilowość kleju, co skutkuje zwiększeniem absorpcji wody, mogące powodować ich rozwarstwianie od podłoża [80, 81].

Detrembleur i in. opisali syntezę nowego kleju polihydroksyuretanowego otrzymywanego poprzez reakcję poliaddycji pomiędzy węglanem trójpierścieniowym na bazie trimetylolopropanu, heksametylenodiaminą i katecholaminą [82]. Właściwości adhezyjne PHU porównano z właściwościami konwencjonalnego PU i stwierdzono, że PHU mają wysokie właściwości adhezyjne, jednak przyczepność na ścinanie zakładkowe jest niższa. NIPU na bazie sacharozy zostały zsyntetyzowane przez Xi i in. w jej reakcji z węglanem dimetylu i heksametylenodiaminą (HMDA) i po raz pierwszy wykorzystane jako kleje do klejenia płyt wiórowych. Aby obniżyć temperaturę utwardzania kleju NIPU jako promotor sieciowania z powodzeniem zastosowano silanowy środek sprzęgający [83].

Kleje termotopliwe (*hot-melt*) to systemy bezrozpuszczalnikowe, które są stosowane przez topienie polimerów termoplastycznych na ogrzonym podłożu. Tryznowski i in. opracowali kleje PHU typu *hot-melt* do drewna brzozonego. Łańcuchy cząsteczek aminotelechelicznych oligoamidów wytworzone przez kondensację 1,3-diaminopropanu (1,3-DAP) z winianem dietylu [84] lub bursztynianem dimetylu [85] zostały wydłużone za pomocą diwęglanu diglicerolu, tworząc PHU zawierające segmenty poliamidowe.

Nair i in. opisali kleje termotopliwe PHU na bazie bis(węglanów cyklicznych) otrzymywanych z homo- i kopolimerów aromatycznych, opartych na bisfenolu A i cykloalifatycznych, na bazie żywicy Araldite CY 230, sieciowanych aminotelechelicznym eterem bis(2-aminopropylowym) glikolu polipropylenowego [86]. Oprócz dobrych wartości przyczepności do aluminium i polietylenu o wysokiej gęstości, autorzy wykazali, że podłoża można rozkleić ręcznie po obróbce cieplnej w temperaturze do 100 °C przez 0,5 h, a następnie ponownie skleić bez zauważalnej utraty wartości wytrzymałości na ścinanie.

Jednym z kierunków poprawy właściwości mechanicznych wyrobów na bazie polihydroksyuretanów są tzw. hybrydowe NIPU (H-NIPU), otrzymywane poprzez wprowadzenie do kompozycji związków posiadających inne grupy funkcyjne, takie jak epoksydowe, akrylanowe lub siloksanowe [87]. Podejście takie pozwala na przezwycięzenie ograniczeń tworzyw PHU i wykorzystanie nowych właściwości pochodzących z obu systemów. Definiowane są trzy kategorie H-NIPU. Pierwszą z nich jest kopolimeryzacja w jednym etapie cyklicznych węglanów, amin i innych monomerów reaktywnych z aminami. Drugą jest synteza prepolimerów z grupami reaktywnymi; te grupy reaktywne mogą być albo telecheliczne, wiszące lub w głównym łańcuchu. Prepolimery są następnie polimeryzowane w końcowym etapie syntezy H-NIPU. Trzecią kategorią są hybrydowe PHU organiczno-nieorganiczne oraz kompozyty hybrydowe PHU, stanowiące H-NIPU pod warunkiem, że wypełniacze są związane z siecią polimerową za pomocą wiązań kowalencyjnych.

H-NIPU zostały po raz pierwszy zaproponowane w pracy Figovskiego i in., jako kleje do zastosowań w mikroelektronice, otrzymywane w reakcji węglanów cyklicznych, oligomerów epoksydowych i utwardzaczy aminowych. W porównaniu do kleju opartego wyłącznie na żywicy epoksydowej osiągnięto od 1,5 do 1,7-krotną poprawę wytrzymałości na ścinanie połączenia klejowego na podłożach aluminiowych i stalowych [88].

Lambeth i in. zbadali reaktywność hybrydowego układu epoksyd/węglan opartego na eterze triglicydowym trimetylopropanu (TMPTGE), węglanie triglicydowym trimetylopropanu (TMPTC) i 4,4'-metylenobis(cykloheksyloaminie) [89]. Autorzy wykazali, że aminoliza epoksydu następowała z większą szybkością niż cyklicznego węglanu. Tworzące się hybrydowe sieci PHU-epoksydowe były jednorodne, z niewielką preferencją dla otwarcia pierścienia epoksydowego w porównaniu do cyklicznego węglanu we wczesnym etapie tworzenia kleju. Wykazano również, że aminy drugorzędowe utworzone przez aminolizę grup epoksydowych nie brały udziału w budowie sieci polimerowej. Segmenty epoksydowe i hydroksyuretanowe w kompozycji TMPTGE/TMPTC 50/50 działały synergicznie, tworząc wysoko wydajne kleje termoutwardzalne o przyczepności ścinającej 1,3 – 1,7 razy wyższej niż dla czystych formułacji epoksydowych lub PHU.

Jednym z głównych problemów w syntezie polihydroksyuretanów jest niska szybkość reakcji aminolizy węglanów cyklicznych. Gomez-Lopez i in. zaproponowali hybrydowe kleje PHU/epoksydowe otrzymywane na drodze reakcji PHU syntezowanego z węglanów

cyklicznych na bazie eteru diglicydylowego glikolu poli(propylenowego)/eteru diglicydylowego rezorcyny i 1-12-diamino-dodekanu z małowcząsteczkową żywicą epoksydową, w obecności tris(3-merkaptopropionianu) trimetylopropanu jako środka współsieciującego [90]. Wprowadzenie związku tiolowego pozwoliło na utwardzenie kompozycji w temperaturze pokojowej oraz zwiększenie przyczepności ścinającej spoiny z 7,6 do 12,8 MPa. Innym sposobem wytwarzania hybrydowych NIPU jest użycie częściowo karbonizowanego węgla, jak zostało zaproponowane w pracy [91], w której zastosowano węgiel cykliczny na bazie kardanolu w którym pozostawiono 57% grup epoksydowych. Produkt sieciowany m-ksylenodiaminą (m-XDA) charakteryzował się 20 % większą adhezją do podłoża w porównaniu do kleju otrzymanego wyłącznie ze związku epoksydowego, przy zachowaniu wyjściowych własności termomechanicznych.

2.5.2 Powłoki NIPU

W ostatnich latach poliuretany nieizocyjanianowe zyskały duże zainteresowanie w obszarze powłok ochronnych dla powierzchni metalowych i drewnianych, ze względu na ich doskonały połysk, barwę i odporność chemiczną [92, 93]. Generalnie, skład powłok NIPU opiera się na tych samych reakcjach jak w przypadku klejów, natomiast różnicą jest lepkość, która jest wymagana na znacznie niższym poziomie dla uzyskania jednolitych filmów o pożądanej grubości. Powłoki NIPU, ze względu na swoją nieporowatą strukturę, wykazują długotrwałą ochronę przed agresywnymi mediami korozyjnymi i zapewniają wyższą trwałość w porównaniu z konwencjonalnymi powłokami PU. Ponadto, w trakcie sieciowania NIPU nie tworzą się żadne produkty uboczne, w przeciwieństwie do PU, gdzie obserwowano tworzenie izocyjanuranów, allofanianów, mocznika i biuretów [94]. Obecność grup hydroksylowych wzdłuż łańcucha polimeru polihydroksyuretanowego zwiększa siły adhezji, co jest czynnikiem pożądanym, ale jednocześnie zwiększa hydrofilowość, co niekorzystnie wpływa na trwałość powłok eksploatowanych w wilgotnym środowisku. Jako sposób na zwiększenie hydrofobowości powłok zaproponowano wprowadzenie do kompozycji amino-telechelicznych polidimetylosiloksanów (PDMS) [95] lub nanonapełniaczy funkcjonalizowanych ZnO [96]. Zastosowanie tych dodatków spowodowało zwiększenie kąta zwilżania, parametru używanego do określenia hydrofobowości powierzchni odpowiednio

z 48 do 85 lub 114 °. Innym sposobem była zmiana eteru triglicydowego trimetyloopropanu na epoksydowany olej sojowy jako surowca do wytworzenia węglanu cyklicznego. Zwiększenie hydrofobowości powłoki opartej na karbonizowanym eterze diglicydowym bisfenolu A/F i heksametylenodiaminie osiągnięto również przez dodatek fluorowanych węglanów cyklicznych na bazie eteru perfluorooktylowo-glicydowego [97].

Powłoki NIPU można podzielić na bezrozpuszczalnikowe, oparte na rozpuszczalnikach organicznych oraz wodorozcieńczalne. Schimpf i in. opisał powłoki bezrozpuszczalnikowe oparte na diwęglanie limonenu oraz poliaminie otrzymanej z poli(etylenoiminy) [98]. Składniki kompozycji mieszano w temperaturze 160 °C, a następnie наносono na rozgrzane podłoże szklane, uzyskując bezbarwną, błyszczącą i transparentną powłokę. Ten sam autor zaproponował również powłoki w których jako surowce użyto tris-węglanu sorbitolu oraz Priamine 1074 i mieszaniny Priamine 1074 jako utwardzaczy aminowych [99].

Zastosowanie węglanów cyklicznych o wysokiej lepkości lub temperaturze topnienia w kompozycjach powłokowych wymusza użycie rozpuszczalników w celu obniżenia lepkości układu. Kalinina i in. opisała powłoki NIPU wytworzone z zastosowaniem prepolimeru węglanu poli[3-(2-winyloksyetoksy)-1,2-propylenowo-ko-N-fenilo-maleimidowego] z etyleno- lub heksametylenodiaminą, w których jako rozpuszczalnik zastosowano dimetyloformamid (DMF) [100]. Webster i in. przedstawili serię powłok o podwyższonej hydrofobowości otrzymanych na bazie kopolimerów neodekanoanu winylu lub neononanoanu winylu z cyklicznym węglanem winyloetylenowym, sieciowanych tris(2-aminoetylo)aminą lub dietylenotriaminą w obecności monometylowego eteru glikolu propylenowego jako rozpuszczalnika. Uzyskane powłoki były błyszczące i odporne na działanie metyloetyloketonu, ale charakteryzowały się słabymi parametrami mechanicznymi [101]. Układ ksylene/MEK w objętościowym stosunku 80:20 zaproponowano do obniżenia lepkości kompozycji powłokowej o podwyższonej barierowości w stosunku do tlenu, opartej na węglanach cyklicznych z modyfikowanego oleju rycynowego oraz poliaminach, takich jak HMDA, izoforonodiamina (IPDA) oraz diaminodifenylosulfon (DDS) [102]. Autorzy ustalili również zależności między właściwościami antykorozyjnymi powłoki, a strukturą utwardzacza aminowego, stwierdzając wyższą barierowość i sztywność powłok utwardzanych związkami aromatycznymi w porównaniu do systemów utwardzanych alifatyczną diaminą (HMDA). Firma BASF zaproponowała również zastosowanie hydroksyuretanów na bazie surowców

odnawialnych jako rozcieńczalników aktywnych do kompozycji powłokowych dla przemysłu samochodowego [103].

Wodorozcieńczalne kompozycje powłokowe charakteryzują się szeregiem zalet, takich jak niższa zawartość lotnych związków organicznych, zwiększenie bezpieczeństwa stosowania z uwagi na brak łatwopalnych i lotnych substancji oraz łatwość czyszczenia sprzętu po zakończeniu pracy. Istotnym czynnikiem wymuszającym przejście z powłok rozpuszczalnikowych na wodorozcieńczalne są regulacje prawne nakładające na wytwórców szereg obostrzeń [104, 105, 106]. Jakkolwiek systemy wodorozcieńczalne stanowią obecnie kierunek w którym podążają producenci powłok, to przygotowanie tych formułacji bezpośrednio w wodzie jest trudne ze względu na brak rozpuszczalnych w wodzie prekursorów cyklowęglanowych oraz występowanie reakcji ubocznych. Jedną z głównych reakcji ubocznych jest hydroliza cyklicznych węglanów, w wyniku której powstają niereaktywne grupy hydroksylowe i dwutlenek węgla.

Obecność CO_2 w środowisku reakcji powoduje z kolei jego zakwaszenie, co może prowadzić do protonacji amin i zatrzymania polimeryzacji. Pomimo powyższych utrudnień, w ostatnich latach przedstawiono szereg prac opisujących ten kierunek badań [107]. Większość z nich wykorzystuje monomery, bądź PHU zawierające w swych cząsteczkach grupy karboksylowe lub trzeciorzędowe grupy aminowe, które mogą zostać zjonizowane poprzez dodatek kwasów lub zasad. Umożliwia to dyspersję monomerów lub polimerów w wodzie w postaci umożliwiającej ich reakcję z odpowiednimi utwardzaczami.

Stabilne emulsje wodne otrzymano poprzez wprowadzenie chemicznie związanych anionów karboksylowych do struktury polihydroksyuretanów na bazie węglanu cyklicznego z kwasu difenolowego oraz etylenodiaminy jako utwardzacza [108].

Bizet i in. opracował metodę syntezy hybrydowych polihydroksyuretanowo-metakrylowych dyspersji wodnych w reakcji węglanu cyklicznego otrzymywanego z węglanu gliceryny, dimerowej diaminy na bazie kwasów tłuszczowych Priamine 1075 oraz akrylanu butylu bądź metakrylanu butylu, służących jednocześnie jako reagenty oraz rozpuszczalniki reakcji [109]. Mieszaninę poreakcyjną dyspergowano następnie w wodzie oraz polimeryzowano w miniemulsji. Właściwości otrzymywanych powłok zmieniano w szerokim zakresie poprzez zmianę stosunków PHU-metakrylan.

Bossion i in. opisał sposób syntezy supramolekularnych polihydroksyuretanów oparty na oddziaływaniach jonowych [110]. Dyspergowalne w wodzie polihydroksyuretany otrzymywano poprzez polimeryzację z inwersją faz diwęglanu diglicerolu i 8-członowego węglanu cyklicznego (bis-N-8-C) z poli(dimetylosiloksanem) z terminalnymi grupami aminoalkilowymi. Dyspersje bez udziału rozpuszczalników organicznych otrzymywano z wykorzystaniem trzeciorzędowych grup aminowych obecnych w bis-N-8-C, które działały jako wewnętrzny emulgator w obecności kwasu octowego.

2.5.3 Piany NIPU

Otrzymywanie pian polihydroksyuretanowych jest znacznie trudniejsze niż w przypadku konwencjonalnych poliuretanów ze względu na niską reaktywność węglanów cyklicznych

z poliaminami. Długie czasy reakcji utwardzania tworzywa powodują ulatnianie czynnika spieniającego i opadanie pian. Powoduje to konieczność takiego doboru składu kompozycji i warunków procesu, aby czas żelowania polimeru był zbliżony do czasu spieniania, dzięki czemu można zapobiec ucieczce poroforu i opadnięciu piany. Jako że w reakcji węglanów cyklicznych ze związkami aminowymi nie tworzą się żadne produkty gazowe mogące spenić materiał, jak ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych poliuretanów konieczne jest również wprowadzenie do kompozycji odpowiedniego środka spieniającego o temperaturze pracy wymaganej dla właściwego usieciowania polihydroksyuretanu.

Istnieje kilka dróg otrzymywania węglanów cyklicznych, ale najczęściej stosowanym sposobem jest reakcja związków zawierających grupy epoksydowe z dwutlenkiem węgla (karbonizacja). Z uwagi na niską reaktywność CO_2 , reakcja wymaga zastosowania katalizatorów. Najczęściej stosowanymi są czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe, katalizatory organometaliczne oraz związki nieorganiczne. Alternatywą dla tradycyjnych katalizatorów są ciecze jonowe, które dzięki szerokim możliwościom modyfikacji ich struktury pozwalają na otrzymanie związków o wysokiej aktywności katalitycznej. Reakcja karbonizacji prowadzona jest zwykle w temperaturze 100-150 °C, pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem, do zakładanego przereagowania grup epoksydowych do cyklicznych grup węglanowych.

Ren [111] opisał sposób reakcji związków poliepoksydowych z CO₂ w obecności katalizatora, który korzystnie zawiera układ kokatalizacyjny utworzony przez jeden lub więcej środków wybranych z grupy: sole metali, imidazolowe lub pirydynowe ciecze jonowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Otrzymane węglany cykliczne sieciowano się następnie za pomocą związków poliaminowych uzyskując NIPU. Jako substrat poliepoksydowy można zastosować związki z grupy: eter diglicydylowy 1,4 butanodiolu, eter diglicydylowy 1,6 heksanodiolu, eter diglicydylowy glikolu neopentyloвого, eter diglicydylowy glikolu etylenowego, eter diglicydylowy glikolu propylenowego, eter triglicydylowy trimetyloopropanu, eter diglicydylowy glikolu polipropylenowego, eter diglicydylowy glikolu polietylenowego, epoksydowany olej sojowy, eter diglicydylowy, eter glicydylowy pentaerytrytolu, epichlorohydryna, eter allilowo-glicydylowy, eter kwasu akrylowego, eter glicerylowy, metakrylan glicydylowy, eter poliglicydylowy sorbitolu.

Wiadomym jest, że szybkość tworzenia polihydroksyuretanów w reakcji węglanów cyklicznych z pierwszorzędowymi aminami zależy od rodzaju związków zastosowanych do syntezy. Np. czas żelowania węglanów cyklicznych opartych na pierwszorzędowych, liniowych eterach glicydylowych alkoholi jest znacznie krótszy niż węglanów cyklicznych na bazie epoksydowanych olejów roślinnych. Jednocześnie jednak niska odporność hydrolityczna tych pierwszych uniemożliwia ich aplikację w większości zastosowań. Stąd uzasadnione jest poszukiwanie efektywnych metod wytwarzania NIPU w oparciu o epoksydowane oleje roślinne, ponieważ znane sposoby nie gwarantują realizacji procesów karbonizacji, sieciowania i spieniania z równą szybkością dla węglanów o różnym pochodzeniu i strukturze.

Twórcy zaproponowali wytwarzanie NIPU z węglanu cyklicznego otrzymywanego z epoksydowanego oleju sojowego z użyciem w roli katalizatora karbonizacji bromku tetrabutylamoniowego. Reakcja karbonizacji w opisanych warunkach trwa aż 70 godzin, a następnie z układu usuwany (odmywany) jest katalizator. Z kolei łączny czas sieciowania otrzymanych węglanów cyklicznych pierwszorzędowymi aminami wynosi 12-13 godzin.

Możliwość zastosowania katalizatorów reakcji sieciowania węglanów cyklicznych poliaminami dopuszczają twórcy WO2022128822A1, których celem było w istocie wyeliminowanie niedogodności związanej ze stosowaniem tioli z czym wiąże się nieprzyjemny zapach samospienialnej pianki. Wskazano, że utwardzalny, niezawierający izocyjanianów preparat do wytwarzania samospienialnej pianki poliuretanowej musi zawierać co najmniej

jeden wielofunkcyjny cykliczny węglan posiadający co najmniej dwie cykliczne grupy węglanowe na końcu łańcucha (A), co najmniej jedną wielofunkcyjną aminę (B) - korzystnie 1,8-diamino-3,6-dioksaoktan, co najmniej jeden zablokowany prekursor tiolowy (C) i opcjonalnie co najmniej jeden katalizator (D). Katalizator wybiera się z grupy obejmującej: katalizator aminowy, sól jonową lub ciecz jonową, katalizator metaloorganiczny i katalizator na bazie fosfiny, a korzystnie węglan potasu, węglan cezu, 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en, fenolan tetrabutylamonowy, fosforan lub wodorofosforan potasu. W skład wspomnianego preparatu mogą także wchodzić inne, opisane węglany cykliczne – oznaczone jako E i F), inne tiole (G i H) oraz poliepoksyd (I). Wytwarzanie pianki poliuretanowej następuje zgodnie z jedną z dwóch procedur. Według pierwszej katalizator można wprowadzić do początkowej mieszaniny zawierającej węglan(y) aminę i prekursor tiolowy. W drugiej katalizator można wprowadzić do mieszanki po jej częściowym utwardzeniu. W obydwu wariantach obecność katalizatora jest dopuszczalną opcją, a nie koniecznością. Zastosowanie prekursora tiolowego wiąże się natomiast z możliwością inicjowania procesu spieniania nie tylko w obecności aminy czy pod wpływem podwyższonej temperatury, ale też światłem, co nie zawsze jest pożądane.

Najczęściej jako związki przyspieszające reakcję węglanów cyklicznych z poliaminami stosowane są związki z grupy obejmującej: 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en (DBU), lub 4-(dimetyloamino)-pirydyna (DMAP) czy wreszcie 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO). Są to jednak związki żrące lub toksyczne, a dodatkowo, jak wskazuje poniższy przykład, proces żelowania pian w ich obecności może być długotrwały.

Twórcy US10450416B2 zastosowali 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) jako katalizator reakcji węglanów cyklicznych na bazie syntetycznych związków trimetylolopropanu i etoksylowanego trimetylolopropanu z heksametylenodiaminą. W procesie sieciowania pian polihydroksyuretanowych katalizator wprowadzano do węglanu cyklicznego wraz ze związkiem poliaminowym, mieszano do czasu osiągnięcia zakładanej lepkości, wprowadzono porofor (Solkane 365/227), i mieszaninę wylewano do formy. Czas sieciowania pian wynosi 14 godzin w temperaturze 80 °C, przy czym sam proces spieniania trwa 30 minut.

Mankamentem znanych ze stanu techniki rozwiązań, dotyczących pozyskiwania nieizocyjanianowych pian poliuretanowych, bazujących na olejach roślinnych – zazwyczaj sojowym (jako źródle związku epoksydowanego) są zatem długie czasy reakcji związków

epoksydowych z CO₂ oraz konieczność przyspieszenia kolejnej w procesie reakcji węglanów cyklicznych z poliaminami poprzez wprowadzanie dodatkowych, często toksycznych substancji (katalizatorów) lub dodatkowych operacji wydłużających proces sieciowania pian tak, aby umożliwić uzyskanie stabilnego produktu o oczekiwanych właściwościach. Jest to o tyle istotne, że przy zbyt wolnej reakcji składnika węglanowego z poliaminowym następuje ucieczka poroforu i opadanie powstających pian.

Jak wynika z przedstawionych powyżej doniesień literaturowych, polihydroksyuretany otrzymane w reakcji węglanów cyklicznych ze związkami aminowymi mogą stanowić atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych poliuretanów opartych na polioliach i związkach izocyjanianowych w obszarze klejów, powłok i pian.

Pomimo wielu zalet, jakimi charakteryzują się NIPU, nadal istnieją jednak poważne przeszkody utrudniające wdrożenie wyrobów polihydroksyuretanowych do praktyki przemysłowej. Najważniejszą kwestią są warunki czasowe i temperaturowe utwardzania, które należy zastosować, aby uzyskać materiały o porównywalnej charakterystyce. Odmienne niż alkoholiza izocyjanianów, aminoliza pięciocłonowych cyklicznych węglanów przebiega znacznie wolniej i utwardzanie formulacji PHU musi być prowadzone w podwyższonej temperaturze, w przeciwieństwie do konwencjonalnych PU, utwardzanych zwykle w temperaturze pokojowej. Poprawę w tym obszarze może przynieść łączenie chemii PHU z komplementarnymi grupami reaktywnymi, takimi jak grupy epoksydowe lub akrylowe, grupami utwardzalnymi radiacyjnie lub poprzez dodawanie odpowiednich nanonapełniaczy związanych z matrycą PHU. Działania te mogą ułatwić utwardzanie formulacji i poprawić właściwości końcowych produktów, jednak pewne zastosowania, takie jak piany NIPU nadal stanowią duże wyzwanie.

Kolejnym ograniczeniem utrudniającym wykorzystanie poliuretanów nieizocyjanianowych na skalę przemysłową jest ograniczona dostępność handlowych poli(węglanów cyklicznych). Izocyjaniany i poliiole są produktami wielkotonażowymi, co sprawia że koszt tradycyjnych PU może być niższy. Z drugiej strony, synteza podstawowych węglanów cyklicznych, np. na bazie epoksydowanych olejów roślinnych i CO₂ nie jest skomplikowana i można przypuszczać, że w miarę jak w wyniku prowadzonych badań opracowywane będą nowe produkty, ich dostępność będzie wzrastać. Szansą rozwoju

technologii NIPU mogą być również regulacje środowiskowe wprowadzające obostrzenia w stosowaniu izocyjanianów, jak również zapotrzebowanie rynkowe na produkty oparte na surowcach odnawialnych.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie metody otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych bazujących na epoksydowanych olejach roślinnych, a także opracowanie na ich bazie produktów o realnym potencjale użytkowym, takich jak piany i kleje NIPU.

Przeprowadzono badania nad epoksydacją olejów, prowadzoną w obecności kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru. Uzyskane epoksydowane oleje poddawano reakcji z dwutlenkiem węgla, w celu uzyskania odpowiednich węglanów cyklicznych. Na bazie tychże węglanów, a także szeregu aromatycznych, alifatycznych i cykloalifatycznych poliamin prowadzono badania nad procesem otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych.

3.1 Charakterystyka surowców

3.1.1. Olej z karczocha hiszpańskiego

Olej z karczocha hiszpańskiego (*cardo oil*), pozyskiwany jest z nasion niejadalnej rośliny *Cynara cardunculus*, uprawianej na suchych i zanieczyszczonych glebach krajów regionu śródziemnomorskiego [112]. Z tego względu karczoch hiszpański jest rośliną nie konkurującą o grunty z tradycyjnymi roślinami jadalnymi. Przy niskich wymaganiach glebowych charakteryzuje się również wysoką wydajnością biomasy lingocelulozowej (10–20 ton/ha) i nasion oleistych (0,6–4,3 ton/ha), jej uprawa wymaga niewielkiego nakładu energetycznego (do 2,2 GJ/ha/rok) [113]. Zawartość oleju w roślinie zawiera się w granicach 25-33 %, a jego skład jest zbliżony do oleju słonecznikowego [114].

Analizowany olej pochodził z włoskiej firmy Novamont, specjalizującej się w produkcji biopolimerów na bazie surowców odnawialnych. Firma posiada we Włoszech pola uprawne, z których każdego roku pozyskuje rośliny oleiste, z których następnie we własnych przetwórnich wytwarza oleje będące surowcami do syntez chemicznych. Olej z karczocha hiszpańskiego jest dostępny w skali wielkotonażowej w ofercie firmy Novamont, dlatego zdecydowano o jego zastosowaniu jako surowca odnawialnego w syntezie węglanów cyklicznych, używanych w kolejnym etapie do otrzymywania tworzyw polihydroksyuretanowych.

Analizę składu frakcyjnego oraz oznaczenie zawartości gliceryny, mono-, di- i triglicerydów oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju z karczocha hiszpańskiego wykonano metodą chromatografii gazowej GC/FID zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.1.2. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 1 i tabeli 2, natomiast w tabeli 3 przedstawiono wyniki analiz fizykochemicznych.

W badanej próbce oleju z karczocha hiszpańskiego dominującym składnikiem, który stanowił 58,22% był kwas linolowy C18:2, posiadający dwa wiązania nienasycone w łańcuchu. Kolejnym był kwas oleinowy C18:1 posiadający jedno wiązanie nienasycone, z udziałem 26,18 %. Pozostałymi głównymi składnikami były kwasy palmitynowy C16:0 oraz stearynowy C10:0, nie zawierające wiązań nienasyconych, o łącznym udziale wynoszącym 13,87 %. Poziom zawartości wiązań nienasyconych w cząsteczce oleju jest niezwykle istotny, gdyż wiązania te, po epoksydacji a następnie karbonizacji ditlenkiem węgla zapewniają odpowiedni poziom funkcyjności cyklicznego węglanu w reakcji ze związkami poliaminowymi. Łączny udział kwasów zawierających wiązania nienasycone w badanej próbce wyniósł 85,27 % i taki poziom powinien zapewnić właściwą reaktywność otrzymanego produktu. Istotną informacją jest również niska, wynosząca 0,42 % zawartość kwasów tłuszczowych, których obecność jest niepożądana z uwagi na ich zdolność do terminacji łańcuchów polimerowych, a tym samym ograniczania masy cząsteczkowej powstających polihydroksyuretanów.

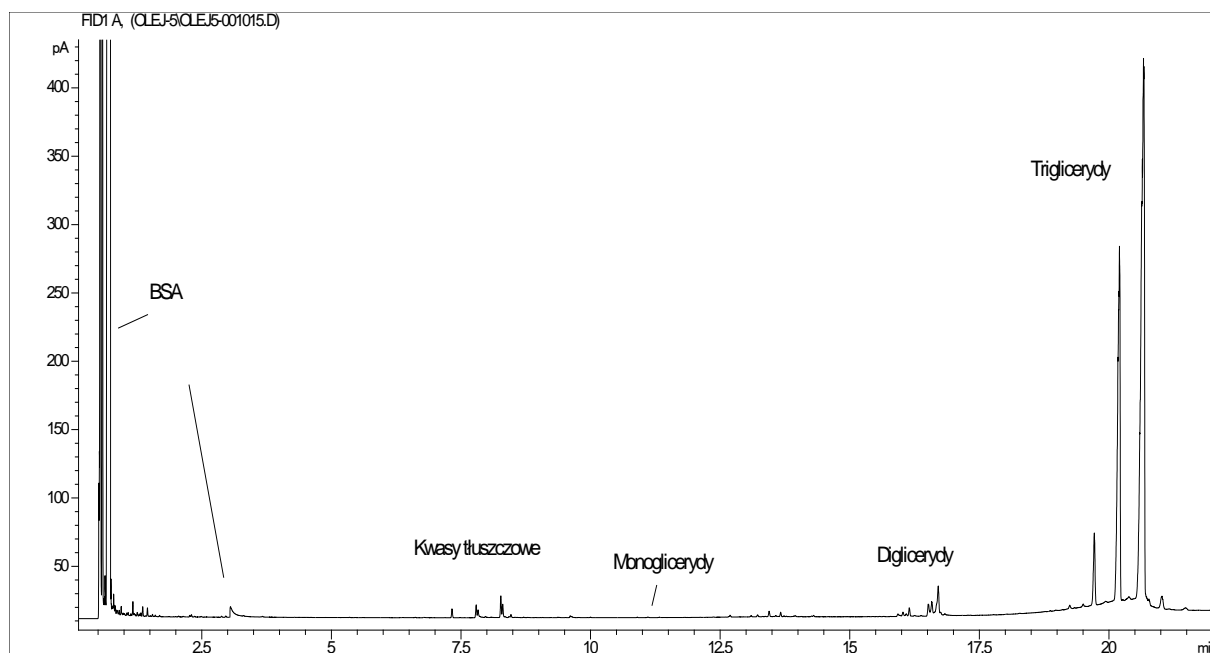
Na rysunkach 6 i 7 przedstawione zostały fragmenty chromatogramów GC/FID próbki badanego oleju z karczocha hiszpańskiego po siliacji BSA. Widoczne są na nich wyraźne piki charakterystyczne dla kwasów tłuszczowych, mono- di- i triglicerydów.

Tabela 1. Wyniki analiz składu frakcyjnego oleju z karczocha hiszpańskiego metodą GC/FID

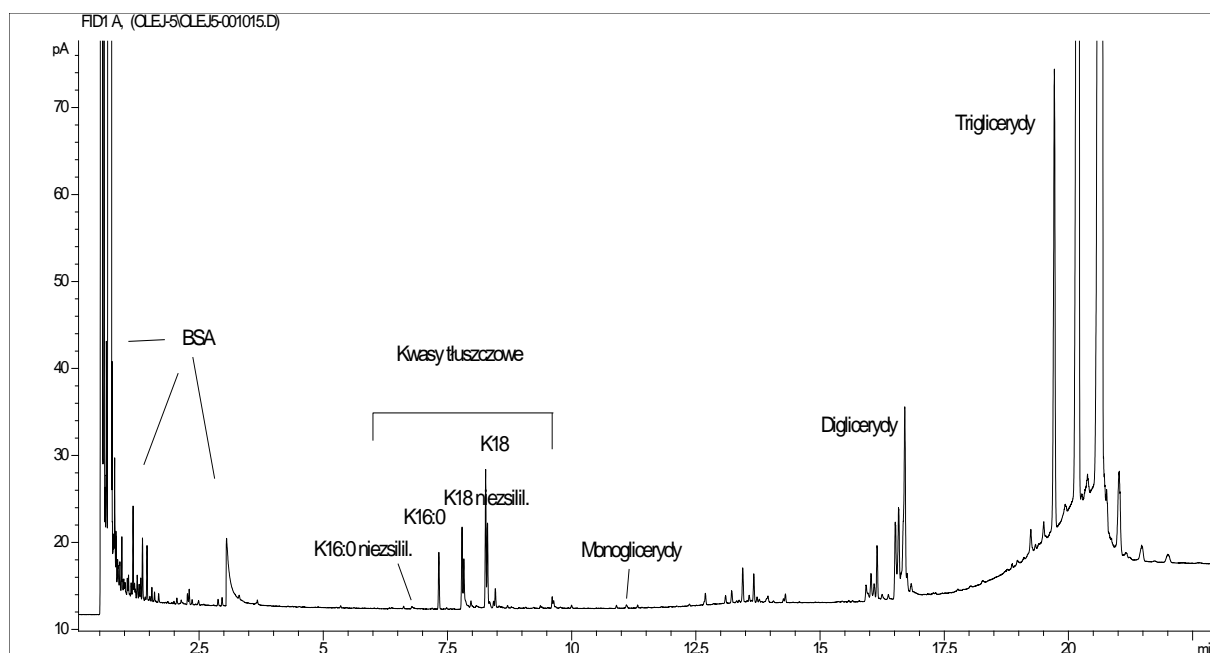
Składnik	Zawartość [%]
Kwas mirystynowy 14:0	0,10
Kwas palmitynowy 16:0	10,44
Kwas palmitooleinowy 16:1	0,18
Kwas margarynowy 17:0	0,06
Kwas stearynowy 18:0	3,43
Kwas oleinowy 18:1	26,18
Kwas linolowy 18:2	58,22
Kwas alfa-linolenowy 18:3	0,32
Kwas arachidowy 20:0	0,39
Kwas eikozenowy 20:1	0,37
Kwas behenowy 22:0	0,14
Kwas erukowy 22:1	ślady
Kwas lignocerynowy 24:0	0,17
Suma	100,00

Tabela 2. Wyniki analiz składu oleju z karczocha hiszpańskiego metodą GC/FID

Składnik	Zawartość [%]
Kwasy tłuszczowe 16:0	0,08
Kwasy tłuszczowe 18:0	0,01
Kwasy tłuszczowe 18:1	0,10
Kwasy tłuszczowe 18:2	0,23
Monoglicerydy	0,01
Diglicerydy	1,54
Triglicerydy	97,73 ($\pm 0,20$)
Inne	0,31
Suma	100,00
Suma kwasów tłuszczowych	0,42 ($\pm 0,02$)



Rysunek 6. Chromatogram GC/FID próbki oleju z karczocha hiszpańskiego po silylowaniu BSA



Rysunek 7. Chromatogram GC/FID próbki oleju z karczocha hiszpańskiego po silylowaniu BSA

Tabela 3. Wyniki analiz fizykochemicznych oleju z karczocha hiszpańskiego

Liczba jodowa L_I [g J ₂ /100g]	Liczba hydroksylowa L_{OH} [mg KOH/g]	Liczba kwasowa L_K [mg KOH/g]	Liczba zmydlania L_{ZM} [mg KOH/g]	Barwa w skali Gardnera	Lepkość [mPa·s]	Zawartość wody (%)
122,6 (±0,2)	1,8 (±0,7)	0,55 (±0,01)	196 (±1)	1,1	63	< 0,1

3.1.2. Olej szafranowy

Olej szafranowy (*safflower oil*), pozyskiwany jest z nasion krokosza barwierskiego (*Carthamus tinctorius* L.). Roślina ta jest uprawiana głównie w regionach Azji i Ameryki Południowej i podobnie jak karczoch hiszpański ma niewielkie wymagania glebowe oraz wysoką odporność na suszę i sól. W zależności od odmiany i warunków klimatycznych wydajność nasion z hektara wynosi od 805 do 872 kg, a zawartość oleju w nasionach waha się w zakresie od 20 do 47% [115, 116]. Podobnie jak olej z karczocha hiszpańskiego, olej szafranowy do badań pochodził z firmy Novamont i jest on również dostępny w ofercie jako produkt wielkotonażowy. Zapewnienie dostępności odpowiednich ilości surowca do syntez jest jedną z najistotniejszych kwestii przy opracowywaniu technologii wytwarzania nowych produktów chemicznych.

Badana próbka oleju szafranowego zawierała 68,93 % kwasu linolowego C18:2 oraz 21,44 % kwasu oleinowego C18:1, a łączna zawartość kwasów zawierających wiązania nienasycone była wysoka i wynosiła 90,37 %. Pozostałymi głównymi komponentami były nie zawierające wiązań nienasyconych kwasy palmitynowy C16:0 oraz stearynowy C18:0, o łącznym udziale wynoszącym 9,11 %. Zawartość kwasów tłuszczowych wyniosła 1,24 % i wartość ta korelowała z oznaczoną wartością liczby kwasowej.

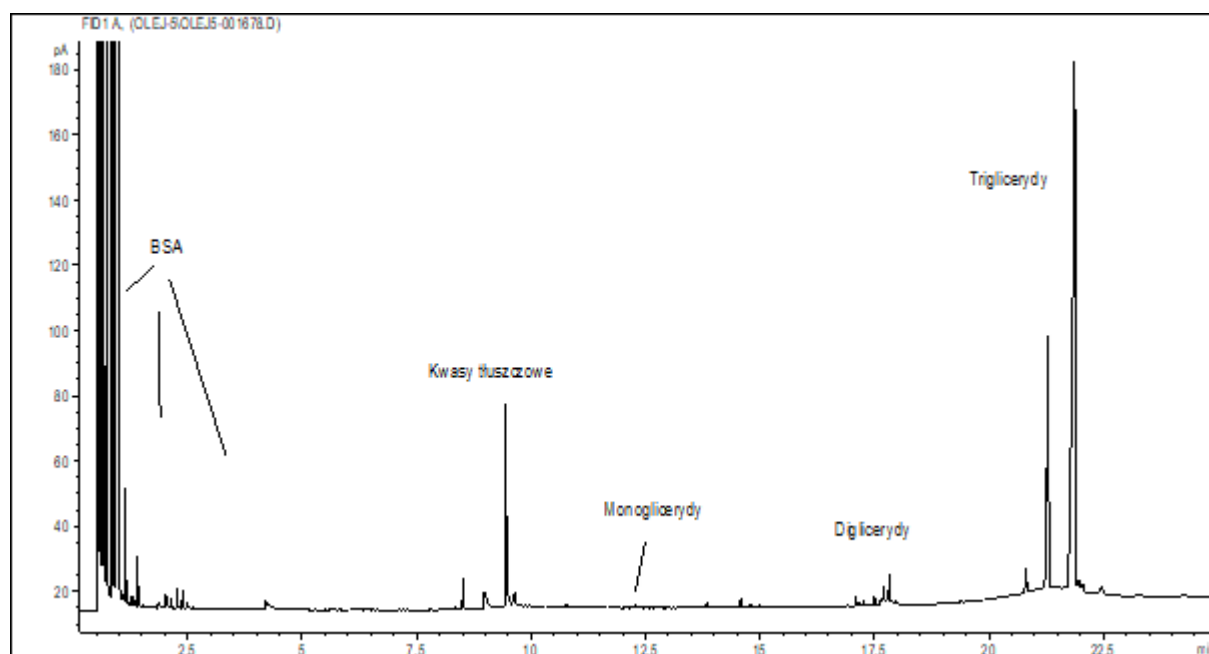
Tabela 4. Wyniki analiz składu frakcyjnego oleju szafranowego metodą GC/FID

Składnik	Zawartość [%]
Kwas mirystynowy 14:0	0,15
Kwas palmitynowy 16:0	6,60
Kwas palmitooleinowy 16:1	0,11
Kwas stearynowy 18:0	2,51
Kwas oleinowy 18:1	21,44
Kwas linolowy 18:2	68,93
Kwas alfa-linolenowy 18:3	0,12
Kwas arachidowy 20:0	0,14
Suma	100,00

Analiza składu oleju szafranowego została wykonana analogicznie do analizy oleju z karczocha hiszpańskiego metodą GC/FID, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.1.2. Wyniki analiz chromatograficznych przedstawiono w tabelach 4 i 5, a fizykochemicznych w tabeli 6. Na rysunku 8 przedstawiony został fragment chromatogramu GC/FID próbki badanego oleju szafranowego po silylacji BSA. Zaobserwowano wyraźne piki charakterystyczne dla kwasów tłuszczowych, mono- di- i triglicerydów.

Tabela 5. Wyniki analiz składu oleju szafranowego metodą GC/FID

Składnik	Zawartość [%]
Kwasy 16:0	0,11%
Kwasy 18:0	0,04%
Kwasy 18:1	0,28%
Kwasy 18:2	0,81%
Monoglicerydy	0,04%
Diglicerydy	2,45%
Triglicerydy	95,84%
Inne	0,43%
Suma	100, 0%
Suma kwasów tłuszczowych	1,24 %



Rysunek 8. Chromatogram GC/FID próbki oleju szafranowego po silylowaniu BSA

Tabela 6. Wyniki analiz fizykochemicznych oleju szafranowego

Liczba jodowa L_J [g J_2 /100g]	Liczba hydroksylowa L_{OH} [mg KOH/g]	Liczba kwasowa L_K [mg KOH/g]	Liczba zmydlenia L_{ZM} [mg KOH/g]	Barwa w skali Gardnera	Zawartość wody (%)
132,0 ($\pm 0,5$)	5,7 ($\pm 0,2$)	2,50 ($\pm 0,01$)	194 (± 1)	0,6	< 0,1

3.1.3. Olej lniany

Olej lniany jest otrzymywany poprzez tłoczenie nasion lnu zwyczajnego (*Linum usitatissimum*), jednorocznej rośliny uprawnej należącej do rodziny lnowatych [117]. Zawartość oleju w nasionach wynosi 30-40 %.

Analiza składu oleju lnianego została wykonana metodą GC/FID, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.1.2. Wyniki analiz chromatograficznych przedstawiono w tabelach 7 i 8, a wyniki oznaczeń fizykochemicznych w tabeli Tabela 9 9.

Badana próbka oleju lnianego charakteryzowała się nieco odmiennym składem od olejów z karczocha hiszpańskiego i szafranowego, bowiem głównym składnikiem był zawierający trzy wiązania nienasycone w łańcuchu kwas alfa-linolenowy 18:3 w ilości 53,27 %. Ponadto oznaczono 13,47 % kwasu linolowego C18:2 oraz 17,48 % kwasu oleinowego C18:1. Łączna zawartość kwasów zawierających wiązania nienasycone wynosiła 84,22 %. Zawartość kwasów tłuszczowych była zbliżona do oznaczonej w oleju szafranowym i wyniosła 1,25 %, podobnie korelowały oznaczenia wartości liczby kwasowej (odpowiednio 2,50 i 2,51 mg KOH/g).

Tabela 7. Wyniki analiz składu frakcyjnego oleju lnianego metodą GC/FID

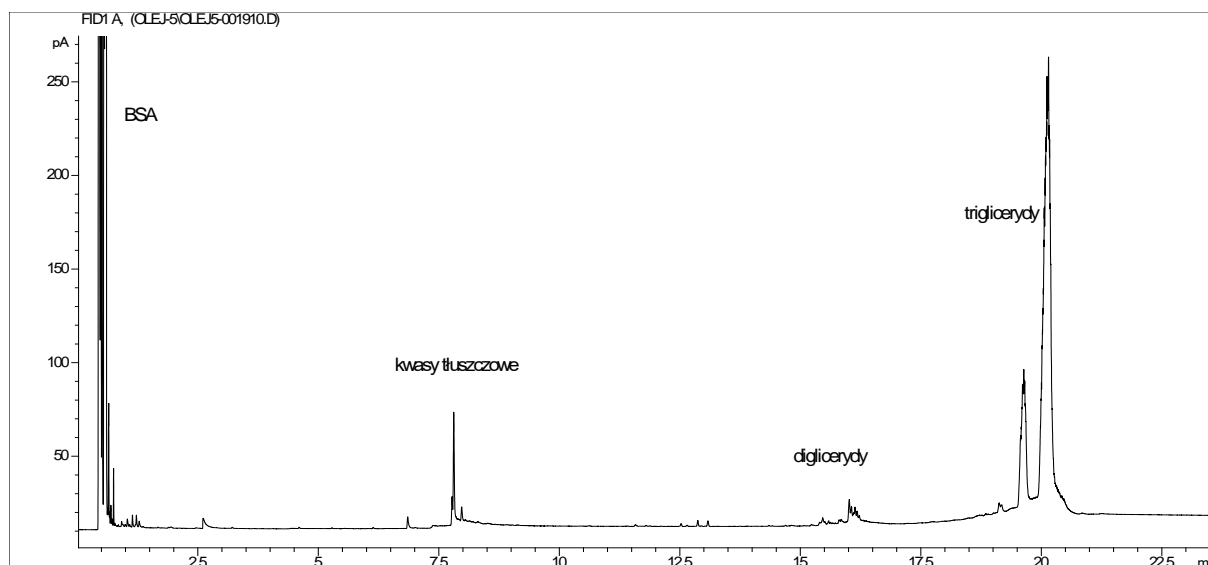
Składnik	Zawartość [%]
Kwas palmitynowy 16:0	5,63
Kwas stearynowy 18:0	4,22
Kwas oleinowy 18:1	17,48
Kwas linolowy 18:2	13,47
Kwas alfa-linolenowy 18:3	53,27
Pozostałe	5,93
Suma	100,00

Tabela 8. Wyniki analiz składu oleju lnianego metodą GC/FID

Składnik	Zawartość [%]
Kwasy tłuszczowe 16:0	
Kwasy tłuszczowe 18:0	
Kwasy tłuszczowe 18:1	1,25
Kwasy tłuszczowe 18:2	
Monoglicerydy	0,02 ($\pm 0,01$)
Diglicerydy	2,29 ($\pm 0,15$)
Triglicerydy	96,20 ($\pm 0,19$)
Inne	0,24 ($\pm 0,04$)
Suma	100,00

Tabela 9. Wyniki analiz fizykochemicznych oleju lnianego

Liczba jodowa L_J [g $J_2/100g$]	Liczba kwasowa L_K [mg KOH/g]	Liczba zmydlenia L_{ZM} [mg KOH/g]	Barwa w skali Gardnera	Zawartość wody (%)
187,0 (± 1)	2,51 ($\pm 0,02$)	194,9 (± 1)	0,8	< 0,1



Rysunek 9. Chromatogram GC/FID próbki oleju lnianego po silylowaniu BSA

Na rysunku 9 przedstawiony został fragment chromatogramu GC/FID próbki badanego oleju lnianego po silylacji BSA. Zaobserwowano wyraźne piki charakterystyczne dla kwasów tłuszczowych, a także di- i triglicerydów.

3.1.4. Epoksydowany olej sojowy

Olej sojowy jest pozyskiwany z nasion soi warzywnej (*Glycine max* (L.) Merr), rośliny jednorocznej należącej do rodziny bobowatych, i jest na drugim miejscu pod względem światowej wielkości produkcji – zaraz za olejem palmowym [118]. Zawartość oleju w nasionach wynosi około 18 %, a do jego głównych składników należy zaliczyć kwasy:

- palmitynowy 16:0 w ilości ok.15 %,
- stearynowy 18:0 ok. 5 %,
- oleinowy 18:1 ok. 20 %,
- linolowy 18:2 ok. 50 %
- alfa-linolenowy 18:3 w ilości ok. 9 % [119,120].

Łączna zawartość kwasów zawierających wiązania nienasycone wynosiła około 79 %. W niniejszej pracy jako surowiec do syntezy węglanów cyklicznych stosowano handlowy epoksydowany olej sojowy Epovinstab H-800 dostarczony przez firmę Krahn Chemie oraz olej Ergoplast ES produkcji firmy Boryszew ERG. Wybór epoksydowanego oleju sojowego jako surowca do badań w pracy doktorskiej wynikał z jego szerokiej handlowej dostępności

na rynku krajowym i europejskim i możliwości zakupu w praktycznie każdej niezbędnej do badań ilości (Tabela 10).

Tabela 10. Właściwości epoksydowanego oleju sojowego Epovinstab H-800

Parametr	Wartość
Liczba epoksydowa L_{EP} [mol/100 g]	0,405
Barwa w skali Hazena	50
Gęstość [g/cm ³]	0,916
Średnia masa cząsteczkowa [g/mol]	975
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,451
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,15
Zawartość części lotnych 100°C/6h [%]	0,3
Zawartość wody [%]	0,15

3.2 Epoksydacja olejów

Aby związki nienasycone z wiązaniem etylenowym przekształcić w epoksydy stosuje się cztery główne metody technologiczne [121,122]:

- epoksydowanie nadkwasami karboksylowymi, katalizowane za pomocą kwasów mineralnych, enzymów bądź żywic jonowymiennych;
- epoksydowanie organicznymi wodoronadtlenkami a także nadtlakiem wodoru, najczęściej w środowisku alkalicznym i w obecności nitrylu;
- epoksydowanie halogenohydrydami;
- epoksydowanie tlenem cząsteczkowym.

W przemysłowej produkcji epoksydowanych olejów roślinnych największe znaczenie praktyczne zyskała metoda epoksydowania nadkwasami karboksylowymi otrzymywanymi in situ w środowisku reakcji (Rysunek 1010). Epoksydacja nadkwasami karboksylowymi przebiega zgodnie z mechanizmem Prilezaeva i polega na elektrofilowym ataku atomu tlenu

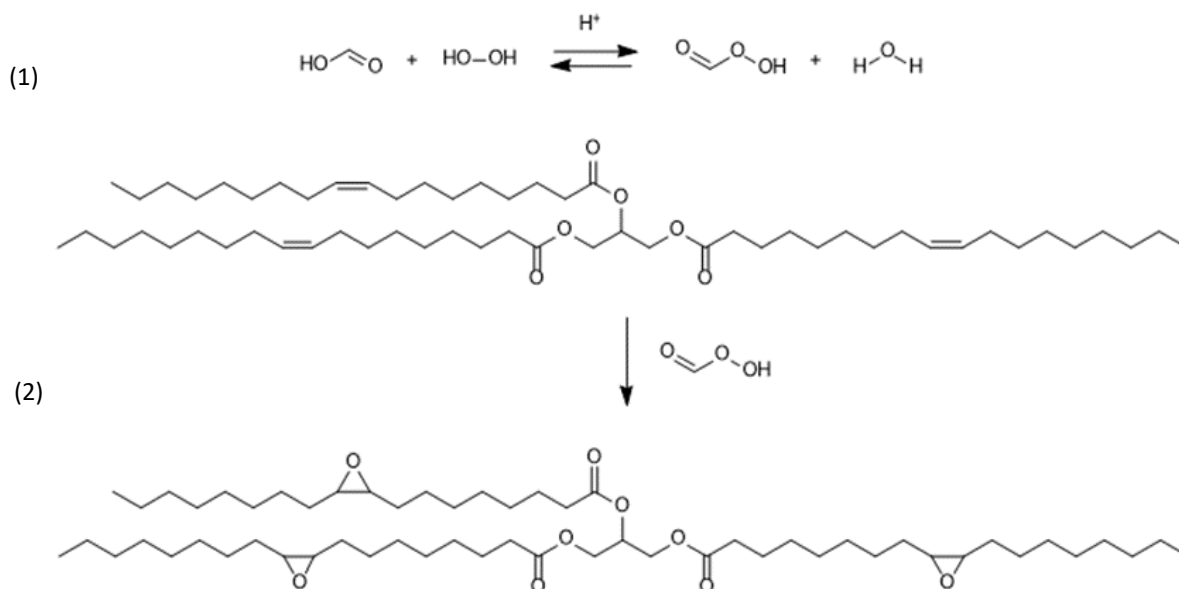
z nadkwasu na wiązanie podwójne w kwasach tłuszczowych. Najczęściej stosowanymi kwasami są octowy, mrówkowy, propionowy, masłowy, benzoesowy, monoftalowy, chlorooctowy i trifluorooctowy [123]. Podczas realizacji niniejszej pracy do epoksydacji olejów z karczocha hiszpańskiego, oleju szafranowego oraz oleju lnianego zastosowano metodę z użyciem nadtlenku wodoru oraz kwasu mrówkowego jako surowców. Poszczególne etapy tego procesu obejmują:

- tworzenie nadtlenokwasu w fazie wodnej;
- przeniesienie kwasu organicznego oraz nadtlenokwasu do fazy organicznej (w zależności od ich współczynnika podziału);
- reakcję epoksydacji w fazie organicznej z utworzeniem epoksydu i uwolnieniem kwasu organicznego;
- rozkład nadtlenku wodoru i otrzymanego epoksydu na granicy faz (jako reakcja współbieżna).

Metoda ta charakteryzuje się szeregiem zalet, m.in. niskimi kosztami syntezy nadkwasów organicznych oraz to, że reakcja epoksydacji jest reakcją nieodwracalną. Do jej wad należy zaliczyć natomiast silnie egzotermiczny przebieg oraz operowanie dużymi stężeniami nadkwasów, co stwarza duże zagrożenie wybuchowe [124]. Są to niezwykle istotne czynniki, które muszą być uwzględnione w trakcie projektowania procesu w skali przemysłowej.

Warunki epoksydacji różniły się w zależności od rodzaju olejów używanych jako surowce, co jest związane z różnym stopniem ich nienasycenia, określanego wartością oznaczonej liczby jodowej. Oleje bogate w nienasycone wiązania wymagają większych ilości tych reagentów, aby efektywnie przekształcić wiązania podwójne w epoksydowe. Oleje z karczocha hiszpańskiego i szafranowy charakteryzowały się podobną, wynoszącą odpowiednio 122,6 oraz 132 g $J_2/100$ g liczbą jodową, natomiast wartość ta w oleju lnianym została oznaczona na poziomie 187 g $J_2/100$ g. Dlatego w przypadku tego ostatniego stosowano 20 % więcej nadtlenku wodoru. W celu zwiększenia wydajności reakcji stosowano czterokrotny nadmiar molowy H_2O_2 w stosunku do kwasu mrówkowego, co zapewniało pełne przereagowanie wiązań nienasyconych w oleju, jednak zwiększało ryzyko reakcji ubocznych, w szczególności hydrolizy grup epoksydowych do dioli. Powodowało to konieczność precyzyjnego monitorowania warunków reakcji, takich jak temperatura i pH, mających

kluczowe znaczenie dla efektywności epoksydacji, ograniczenie reakcji ubocznych oraz jakości końcowego produktu.



Rysunek 10. Schemat reakcji epoksydacji olejów roślinnych nadkwasami 1) Synteza kwasu nadmrówkowego na drodze katalizowanej kwasem reakcji pomiędzy nadtlenkiem wodoru i kwasem mrówkowym; 2) reakcja epoksydacji nienasyconych kwasów tłuszczowych kwasem nadmrówkowym

3.2.1. Epoksydacja oleju z karczocha hiszpańskiego

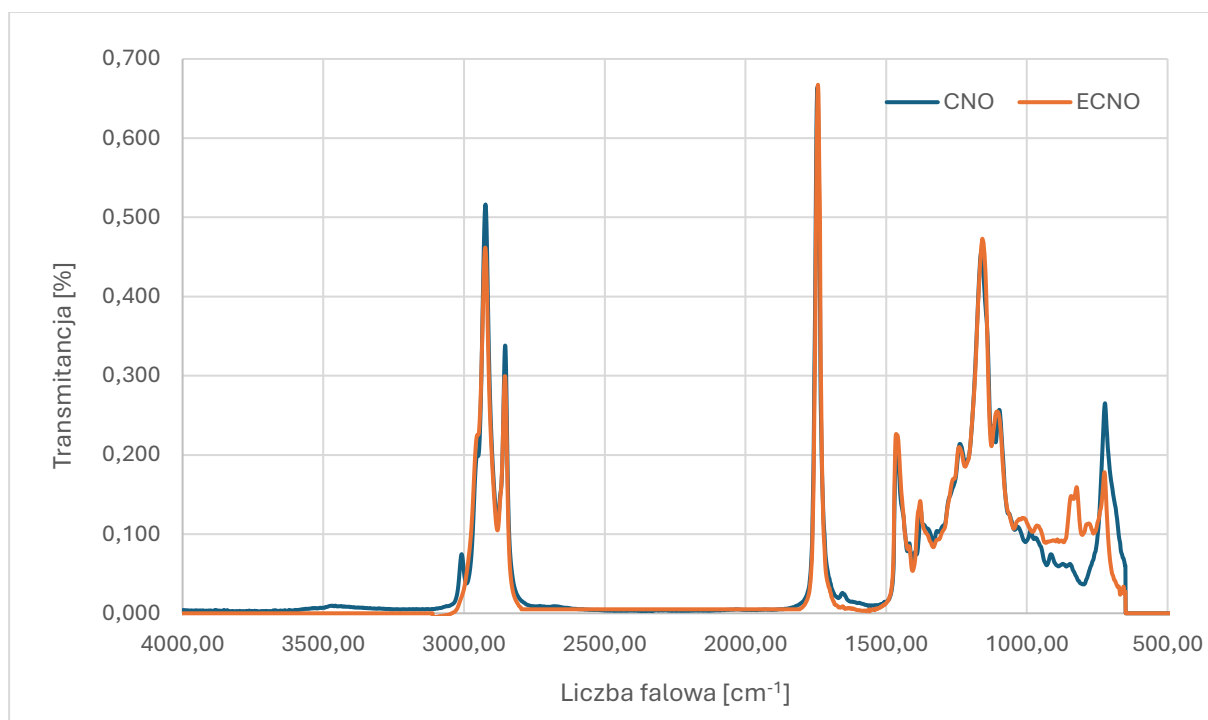
Reakcję epoksydacji prowadzono w laboratoryjnym reaktorze szklanym o pojemności 2000 ml, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzewczy, chłodnicę zwrotną oraz zawór spustowy. Proces przebiegał w następujący sposób: Do reaktora wprowadzano olej z karczocha hiszpańskiego i dodawano zakładaną ilość kwasu mrówkowego. Mieszaninę energicznie mieszano i ogrzewano do temperatury 40°C, następnie w ciągu 1 godziny wkraplano nadtlenek wodoru.

Przebieg reakcji epoksydacji przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Epoksydacja oleju z karczocha hiszpańskiego – oznaczenia liczby epoksydowej, hydroksylowej i jodowej

Czas reakcji	Liczba epoksydowa LEP [mol/100 g]	Liczba hydroksylowa L _{OH} [mg KOH/g]/	Liczba jodowa L _I [g J ₂ /100g]
1h	0,135	7,3 (±0,04)	86,5 (±0,1)
2h	0,257	12,8 (±0,1)	50,8 (±0,1)
3h	0,308	15,1 (±0,1)	35,0 (±0,4)
4h	0,339	16,3 (±0,1)	24,7 (±0,1)
5h	0,356	16,7 (±0,1)	19,8 (±0,5)
6h	0,368	17,6 (±0,1)	15,4 (±0,5)

Powstanie grup epoksydowych kosztem wiązań nienasyconych w łańcuchach alifatycznych kwasów tłuszczowych potwierdzono również metodą FTIR. Na rysunku 11 przedstawiono nałożone widma ATR-FTIR wyjściowego oleju z karczocha hiszpańskiego (CNO) oraz produktu po epoksydacji (ECNO). Na widmach obu próbek zarejestrowano główne pasma: w zakresie liczb falowych 2850 – 2960 cm⁻¹ widoczne są pasma pochodzące od drgań rozciągających grup alkilowych (-CH₃; -CH₂; -CH-) obecnych w łańcuchach kwasów tłuszczowych, natomiast w zakresie liczb falowych 1740 – 1750 cm⁻¹ widoczne są pasma pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych (C=O) w triglicerydach. W produkcie po epoksydacji pojawiły się nowe pasma w zakresie 800 – 850 cm⁻¹, charakterystyczne dla drgań rozciągających grup C–O, w epoksydach. Dodatkowo przy 3010 cm⁻¹ oraz w zakresie 1650 – 1670 cm⁻¹ zaobserwowano zanik pasm pochodzących od drgań rozciągających i deformacyjnych grup nienasyconych.



Rysunek 11. Widma FT-IR oleju z karczocha hiszpańskiego oraz produktu epoksydowanego

Produkt końcowy charakteryzował się liczbą epoksydową wynoszącą 0,368 mol/100 g oraz lepkością 240 mPa·s.

3.2.2. Epoksydacja oleju szafranowego

Epoksydację oleju szafranowego prowadzono analogicznym sposobem, jak ten opracowany dla oleju z karczocha hiszpańskiego, stosując te same ilości surowców. Zawartość grup epoksydowych po reakcji wyniosła 0,390 mol/100g, a produkt charakteryzował się lepkością wynoszącą 255 mPa·s.

3.2.3. Epoksydacja oleju lnianego

Epoksydację oleju lnianego prowadzono sposobem opracowanym dla oleju z karczocha hiszpańskiego, dostosowując ilość czynnika epoksydującego do stopnia nienasycenia oleju (zwiększono ilość nadtlenu wodoru o 20 %). Zawartość grup epoksydowych po reakcji wyniosła 0,397 mol/100g, a produkt charakteryzował się lepkością wynoszącą 470 mPa·s.

3.3 Otrzymywanie węglanów cyklicznych

3.3.1. Karbonizacja oleju z karczocha hiszpańskiego

Serię eksperymentów syntezy węglanu cyklicznego (CCO) w wyniku reakcji epoksydowanego oleju z karczocha hiszpańskiego z CO₂ prowadzono w obecności szeregu katalizatorów amoniowych i fosfoniowych, w temperaturze 140 °C, pod ciśnieniem 15 bar, 7.4.2. Katalizatory we wszystkich próbach stosowano w ilości 1,5 % w stosunku do masy epoksydowanego oleju. Przebieg reakcji, mierzony spadkiem liczby epoksydowej przedstawiono w *Tabela 12* tabeli 12.

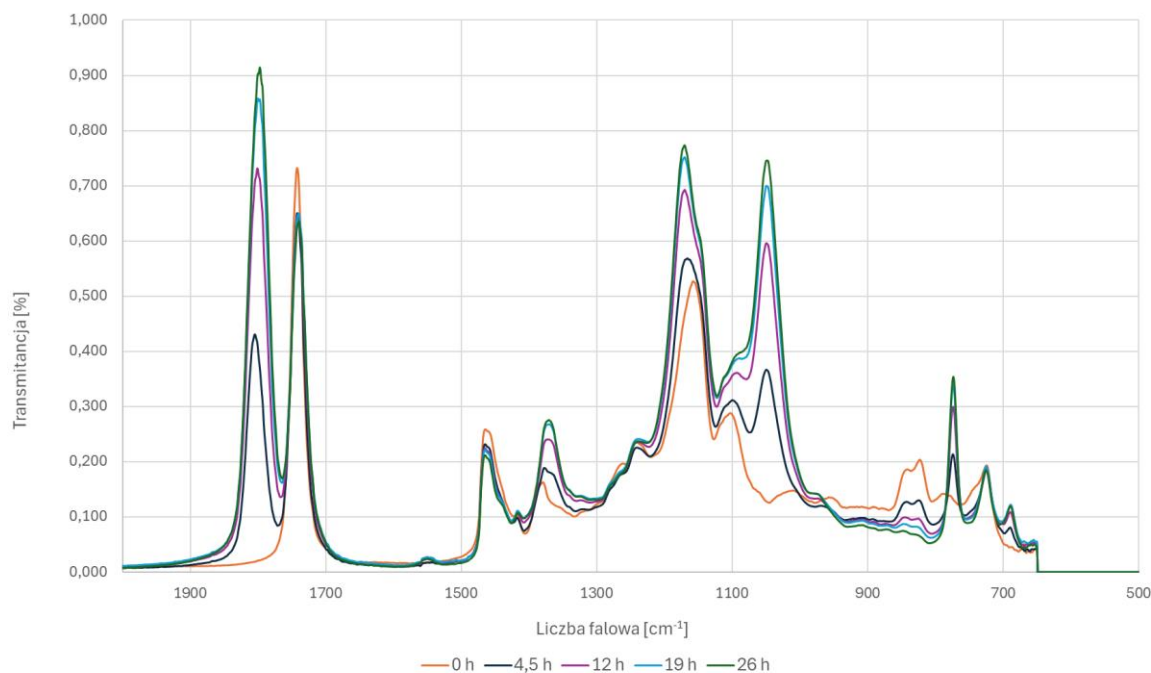
Tabela 12. Karbonizacja oleju z karczocha hiszpańskiego w obecności różnych katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Ilość katalizatora [%]	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]				Czas żelowania 100 °C/DETA
		4,5	12	19	26	
[Bu ₄ P]Br	1,5	0,236	0,135	0,062	0,042	45'52"
[Bu ₄ N]Br	1,5	0,210	0,142	0,074	-	37'42"
[BenEt ₃ N]Br	1,5	0,353	0,349	-	-	n.o.
[BenEt ₃ N]Cl	1,5	0,353	0,353	-	-	n.o.
[BenEt ₃ N]I	1,5	0,354	0,350	-	-	n.o.
[BuPh ₃ P]Cl	1,5	0,388	0,329	-	-	n.o.

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że katalizatory z podstawnikami aromatycznymi (fenyłowymi lub benzyłowymi) nie wykazały aktywności katalitycznej, niezależnie od anionu obecnego w cząsteczce (Br, Cl, I). Reakcja w obecności bromku tetrabutylamoniowego ([Bu₄N]Br) jako katalizatora przebiegała wolniej niż z bromkiem tetrabutylfosfoniowym ([Bu₄P]Br).

Na rysunku 12 *Rysunek 12. Widma FT-IR procesu karbonizacji oleju z karczocha hiszpańskiego w reakcji z CO₂* przedstawiono nałożone widma próbek pobieranych po 4, 5, 12, 19 i 26 godzinach syntezy węglanu cyklicznego na bazie oleju z karczocha hiszpańskiego i CO₂ w obecności [Bu₄P]Br jako katalizatora. Drgania rozciągające w zakresie liczb falowych 800-850 cm⁻¹, charakterystyczne dla grup epoksydowych malały, co wskazuje, że grupy epoksydowe ulegały zużyciu w procesie tworzenia cyklicznych grup węglanowych. Jednocześnie pojawiały się nowe pasma odpowiadające drganiom rozciągającym powstającej

cyklicznej grupy karbonylowej węglanu (C=O) położonej przy 1800 cm^{-1} oraz pasma przy 1047 i 1074 cm^{-1} przypisane do symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających C-O-C w pięcioczłonowym pierścieniu węglanowym.



Rysunek 12. Widma FT-IR procesu karbonizacji oleju z karczocha hiszpańskiego w reakcji z CO_2

3.3.2. Karbonizacja oleju szafranowego

Syntezę węglanu cyklicznego (CSFO) z epoksydowanego oleju szafranowego i CO_2 wykonano w obecności $[\text{Bu}_4\text{P}]\text{Br}$ jako katalizatora (1,5% w/s do masy oleju). Reakcję prowadzono w temperaturze $140\text{ }^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem 15 bar, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.4.2. Przebieg reakcji mierzony spadkiem zawartości grup epoksydowych przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Karbonizacja epoksydowanego oleju szafranowego w obecności $[\text{Bu}_4\text{P}]\text{Br}$ jako katalizatora

Czas reakcji narastająco [h]/ L_{EP} [mol/100g]					Czas żelowania DETA/100°C
0	4,5h	12	19	26	
0,390	0,257	0,135	0,055	0,019	34' 49''

Średnia lepkość CSFO oznaczona w 25 °C wyniosła 17000 mPa·s,

3.3.3. Karbonizacja oleju lnianego

Syntezę węglanu cyklicznego (CLSO) z epoksydowanego oleju lnianego i CO₂ prowadzono w obecności Bu₄PB jako katalizatora (1,5% w/s do masy oleju). Reakcja przebiegała w temperaturze 140 °C, pod ciśnieniem 15 bar, zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.4.2. Przebieg reakcji mierzony spadkiem zawartości grup epoksydowych przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Karbonizacja epoksydowanego oleju lnianego w obecności [Bu₄P]Br jako katalizatora

Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]					Czas żelowania DETA/100°C
0	4,5	12	19	26	
0,397	0,326	0,184	0,099	0,047	44' 23''

Średnia lepkość CLSO oznaczona w 25 °C wyniosła 7200 mPa·s,

3.3.4. Karbonizacja epoksydowanego oleju sojowego

Syntezy węglanu cyklicznego (CSBO) na bazie epoksydowanego oleju sojowego i CO₂ prowadzono analogicznym sposobem, co z zastosowaniem CO i SFO. Zbadano wpływ rodzaju i ilości katalizatora, temperatury i ciśnienia oraz stopnia wypełnienia reaktora na przebieg reakcji.

W pierwszej serii badań porównano aktywność katalityczną IV-rzędowych soli oniovych, katalizatorów organocynowych oraz katalizatorów nieorganicznych opisywanych w literaturze. Temperaturę procesu ustalono na 140 °C, ciśnienie na 15 bar, a próbki pobierano po upływie 4, 5, 12, 19 i 26 godzin od momentu zadozowania katalizatora. Postęp reakcji monitorowano poprzez oznaczanie liczby epoksydowej w pobieranych próbkach oraz za pomocą analizy FTIR. W tabeli 15 przedstawiono wyniki serii prób z zastosowaniem badanych katalizatorów oraz porównawczą syntezę przeprowadzoną bez udziału katalizatora. Epoksydowany olej sojowy Epovinstab H-800, stosowany jako surowiec charakteryzował się wyjściową zawartością grup epoksydowych równą 0,405 mol/100 g.

Tabela 15. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności różnych katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Ilość katalizatora [%]	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]			
		4,5	12	19	26
bez katalizatora	-	0,393	0,345	0,339	0,338
[Bu ₄ P]Br	3	0,180	0,056	0,002	-
[Bu ₄ N]Br	3	0,196	0,072	0,014	-
[Bu ₄ N]BS	3	n.o	n.o	n.o	0,336
[CetMe ₃ N]Br	3	0,279	0,128	0,042	-
[HexDecBu ₃ P]Br	3	0,376	0,298	0,111	-
[Et ₄ N]Br	3	0,386	0,208	0,083	0,023
[Et ₄ N]Br + KI	1,5 + 1,5	0,398	0,347	0,164	0,042
[BenEt ₃ N]Cl	3	0,383	0,387	0,380	0,379
[BenEt ₃ N]Br	3	0,353	0,349	-	-
[BenEt ₃ N]I	3	0,354	0,350	-	-
[BuPh ₃ P]Br	3	0,387	0,384	-	-
[BuPh ₃ P]Cl	3	0,388	0,329	-	-
[EtPh ₃ P]Ac	3	n.o	n.o	n.o	0,373
[Me ₃ N]Cl	3	n.o	0,353	-	-
[Me ₄ N]Cl	3	n.o	n.o	0,383 ^a	-
[Me ₄ N]OH	3	n.o	0,337	-	-
BF ₃	1	0,331	0,243	0,218	zżelowane
Fascat 2003	1	0,360	0,360	-	-
Fascat 4102	1	0,374	0,366	-	-
Fascat 4203	1	0,378	0,375	-	-
LiCl	3	0,396	0,390	0,376	0,372
KI	3	0,387	0,386	-	-

^a - katalizator nie rozpuścił się w oleju

W procesie niekatalitycznym ubytek grup epoksydowych był bardzo wolny, co dało się zaobserwować tym, że po upływie 26 godzin reakcji LEP wynosiła nadal 0,338 mol/100 g, a analiza FTIR nie potwierdziła powstawania pasma węglanowego. Najwyższą aktywnością katalityczną wykazały się związki z anionami bromkowymi i kationami alifatycznymi. Praktycznie całkowite przereagowanie grup epoksydowych osiągnięto po upływie 19 godzin reakcji. Próby z zastosowaniem katalizatorów z anionami chlorkowymi, octanowym, wodorotlenowym oraz wodorosiarczanowym nie doprowadziły do uzyskania produktów

zawierających cykliczne grupy węglanowe. Podobna sytuacja zaistniała, gdy w próbach zastosowano katalizatory nieorganiczne, chlorek litu i jodek potasu.

Brak działania katalitycznego zaobserwowano w przypadku zastosowania katalizatorów metaloorganicznych: 2-etyloheksanian cyny (II) (Fascat 2003), tris-2-etyloheksanian butylocyny (Fascat 4102) oraz tlenku dibutylocyny (Fascat 4203). W przeciwieństwie do prowadzonych w ramach innych badań syntez węglanów cyklicznych z zastosowaniem eteru diglicydylowego 1,4-butandiolu (EDGBD) jako surowca, gdzie te same związki wykazywały wysoką aktywnością katalityczną. Istnieje podejrzenie, że zaobserwowany brak aktywności katalitycznej może być związany z występowaniem zawady przestrzennej. Eter diglicydylowy 1,4-butandiolu (EDGBD) posiada liniową budowę z terminalnymi grupami epoksydowymi, co umożliwia łatwiejszy dostęp dla katalizatorów. Natomiast w przypadku epoksydowanego oleju sojowego (ESBO), grupy epoksydowe znajdują się w środku łańcuchów kwasów tłuszczowych, co może ograniczać ich dostępność dla katalizatorów i utrudniać reakcję, prowadząc do mniejszej aktywności katalitycznej.

Kolejną serię prób karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego wykonano z zastosowaniem szeregu imidazoliowych oraz cholinowych cieczy jonowych jako katalizatorów. Jako surowiec w syntezie stosowano handlowy produkt Ergoplast ES produkcji Boryszew ERG o liczbie epoksydowej wynoszącej 0,376 mol/100g i lepkości 320 mPa·s. Próby prowadzono w temperaturze 140 °C, przy ciśnieniu 15 bar, a katalizatory stosowano w ilości 3% w stosunku do masy oleju. Na podstawie analizy miareczkowej liczby epoksydowej oraz analizy FTIR określano konwersję grup epoksydowych, selektywność w kierunku cyklicznych grup węglanowych oraz ogólną wydajność reakcji. Ilość grup węglanowych określano na podstawie widma FTIR, mierząc pole powierzchni piku powstającego przy liczbie falowej 1800 cm⁻¹, charakterystycznej dla tych grup. Konwersję grup epoksydowych określano za pomocą następującego wzoru:

$$\frac{\%EP_p - \%EP_k}{\%EP_p} \times 100$$

w którym:

%EPp stanowiła początkowa zawartość grup epoksydowych w wyjściowym oleju, %EPk stanowiła zawartość grup epoksydowych w produkcie reakcji.

Selektywność w kierunku cyklicznych grup węglanowych określano według następującego wzoru:

$$\frac{\%CC}{\%CC + \%EP} \times 100$$

w którym:

%CC – zawartość cyklicznych grup węglanowych w produkcie, %EP – zawartość grup epoksydowych w produkcie.

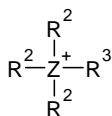
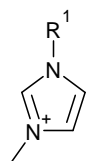
Wydajność reakcji obliczano następującym sposobem:

$$\frac{\text{konwersja grup epoksydowych} \times \text{selektywność}}{100}$$

W otrzymanych produktach oznaczano lepkość w 25 °C oraz czas żelowania w reakcji ze stechiometryczną ilością dietylenotriaminy w temperaturze 100 °C.

Na rysunku 13 i w tabeli 16 przedstawiono struktury kationów i anionów imidazoliowych i cholinowych cieczy jonowych użytych w badaniach.

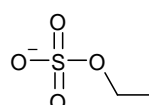
Kationy:



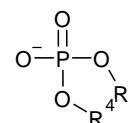
$R^1 = -C_8H_{17}$: [omim] $R^2, R^3 = -C_6H_{13}, Z = P$: THP
 $R^1 = -C_6H_{13}$: [hmim] $R^2 = -CH_3, R^3 = -(CH_2)_2OH, Z = N$: [Ch]
 $R^1 = -C_4H_9$: [bmim] $R^2, R^3 = -C_4H_9, Z = P$: TBA
 $R^1 = -C_2H_5$: [emim]

Aniony:

HSO_4^- PF_6^- $N(CN)_2^-$ Cl^- Br^-



EtSO₄⁻



$R^4 = -C_4H_9$: DBP

$R^4 = -CH_3$: DMP

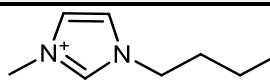
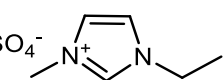
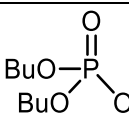
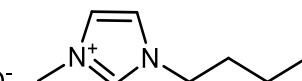
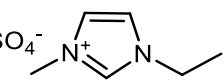
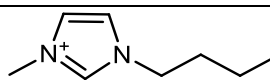
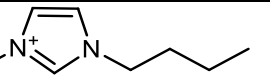

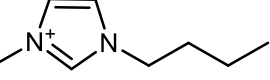
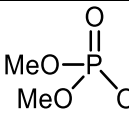
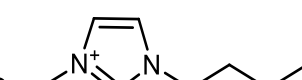
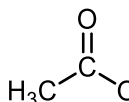
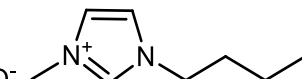
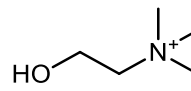
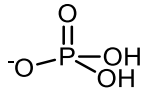
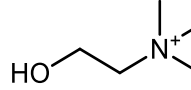
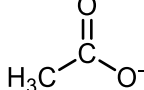
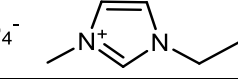
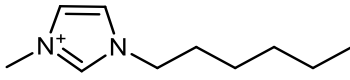
$R^4 = H$: DHP

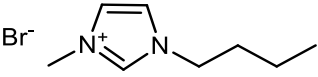
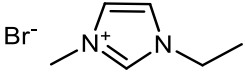
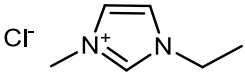
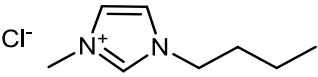
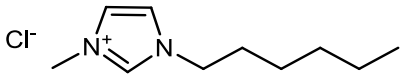
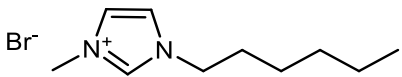
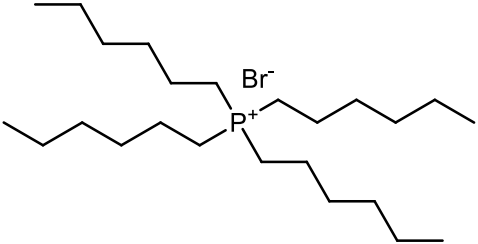


Ac

Rysunek 13. Struktury katalizatorów procesu karbonizacji ESBO w reakcji z CO₂

Tabela 16. Struktury katalizatorów procesu karbonizacji ESBO w reakcji z CO₂

Katalizator		M	Struktura
1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate	[bmim]HSO ₄	236,29	HSO ₄ ⁻ 
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulphate	[emim]ESO ₄	236,29	EtSO ₄ ⁻ 
1-ethyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate 869858-84-4	[emim]DBP	320.36	 
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulphate 342573-75-5	[emim]ESO ₄	236.29	EtSO ₄ ⁻ 
1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate 262297-13-2	[bmim]HSO ₄	236.29	HSO ₄ ⁻ 
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate 174501-64-5	[bmim]PF ₆	284.18	PF ₆ ⁻ 
1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide 448245-52-1	[bmim]N(CN) ₂	205.26	 
1-butyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate 891772-94-4	[bmim]DMP	264.26	 
1-butyl-3-methylimidazolium acetate 284049-75-8	[bmim]Ac	198.26	 
choline dihydrophosphate 83846-92-8	CDHP	201.16	 
choline acetate 14586-35-7	CAC	163.21	 
1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate 412009-61-1	[emim]HSO ₄	208.24	HSO ₄ ⁻ 
1-hexyl-3-methylimidazolium bromide 85100-78-3	[hmim]Br	247.18	Br ⁻ 
ZnBr ₂ 7699-45-8	ZnBr ₂	225.20	ZnBr ₂

1-butyl-3-methylimidazolium bromide 85100-77-2	[bmim]Br	219.12	
1-ethyl-3-methylimidazolium bromide 65039-08-9	[emim]Br	191.07	
1-ethyl-3-methylimidazolium chloride 65039-09-0	[emim]Cl	146.62	
1-butyl-3-methylimidazolium chloride 79917-90-1	[bmim]Cl	174.67	
1-hexyl-3-methylimidazolium chloride 171058-17-6	[hmim]Cl	202.72	
1-octyl-3-methylimidazolium chloride 64697-40-1	[omim]Cl	230.78	
tetrahexylphosphonium bromide	THPBr	451.55	

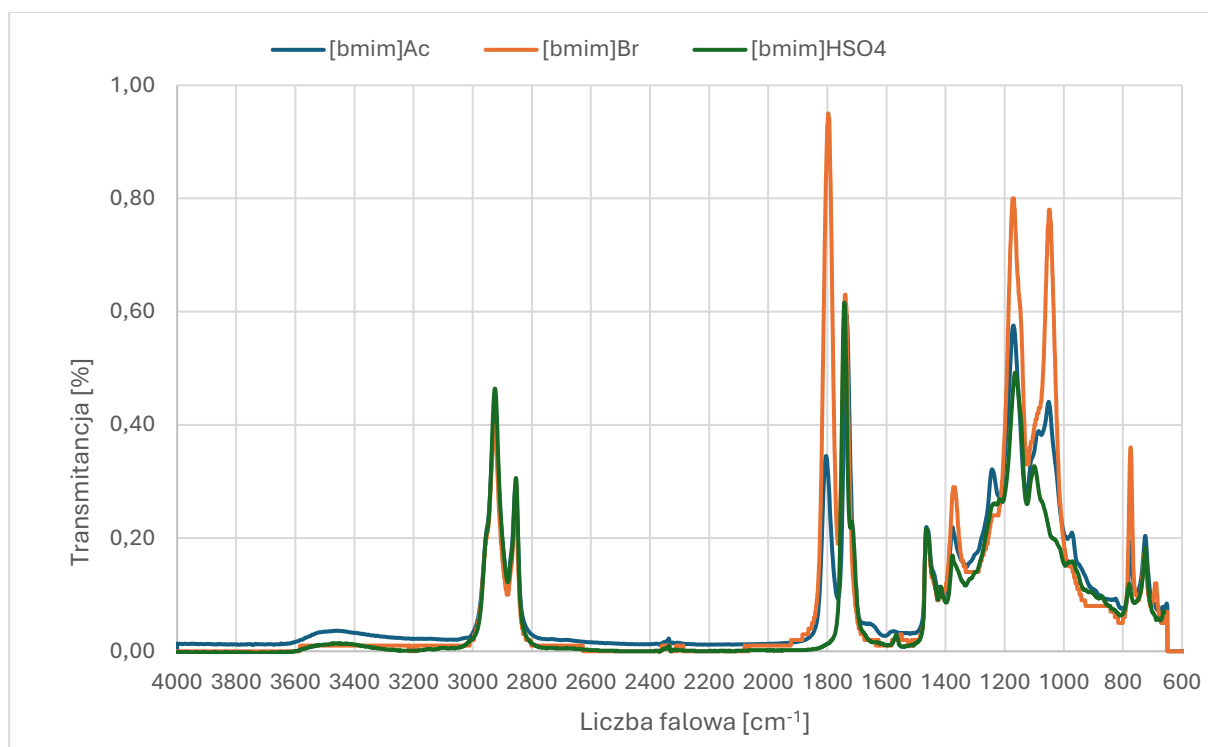
W tabeli 17 przedstawiono zestawienie prób wykonanych z zastosowaniem cieczy jonowych z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym i różnymi anionami oraz wyniki syntezy porównawczej przeprowadzonej w obecności czwartorzędowej soli amoniowej – bromku tetrabutylamoniowego - modelowego katalizatora stosowanego w syntezie węglanów cyklicznych. Spośród badanych katalizatorów najwyższą selektywnością w stosunku do cyklicznych grup węglanowych wykazał się [bmim]Br, a produkt otrzymany uległ sieciowaniu dietylenotriaminą w temperaturze 100 °C w czasie 9 minut i 35 sekund. Katalizator z anionem chlorkowym, przy zapewnieniu takiej samej konwersji charakteryzował się niższą, wynoszącą 80,6 % selektywnością w stosunku do cyklicznych grup węglanowych, co powodowało niską reaktywność CSBO w reakcji z DETA – czas żelowania wynosił ponad 30 minut. Produkt po kilku dniach przebywania w temperaturze pokojowej uległ usieciowaniu, ale jego powierzchnia pozostawała lepka. Ciecze jonowe zawierające aniony takie jak

wodorosiarczanowy, dicyjanodiamidowy, heksafluorofosforanowy, dimetylofosforanowy oraz octanowy, wykazały znacznie niższą selektywność w procesach syntezy. Zastosowanie tych cieczy w otrzymywaniu węglanów nie przyniosło oczekiwanych rezultatów w kontekście otrzymywania polihydroksyuretanów.

Katalizatory [bmim]HSO₄ oraz [bmim]Ac pozwoliły na niemal całkowite przereagowanie grup epoksydowych, ale z analizy FTIR (rysunek 14) wynika, że w przypadku pierwszego z nich cykliczne grupy węglanowe nie powstały, natomiast w obecności drugiego z nich pasma węglanowe odpowiadające drganiom rozciągającym powstającej cyklicznej grupy karbonylowej węglanu (C=O) położonej przy 1800 cm⁻¹ oraz pasma przy 1047 i 1074 cm⁻¹ przypisane do drgań rozciągających C-O-C w pięcioczłonowym pierścieniu węglanowym były znacznie niższe niż wobec [bmim]Br. Widoczną na widmach FTIR różnicą dla węglanów uzyskanych wobec katalizatorów o niskiej selektywności było powstanie pasma przy liczbie falowej 3500 cm⁻¹, charakterystycznego dla grup hydroksylowych. Obecność tych grup można tłumaczyć otwarciem pierścieni epoksydowych przez nukleofil, którym w tym przypadku jest katalizator i ich przekształceniem w ugrupowania diolowe.

Tabela 17. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]					Lepkość [mPa·s]	Czas żelowania	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]
	4,5	12	19	26	33					
TBAB	0,301	0,198	0,054	0,027	-	30800	26'15"	92,8	91,8	84,6
[bmim]HSO ₄	0,336	0,283	0,189	0,105	0,065	n.o.	n.o.	82,6	1,1	0,9
[bmim]PF ₆	0,318	0,316	0,313	0,306	0,304	n.o.	n.o.	18,7	1,1	0,2
[bmim]N(CN) ₂	0,353	0,301	0,237	0,111	0,030	83700	> 30 min	92,0	37,6	34,6
[bmim]DMP	0,355	0,312	0,269	0,238	0,198	6100	> 30 min	47,1	40,9	19,2
[bmim]Ac	0,338	0,134	0,071	0,021	-	28800	> 30 min	94,4	37,6	35,5
[bmim]Br	0,307	0,237	0,107	0,005	-	54500	9'35"	98,7	97,8	96,5
[bmim]Cl	0,091	0,017	0,005	-	-	44400	> 30 min	98,7	80,6	79,6

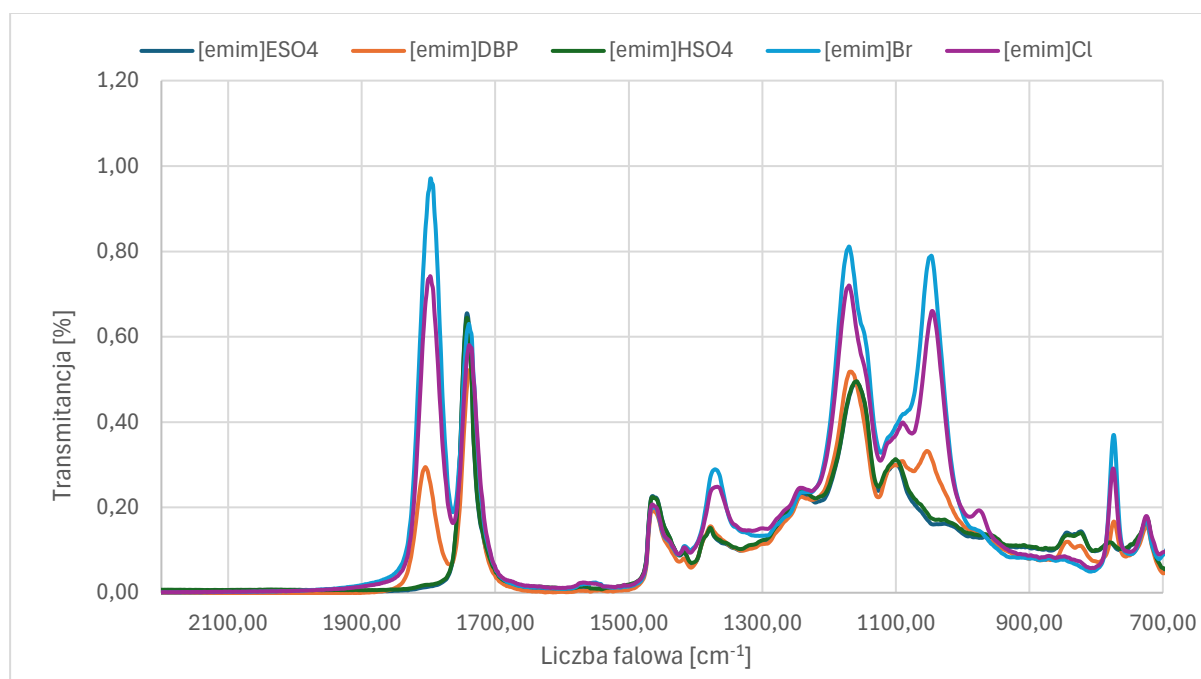


Rysunek 14. Widma FT-IR procesu karbonizacji ESBO w reakcji z CO₂ prowadzonego w obecności cieczy jonowych z kationem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym.

Podobne wyniki uzyskano dla prób prowadzonych w obecności cieczy jonowych posiadających kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (tabela 18). W obecności [emim]Br uzyskano najwyższą, wynoszącą 97,6 % wydajność produktu spośród wszystkich badanych katalizatorów, z kolei w syntezie przeprowadzonej z zastosowaniem [emim]Cl odnotowano najszybszy spadek zawartości grup epoksydowych, jednakże otrzymany węglan nie uległ sieciowaniu dietylenotriaminą. Katalizatory z anionami: etylosiarczanowym, wodorosiarczanowym oraz dibutylofosforanowym wykazały się bardzo niską aktywnością katalityczną, a co za tym idzie także wydajnością reakcji. Na rysunku 15 przedstawiono widma FTIR produktów uzyskanych po 26 lub 33 godzinach reakcji. Widoczne są duże różnice w wysokości pasm charakterystycznych dla cyklicznych grup węglanowych (C=O i C-O-C) położonych przy 1047, 1074 i 1800 cm⁻¹, co z kolei przekładało się na czasy żelowania otrzymywanych węglanów.

Tabela 18. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]					Lepkość [mPa·s]	Czas żelowania	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]
	4,5	12	19	26	33					
TBAB	0,301	0,198	0,054	0,027	-	30800	26'15"	92,8	91,8	84,6
[emim]ESO ₄	0,363	0,329	0,317	0,243	0,219	n.o.	n.o.	41,4	1,1	0,4
[emim]DBP	0,322	0,314	0,263	0,212	0,174	17500	> 30 min	53,5	32,3	17,3
[emim]HSO ₄	0,348	0,340	0,300	0,275	0,232	14600	n.o.	26,5	1,1	0,3
[emim]Br	0,305	0,215	0,101	0,009	-	63800	8'50"	97,6	100,0	97,6
[emim]Cl	0,246	0,126	0,042	0,005	-	39200	> 30 min	88,8	77,4	68,7

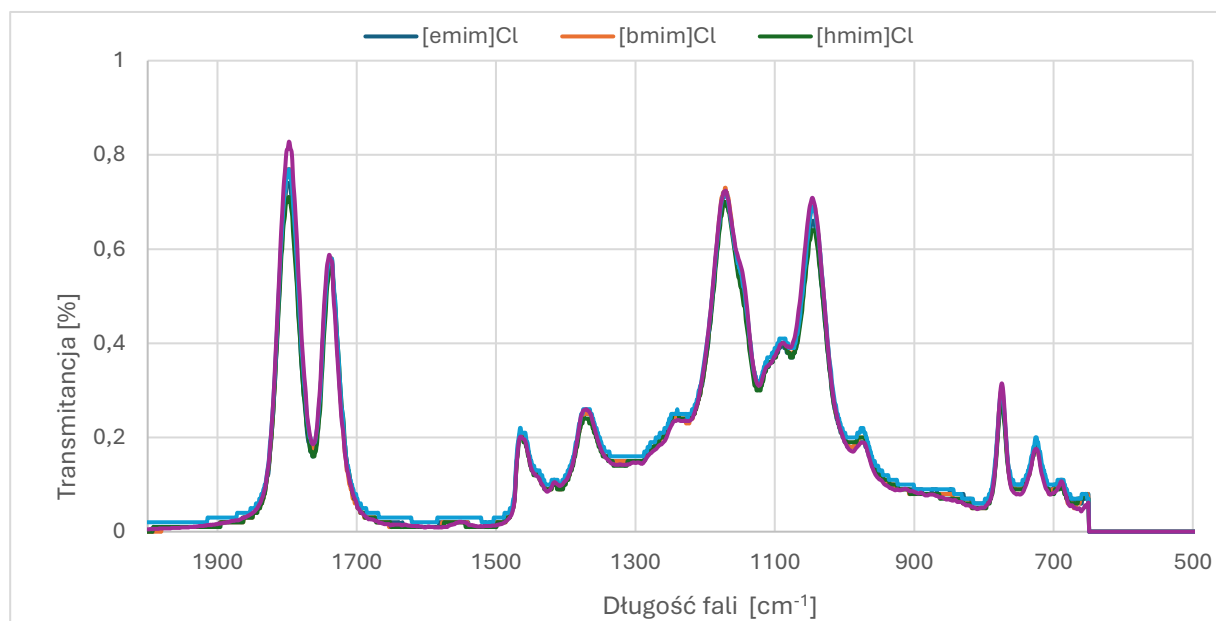
Rysunek 15. Widma FT-IR procesu karbonizacji ESO w reakcji z CO₂ prowadzonego w obecności cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym.

W tabelach 19 i 20 zestawiono wyniki analiz prób przeprowadzonych z zastosowaniem katalizatorów z anionami chlorkowymi i bromkowymi. Ciecze jonowe z anionami chlorkowymi zapewniały krótki czas reakcji i prawie całkowitą konwersję grup epoksydowych, jednak charakteryzowały się niską selektywnością w stosunku do grup węglanowych (rysunek 16). Otrzymane węglany cykliczne wykazywały niską reaktywność w procesie sieciowania, co uniemożliwiało uzyskanie właściwych polihydroksyuretanów. Z kolei wszystkie katalizatory z anionami bromkowymi, pomimo dłuższego czasu potrzebnego do prawie całkowitego

przereagowania grup epoksydowych, zapewniły otrzymanie węglanów cyklicznych z wysokimi wydajnościami, a otrzymane produkty charakteryzowały się wysoką reaktywnością, o czym świadczą czasy reakcji z DETA wynoszące około 10 minut. Wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym wydajność i selektywność reakcji nieznacznie spadała w następującej kolejności: [emim]Br > [bmim]Br > [hmim]Br. Niższe wydajności i selektywności uzyskane dla cieczy jonowych z anionami chlorkowymi można tłumaczyć tym, że anion bromkowy jest silniejszym nukleofilem, co może ułatwiać jego atak na słabiej osłonięty atom węgla epoksydu i późniejsze otwarcie pierścienia oksiranowego. Co ważne, anion bromkowy ma również lepszą zdolność opuszczania, co korzystnie wpływa na etap zamykania pierścienia węglanowego po przyłączeniu cząsteczki CO₂ do epoksydu. Potwierdziły się również obserwacje z poprzedniej serii prób, w której stwierdzono, że węglany otrzymane w obecności cieczy jonowych charakteryzowały się krótszymi czasami żelowania w porównaniu do syntezowanych z zastosowaniem soli onionych. Wprowadzenie kwasu Lewisa, takiego jak ZnBr₂ jako kokatalizatora może korzystnie wpłynąć na syntezę węglanu cyklicznego, czyniąc pierścień epoksydowy bardziej podatnym na atak nukleofilowy poprzez koordynację z atomem tlenu epoksydu, dlatego przeprowadzono próbę, w której zastosowano ZnBr₂ jako kokatalizator wraz z [hmim]Br (1,5 + 1,5%). Działanie to nie doprowadziło jednak do skrócenia czasu reakcji, powodując jednocześnie spadek wydajności z 90,2 do 81,9%, a sam ZnBr₂ jako katalizator zastosowany w ilości 3% w stosunku do masy oleju spowodował zżelowanie mieszaniny reakcyjnej w trakcie procesu.

Tabela 19. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów

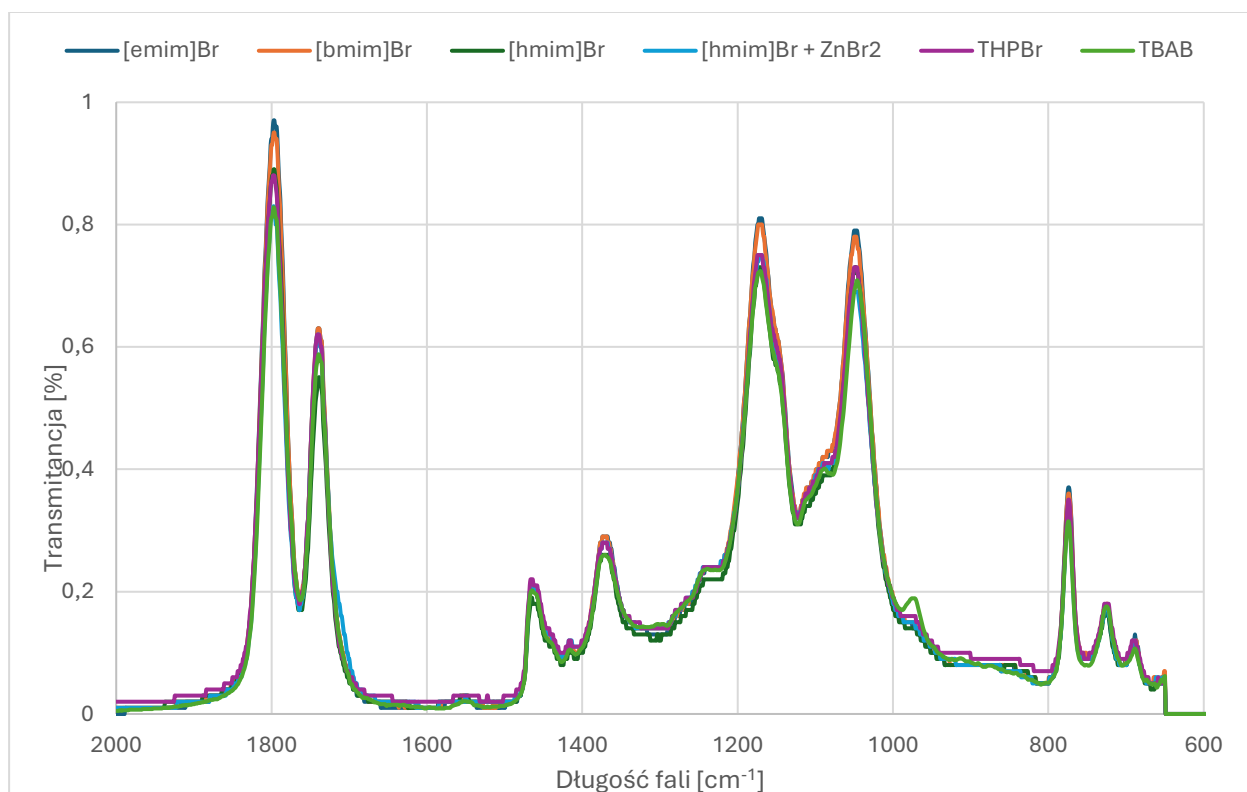
Rodzaj katal.	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]				Lepkość [mPa·s]	Czas żelowania	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]
	4,5	12	19	26					
TBAB	0,301	0,198	0,054	0,027	30800	26'15"	92,8	91,8	84,6
[emim]Cl	0,246	0,126	0,042	0,005	39200	> 30 min	88,8	77,4	68,7
[bmim]Cl	0,091	0,017	0,005	-	44400	> 30 min	98,7	80,6	79,6
[hmim]Cl	0,124	0,076	0,001	-	37200	> 30 min	99,7	74,2	74,0
[omim]Cl	0,212	0,080	0,020	0,009	38900	> 30 min	94,7	78,5	74,3



Rysunek 16. Widma FT-IR procesu karbonizacji ESBO w reakcji z CO₂ prowadzonego w obecności chlorkowych imidazoliowych cieczy jonowych.

Tabela 20. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]				Lepkość [mPa·s]	Czas żelowania	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]
	4,5	12	19	26					
TBAB	0,301	0,198	0,054	0,027	30800	26'15"	92,8	91,8	84,6
[emim]Br	0,305	0,215	0,101	0,009	63800	8'50"	97,6	100,0	97,6
[bmim]Br	0,307	0,237	0,107	0,005	54500	9'35"	98,7	97,8	96,5
[hmim]Br	0,321	0,099	0,009	–	29800	10'35"	97,6	92,5	90,2
[hmim]Br + ZnBr ₂	0,317	0,185	0,046	0,018	21100	18'23"	95,2	86,0	81,9
ZnBr ₂	0,231	0,222	0,200	–	próba żelowana				
THPBr	0,237	0,150	0,056	0,036	40100	11'15"	90,4	91,4	82,6



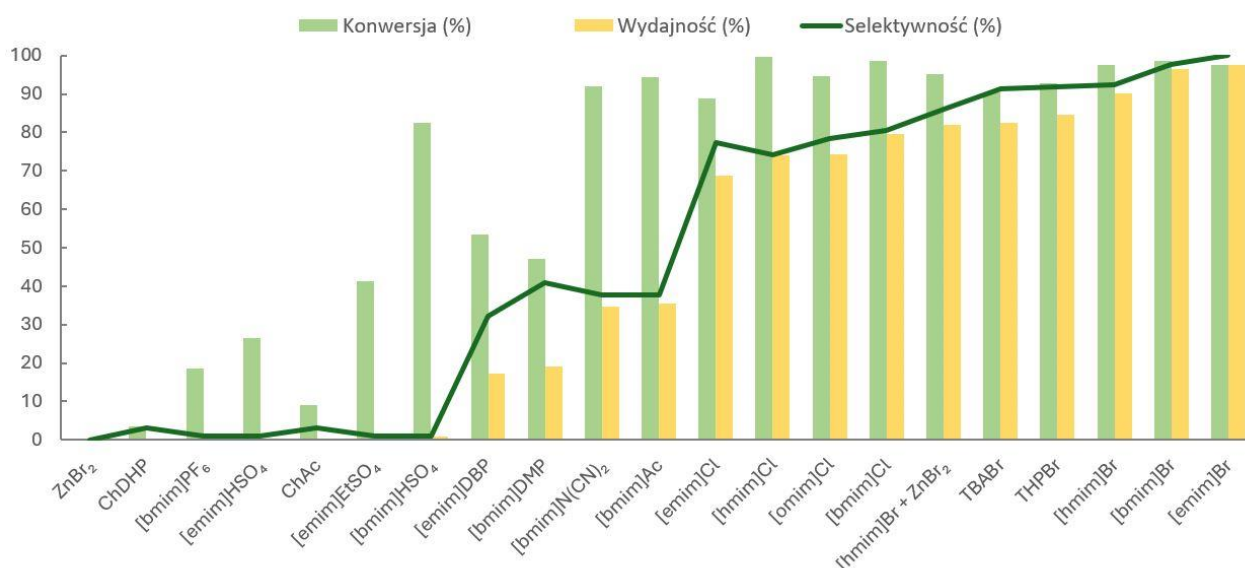
Rysunek 17. Widma FT-IR procesu karbonizacji ESBO w reakcji z CO₂ prowadzonego w obecności bromkowych imidazoliowych cieczy jonowych

Przeprowadzono także serię prób otrzymywania węglanów cyklicznych w obecności cieczy jonowych z użyciem związków cholinowych. Zarówno dihydrofosforan choliny, jak i octan choliny nie wykazały jednak aktywności katalitycznej (tabela 21, rysunek 17)).

Tabela 21. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów

Rodzaj katalizatora	Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]				Lepkość [mPa·s]	Czas żelowania	Konwersja [%]	Selektywność [%]	Wydajność [%]
	4,5	12	19	26 33					
CDHP	0,362	0,361	0,361	-	n.o.	n.o.	3,5	3,2	0,1
CAC	0,340	0,340	-	-	n.o.	n.o.	9,1	3,2	0,3

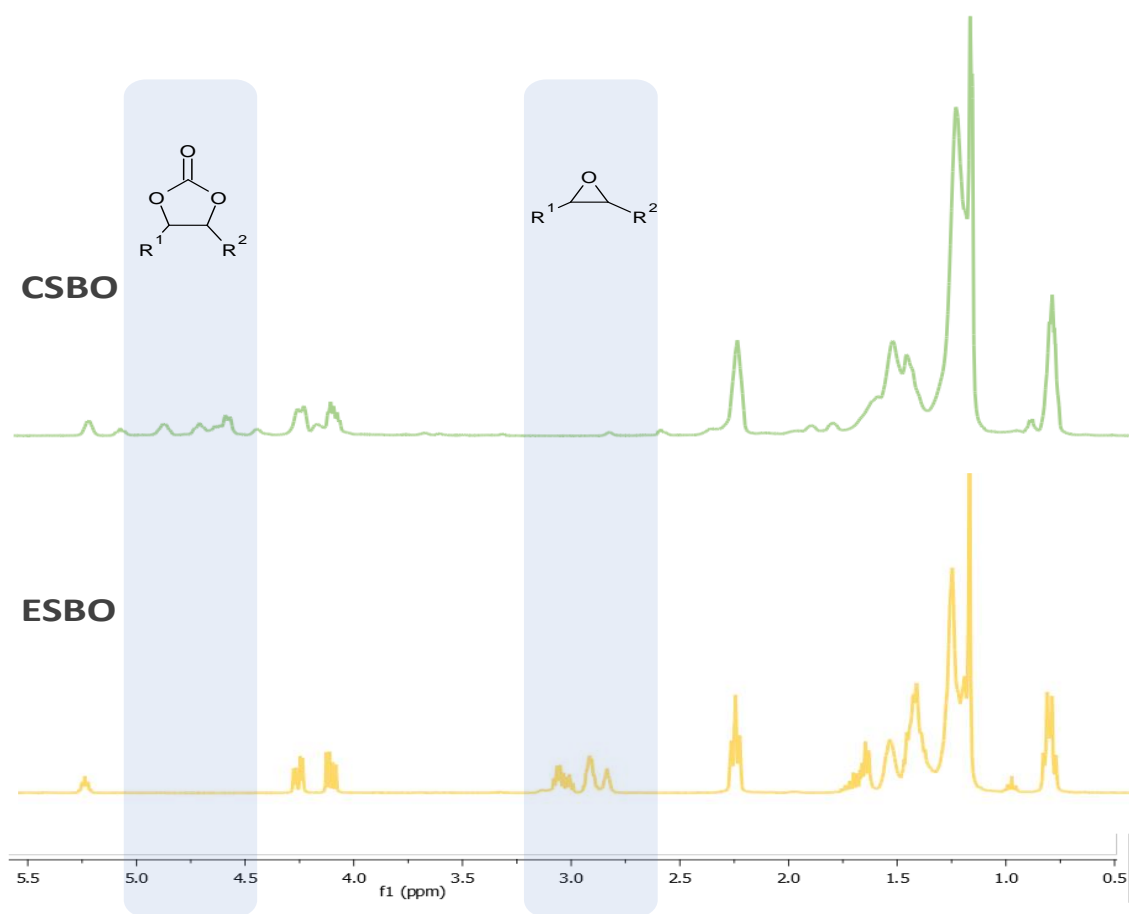
Na rysunku 18 przedstawiono zestawienie wyników wszystkich cieczy jonowych zastosowanych jako katalizatory syntezy CSBO.



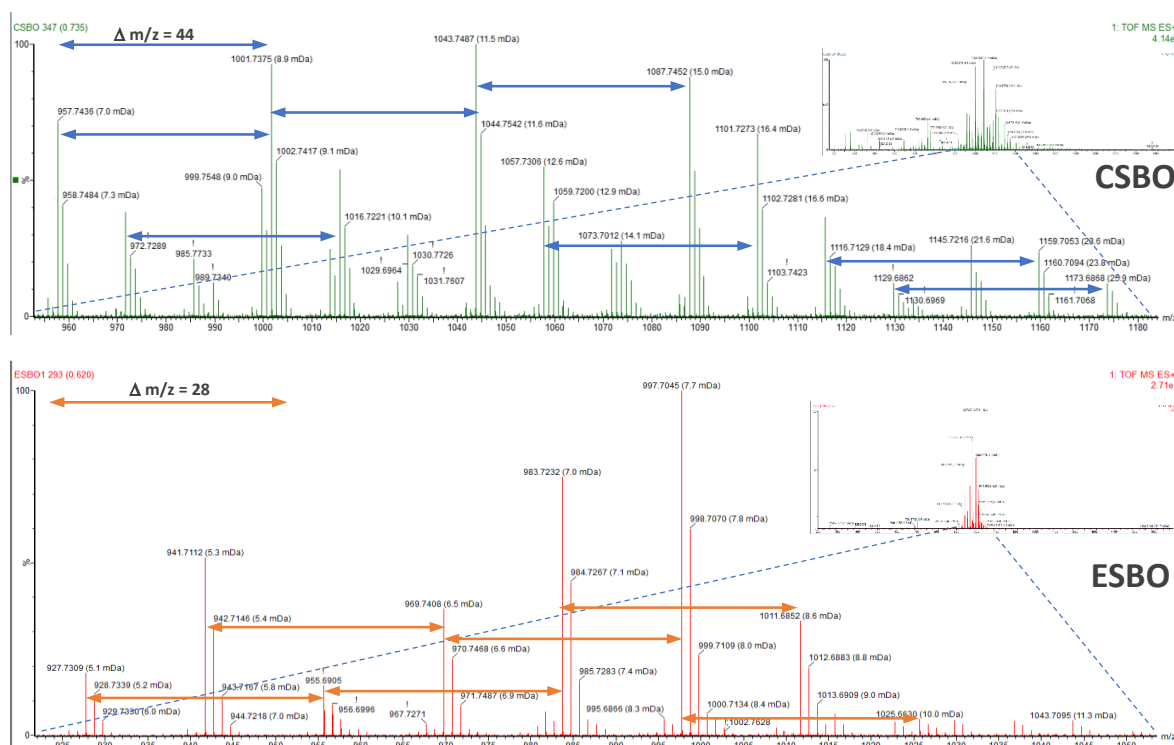
Rysunek 18. Wyniki konwersji, selektywności i wydajności wszystkich syntez CSBO przeprowadzonych z zastosowaniem cieczy jonowych jako katalizatorów

Dla CSBO otrzymanego wobec [emim]Br oraz ESBO stosowanego jako surowiec przeprowadzono analizy ¹H NMR oraz MS. Porównując widma ¹H NMR ESBO i CSBO (rysunek 19), widmo CSBO wyraźnie pokazuje zanik sygnałów w zakresie od około 2,8 do 3,2 ppm, które są przypisane wiązaniom C–H w pozycji α grupy epoksydowej, podczas gdy obserwuje się obecność nowych sygnałów w zakresie od około 4,0 do 5,2 ppm, odpowiadających wiązaniom C–H w pozycji α cyklicznej grupy węglanowej [125]. Potwierdza to właściwy przebieg reakcji przyłączenia CO₂ do grup epoksydowych ESBO.

Analiza MS próbek ESBO i CSBO (rysunek 20) również potwierdziła powstawanie węgla cyklicznego w reakcji epoksydu z CO₂. Epoksydowany olej sojowy zawiera w swojej strukturze różne reszty kwasów tłuszczowych o różnej liczbie wiązań nienasyconych, np. kwas linolowy (18:2) i kwas oleinowy (18:1), a także nasyconych, takich jak kwas palmitynowy (16:0). Jest to powód, dla którego widmo zawiera sygnały, między którymi różnica wynosi 14 jednostek, co odpowiada grupie epoksydowej, lub 28 jednostek odpowiadających dwóm grupom metylenowym. Z kolei widmo MS dla CSBO pokazuje sygnały o różnicy mas wynoszącej 44 jednostki, co odpowiada masie przyłączonego CO₂.

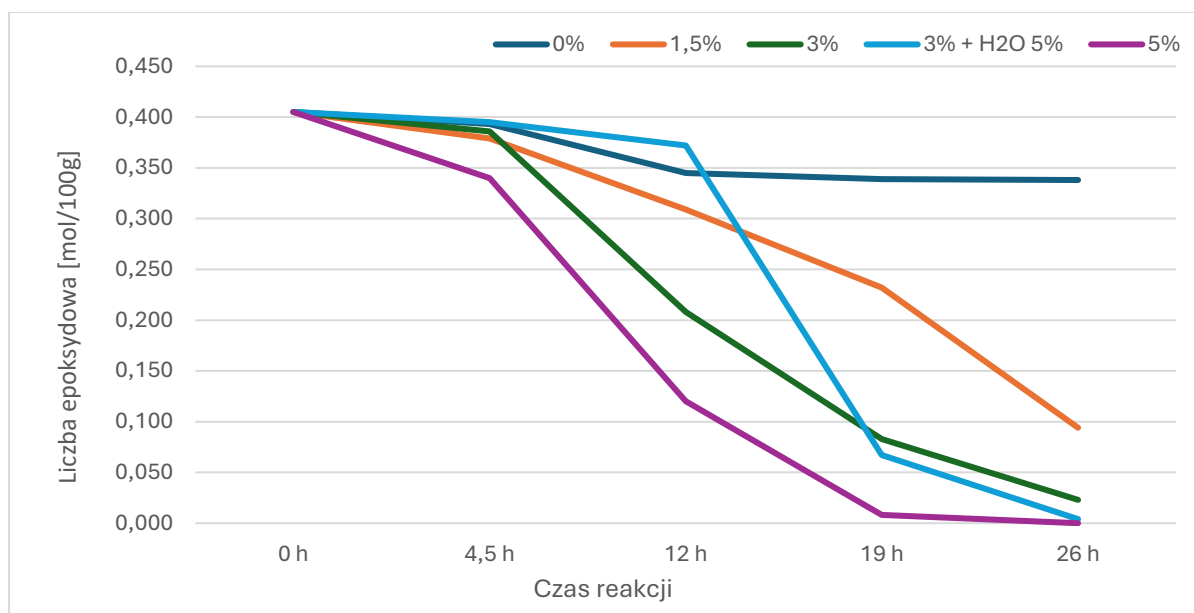


Rysunek 19. Fragment widma ^1H NMR ESBO oraz CSBO otrzymanego w obecności $[\text{emim}]\text{Br}$ jako katalizatora



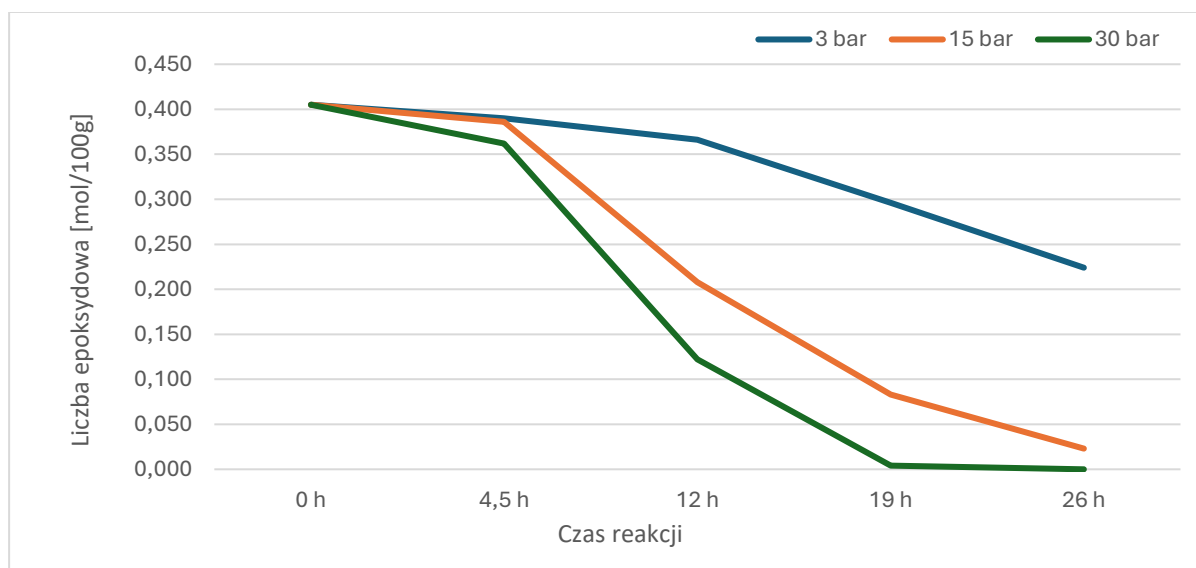
Rysunek 20. Widma MS ESBO oraz CSBO otrzymanego w obecności [emim]Br jako katalizatora

Przeprowadzono serię syntez karbonizowanego oleju sojowego przy użyciu $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ jako katalizatora, w temperaturze 140°C i przy ciśnieniu 15 bar, zmieniając jego proporcję w zakresie od 0 do 5% względem masy ESBO. Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 21, w procesie niekatalitycznym spadek liczby epoksydowej następował w bardzo niewielkim stopniu. Wraz ze wzrostem zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej, obserwowano szybszy spadek zawartości grup epoksydowych w produkcie – w próbie przeprowadzonej z zastosowaniem $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ w ilości 5% już po 18 godzinach reakcji nastąpiło prawie całkowite ich przereagowanie. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej wody w ilości 5% w stosunku do masy epoksydowanego oleju praktycznie nie miało wpływu na przebieg procesu.



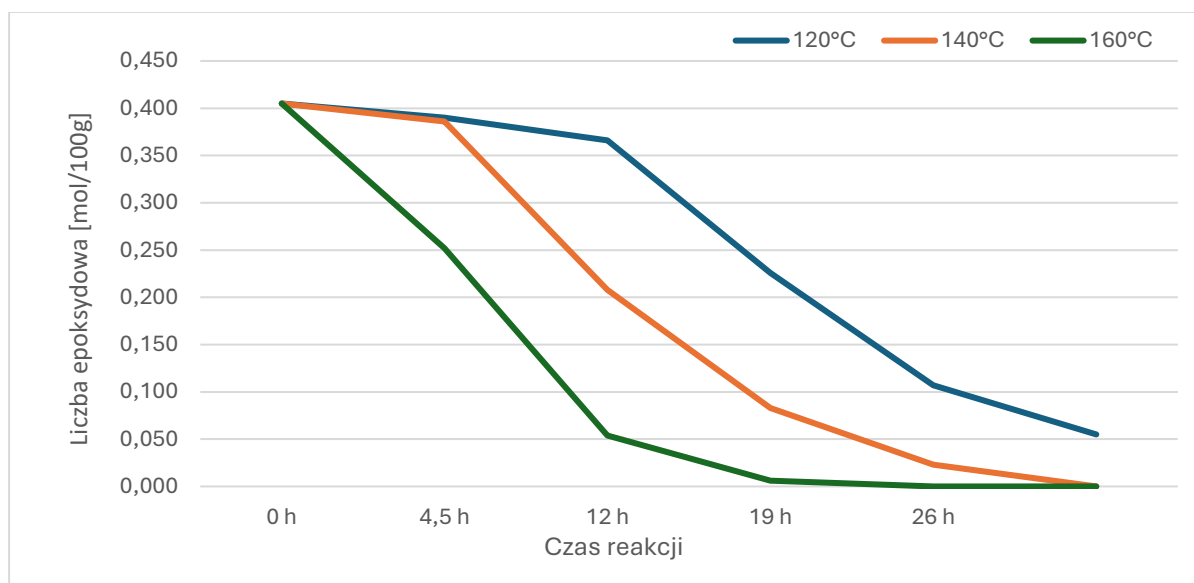
Rysunek 21. Wpływ ilości $[Et_4N]Br$ jako katalizatora na przebieg reakcji

Podobnie jak w przypadku wpływu ilości katalizatora, wraz ze zwiększaniem ciśnienia reakcji obserwowano szybszy spadek zawartości grup epoksydowych w mieszaninie reakcyjnej. Przy niewielkim, wynoszącym 3 bar nadciśnieniu, w temperaturze $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ i katalizatorze $[Et_4N]Br$ zastosowanym w ilości 3 %, nie udało się uzyskać pełnego przereagowania, mimo kontynuowania prowadzenia procesu przez 33 godziny. Po upływie tego czasu produkt wciąż charakteryzował się liczbą epoksydową wynoszącą $0,174\text{ mol}/100\text{g}$ (rysunek 22). W syntezie prowadzonej przy ciśnieniu zwiększonym do 30 bar obserwowano znacznie szybszy postęp reakcji – już po 18 godzinach produkt charakteryzował się prawie całkowitą konwersją grup epoksydowych, z kolei przy nadciśnieniu wynoszącym 15 bar osiągnięcie tego stopnia przereagowania nastąpiło po upływie 26 godzin. Jakkolwiek zwiększanie ciśnienia reakcji przyspiesza produkcję węglanów cyklicznych, tak zwrócić należy uwagę na rosnące koszty inwestycyjne, wynikające z konieczności wzmocnienia ścian naczyń reakcyjnych oraz koszty zabezpieczeń. Ostateczny wybór sposobu prowadzenia procesu powinien być kompromisem pomiędzy przesłankami ekonomicznymi a szybkością uzyskania produktu (rysunek 23).

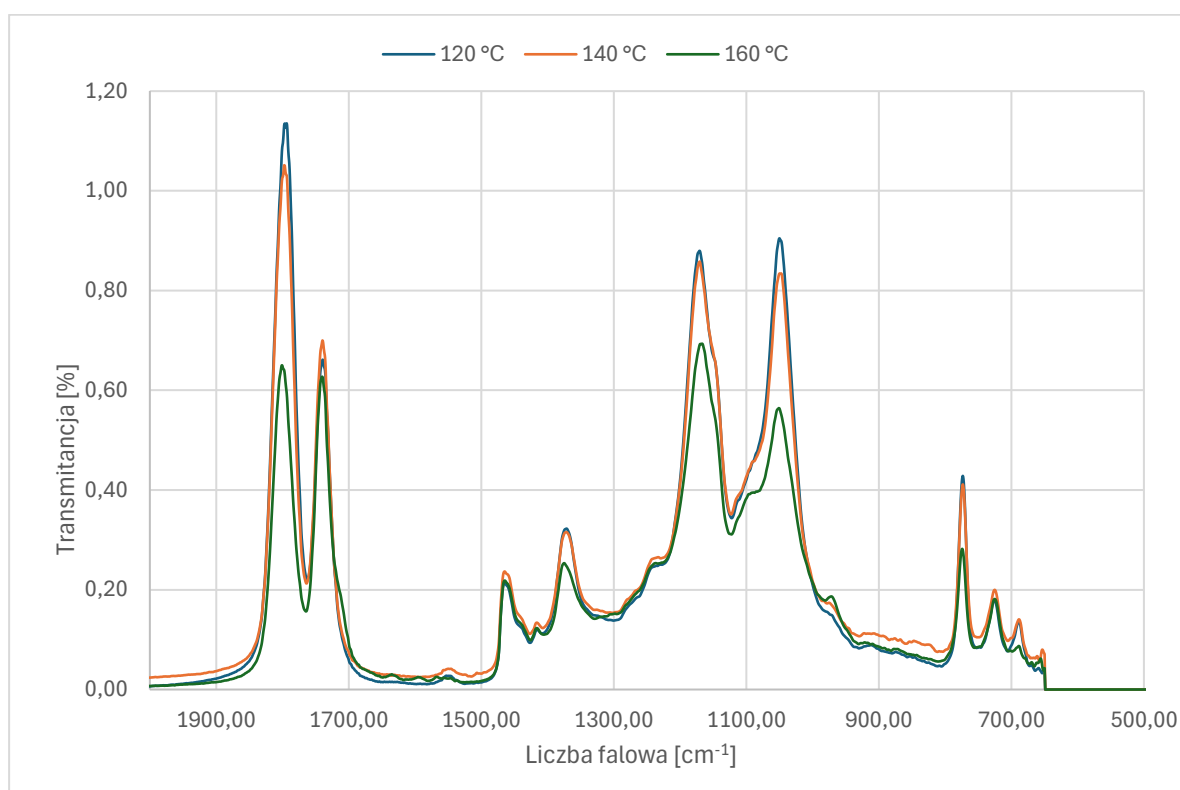


Rysunek 22. Wpływ ciśnienia na przebieg reakcji prowadzonej wobec Et₄NBr jako katalizatora

W obecności [Et₄N]Br przeprowadzono kolejne syntezy mające określić wpływ temperatury na szybkość reakcji karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego dwutlenkiem węgla. Zgodnie z oczekiwaniami, w temperaturze 160 °C reakcja przebiegała najszybciej – liczba epoksydowa próbki pobranej po 12 godzinach reakcji wynosiła 0,054 mol/100 g, podczas gdy w temperaturze 120 °C osiągnięcie tej wartości zajęło 33 godziny. Analiza widm FT-IR (rysunek 24) pokazała jednak, że szybszy ubytek grup epoksydowych wiązał się z niższym pasmem węglanowym przy liczbie falowej 1800 cm⁻¹, czego potwierdzeniem były przeprowadzone próby ich utwardzania dietylenotriaminą. Otrzymane polihydroksyuretany były lepkie i wyraźnie słabiej usieciowane od tych otrzymanych na bazie węglanów syntezowanych w 120 i 140 °C.



Rysunek 23. Wpływ temperatury na przebieg reakcji prowadzonej wobec $[Et_4N]Br$ jako katalizatora

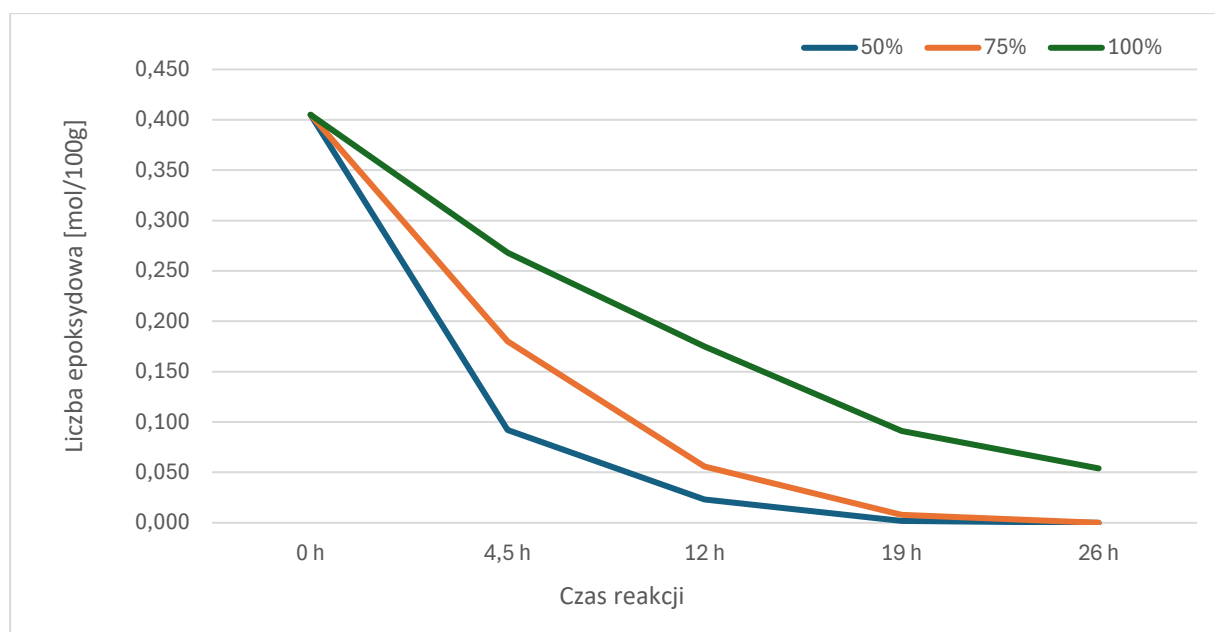


Rysunek 24. Widma FT-IR węglanów cyklicznych otrzymanych przy różnych temperaturach reakcji

W trakcie prowadzonych doświadczeń zauważono, że na szybkość reakcji ESBO z CO_2 istotny wpływ ma także stopień wypełnienia reaktora. Naczynie reakcyjne reaktora laboratoryjnego charakteryzowało się pojemnością całkowitą 300 ml, natomiast maksymalną roboczą ok. 250 ml. Na rysunku 25 przedstawiono przebieg prób wykonanych przy

odpowiednio 100, 175 i 250 g ESBO do wsadu. W próbie przeprowadzonej przy najmniejszej ilości oleju, reakcja początkowo postępowała z największą szybkością, lecz po 18 godzinach węglan otrzymany w próbie prowadzonej przy średnim wypełnieniu reaktora charakteryzował się liczbą epoksydową na poziomie zbliżonym do stanu początkowego.

Zdecydowanie wolniejszy przebieg reakcji zaobserwowano w próbie, w której wypełnienie reaktora było największe (niewielka przestrzeń pomiędzy lustrem cieczy a pokrywą reaktora). Mogło to wynikać z różnic w powierzchni kontaktu fazy ciekłej i gazowej, gdyż mieszanina w trakcie reakcji jest silnie spieniona, jak również mogło być związane ze specyficzną budową reaktora, w którym jest tylko jeden rząd łopat na końcu mieszadła. Czynniki te musi koniecznie zostać uwzględniony podczas skalowania procesu do warunków przemysłowych.



Rysunek 25. Wpływ stopnia wypełnienia reaktora na przebieg reakcji prowadzonej wobec $[Bu_4P]Br$ jako katalizatora

3.3.5. Karbonizacja epoksydowanego oleju sojowego w skali wielkolaboratoryjnej

Na potrzeby uzyskania surowca do prób spieniania prowadzonych u partnera przemysłowego, firmy Leda Polymers sp. z o.o. (Punkt 4.1.3), przeprowadzono serię pięciu

syntez w skali wielkolaboratoryjnej na reaktorze ciśnieniowym Amar Equipments o pojemności nominalnej 15 litrów (Punkt 7.3.2).

Syntezy prowadzono w następujący sposób:

Do reaktora wprowadzono epoksydowany olej sojowy Ergoplast ES o liczbie epoksydowej równej 0,376 mol/100 g w ilości 10 kg (10,25 mol) oraz [Bu₄P]Br jako katalizator w ilości 300 g [0,88 mol], następnie inertyzowano reaktor azotem (napełniano reaktor azotem do uzyskania wewnątrz ciśnienia 0,5 bar, a następnie odpuszczano ciśnienie, redukując do 0,1 bar, operację powtarzano dwa razy) i przy ciągłym mieszaniu ogrzewano zawartość do 140 °C. Po osiągnięciu zakładanej temperatury rozpoczynano dozowanie CO₂ z butli i ustalano ciśnienie na poziomie 10 bar. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano za pomocą rurki wgłębnej po upływie 6, 12, 18, 24 oraz 30 godzin reakcji. Po zakończeniu reakcji reaktor doprowadzano do ciśnienia atmosferycznego poprzez otwarcie dopływu azotu i stopniowe otwarcie zaworu odpowietrzającego. Mieszaninę chłodzono do około 40 °C i wylewano do kanistrów przez zawór spustowy, filtrując produkt na lejku wyposażonym w tkaninę filtracyjną. Otrzymane CSBO były jednorodne, klarowne, bez wtrąceń i charakteryzowały się jasnobrązową barwą. Średnia masa produktu z poszczególnych przeprowadzonych prób wyniosła 11,8 kg. Butlę z CO₂ ważono przed rozpoczęciem i po zakończeniu reakcji w celu określenia stopnia zużycia gazu w trakcie syntezy. Średnio w trakcie syntezy zużywano 2,9 kg. Różnica w masie produktu i masie wprowadzonych surowców mogła wynikać z nieszczelności reaktora, ale powinna ulec zmniejszeniu przy zwiększeniu skali syntez. Średnia oznaczona lepkość otrzymanych węglanów cyklicznych wyniosła 29000 mPa·s. Uśrednione wyniki analiz zawartości grup epoksydowych w pobieranych w trakcie reakcji próbkach przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Przebieg karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego w reaktorze wielkolaboratoryjnym

Czas reakcji narastająco [h]/L _{EP} [mol/100g]						Zużycie CO ₂ w trakcie syntezy [kg]	Czas żelowania DETA/100°C
0	6	12	18	24	30		
0,372	0,224	0,178	0,099	0,051	0,013	2,9	23''

Na podstawie przeprowadzonych prób karbonizacji epoksydowanych olejów roślinnych można stwierdzić, że czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe, w szczególności

związki z anionami bromkowymi i kationami alifatycznymi są efektywnymi katalizatorami przyłączania CO₂ do grup epoksydowych. Próby z zastosowaniem katalizatorów onionych z anionami chlorkowym, octanowym, wodorotlenowym oraz wodorosiarczanowym nie doprowadziły do uzyskania produktów zawierających cykliczne grupy węglanowe, podobnie jak katalizatory z podstawnikami aromatycznymi (fenylowymi lub benzyłowymi). Podobna sytuacja zaistniała, gdy w próbach zastosowano katalizatory nieorganiczne oraz metaloorganiczne.

Stosując jako katalizatory ciecze jonowe z anionami bromkowymi i kationami imidazoliowymi, uzyskano czasy konwersji zbliżone do tych osiągniętych przy użyciu soli onionych. Jednak otrzymane węglany cykliczne cechowały się znacznie wyższą reaktywnością, co skutkowało skróceniem czasu reakcji z DETA w temperaturze 100°C do około 10 minut, w porównaniu do 25 minut w przypadku standardowych katalizatorów.

Ze względu na fakt, że ciecze jonowe pozwalają na znaczące skrócenie czasu reakcji węglanów cyklicznych z aminami, co jest kluczowe w procesie tworzenia pian, ich zastosowanie jako katalizatorów w tym procesie wydaje się celowe. Szybsze sieciowanie jest niezbędne, aby uniknąć problemów, takich jak opadanie piany, które mogą wystąpić, gdy proces utwardzania przebiega zbyt wolno. W przypadku produkcji klejów, gdzie skrócony czas reakcji nie ma aż tak istotnego wpływu, ponieważ kleje polihydroksyuretanowe są już stosowane w postaci usieciowanego, termoplastycznego materiału, bardziej praktycznym rozwiązaniem wydaje się być użycie komercyjnie dostępnego bromku tetrabutylfosfoniowego. Jego zastosowanie jest korzystne z punktu widzenia ekonomicznego, szczególnie tam, gdzie szybkość reakcji nie wpływa na jakość produktu końcowego.

Wybór katalizatora w procesie produkcji na skalę przemysłową powinien uwzględniać zarówno jego dostępność, jak i koszty, a także specyficzne wymagania związane z czasem reakcji oraz właściwościami finalnych produktów. Dzięki temu możliwe jest optymalne dostosowanie procesu do indywidualnych potrzeb produkcyjnych.

3.4 Synteza polihydroksyuretanów

3.4.1 Wpływ struktury związków poliaminowych na zdolność sieciowania węglanów cyklicznych

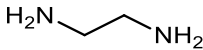
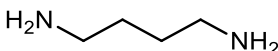
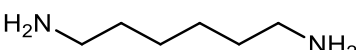
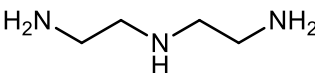
Badania nad otrzymywaniem tworzyw polihydroksyuretanowych rozpoczęto od określenia wpływu budowy związków poliaminowych na ich reaktywność z cyklicznymi węglanami. W trakcie przeprowadzonych prób sprawdzono szereg związków z grupy poliamin alifatycznych, cyklicznych, aromatycznych oraz dimerów diaminowych. Próby przeprowadzono z zastosowaniem CSBO otrzymanego w obecności TBPB jako katalizatora, o masie cząsteczkowej ok. 1000 Da i funkcyjności wynoszącej 3,7, stąd masa równoważnika cyklicznej grupy węglanowej (CCEW) wynosiła ok. 270. Do obliczania ilości utwardzacza poliaminowego przyjmowano wskaźnik AHEW (Active Hydrogen Equivalent Weight), wartość reprezentującą masę utwardzacza zawierającą jeden równoważnik reaktywnych atomów wodoru, mogącą reagować z jednym równoważnikiem cyklicznej grupy węglanowej. Próby ze związkami zawierającymi również drugo- lub trzeciorzędowe grupy aminowe wykonano w dwóch wariantach: w jednym przy obliczaniu ilości utwardzacza uwzględniano wyłącznie grupy pierwszorzędowe, natomiast w drugim do obliczeń przyjmowano wszystkie grupy aminowe. Próbki oceniano organoleptycznie, sprawdzając czy uległy utwardzeniu oraz lepkość powierzchni. Próby utwardzania prowadzono w atmosferze azotu, wprowadzając zakładaną ilość związku aminowego do CSBO ogrzanego do 60 °C w celu obniżenia lepkości. Próbki mieszano przez 10 minut, wylewano produkt do teflonowej formy i umieszczano w komorze grzewczej w temperaturze 100 °C na 6 godzin.

W Tabeli 23 przedstawiono wpływ struktury związków zawierających grupy aminowe na ich zdolność do sieciowania CSBO. Z zastosowaniem poliamin alifatycznych zawierających dwie pierwszorzędowe grupy aminowe udało się uzyskać w pełni utwardzone, nielepkie próbki. Żadna z alifatycznych poliamin zawierających wyłącznie drugorzędowe grupy aminowe, bądź w połączeniu z jedną grupą pierwszorzędową nie zapewniła usieciowania próbek, które nawet po wygrzewaniu w podwyższonej temperaturze pozostały ciekłe, niezależnie od ilości wprowadzonej aminy. Podobny efekt uzyskano stosując związki, w których grupa aminowa przyłączona była bezpośrednio do pierścienia aromatycznego (orto- i para-fenylenodiamina oraz 4,4'-diaminodifenylometan), w przeciwieństwie do

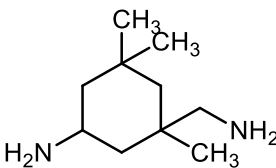
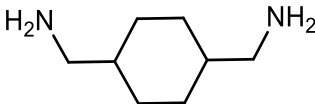
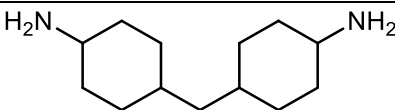
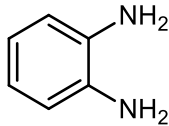
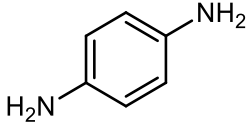
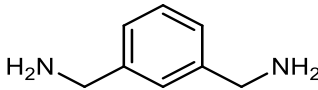
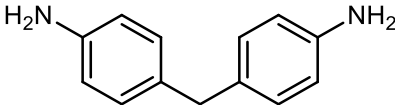
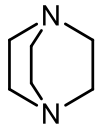
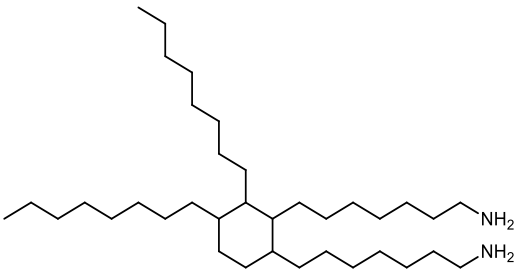
m-ksylylenodiaminy, posiadającej grupy aminowe przyłączone do pierścienia aromatycznego poprzez łańcuch alifatyczny, i zapewniającej uzyskanie usieciowanego produktu.

Brak reaktywności pierwszych z opisywanych amin aromatycznych może wynikać z efektu elektroujemności, delokalizującego gęstość elektronową atomu azotu w pierścieniu aromatycznym, co sprawia, że wolna para na azocie jest mniej nukleofilowa. W rezultacie nukleofilowość grup aminowych przyłączonych bezpośrednio do pierścieni aromatycznych jest mniejsza, prowadząc do niższej reaktywności wobec elektrofili, takich jak cykliczne węglany. Kolejnym czynnikiem wpływającym na zmniejszenie reaktywności tych amin może być stabilizacja rezonansowa. Grupa aminowa przyłączona bezpośrednio do pierścienia aromatycznego jest stabilizowana rezonansowo, co oznacza, że wolna para elektronowa na atomie azotu uczestniczy w delokalizacji elektronów z pierścieniem aromatycznym. Taka stabilizacja obniża reaktywność wolnej pary elektronowej, zmniejszając jej zdolność do ataku nukleofilowego na cykliczny węglan. W przeciwieństwie do tego, cykloalifatyczne aminy z pierwszorzędowymi grupami aminowymi, takie jak izoforonodiamina czy 1,2-diaminocykloheksan, nie są stabilizowane w ten sposób, co pozwala na wyższy poziom reaktywności i otrzymanie dobrze usieciowanych produktów w reakcjach z cyklicznymi węglanami.

Tabela 23. Wpływ struktury związku aminowego na sieciowanie polihydroksyuretanów

Związek aminowy	Struktura	Rezultat utwardzania
etano-1,2-diamina, EDA AHEW = 15		utwardzone
butano-1,4-diamina, BDA, AHEW = 22		utwardzone
heksano-1,6-diamina, AHEW = 29		utwardzone
N'-(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina, DETA, AHEW = 20,6		utwardzone

N'-(3-aminopropyl)-1,3-propanodiamina, AHEW = 26,2		utwardzone
N'-[2-(2-aminoetyloamino)etylo]etano- 1,2-diamina, TETA, AHEW = 24,4		utwardzone
3,6,9,12-tetraazatetradekano-1,14- diamina, PEHA, AHEW = 29,1		utwardzone
Jeffamine EDR-148, 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane, AHEW = 37		utwardzone
N,N'-etylenodietylodiamina, AHEW = 58,1		nietwardzone
1-amino-2-(dietyloamino)etan, AHEW = 58,1		nietwardzone
N,N-dimetylo-1,3-diaminopropan, AHEW = 51,1		nietwardzone
N,N-dimetylodipropylenotriamina AHEW = 53,1		nietwardzone
3-(dietyloamino)propyloamina AHEW = 65,1		nietwardzone
N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina,		nietwardzone
1,2-diaminocykloheksan, AHEW = 28,5		utwardzone

izoforonodiamina, AHEW = 42,6		utwardzone
1,4-bis-(aminometylo)-cykloheksan, XTA-801, AHEW = 35,5		utwardzone
4,4'-metylenobis(cykloheksyloamina), AHEW = 52,6		utwardzone
o-fenylendiamina, AHEW = 27		nietwardzone
p- fenylendiamina, AHEW = 27		nietwardzone
m-ksylenodiamina, m-XDA AHEW = 34		utwardzone
4,4'-diaminodifenylometan, AHEW = 63,6		nietwardzone
1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, DABCO, AHEW = 56,1		nietwardzone
Priamine 1071, AHEW ≈ 160		utwardzone

Podsumowując tą serię badań można stwierdzić, że poliaminy alifatyczne i cykloalifatyczne zawierające co najmniej dwie pierwszorzędowe grupy aminowe pozwalają

na pełne usieciowanie węglanów cyklicznych. Związki alifatycznie zawierające wyłącznie drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe, a także tylko jedną pierwszorzędową nie doprowadziły do utwardzenia CSBO, niezależnie w jakiej ilości były do niego dodawane. Poliaminy aromatyczne z grupami aminowymi przyłączonymi bezpośrednio do pierścienia nie wykazywały reaktywności, natomiast oddalenie tych grup od pierścienia aromatycznego poprzez łańcuch alifatyczny powodowało zdolność tych związków do pełnego usieciowania CSBO.

3.4.2. Wpływ rodzaju poliaminy na właściwości polihydroksyuretanów

W kolejnej serii syntez NIPU określono wpływ budowy utwardzacza aminowego na ich właściwości mechaniczne. W badaniach sieciowania CSBO wykorzystano diaminy alifatyczne (DETA, HDA), cykloalifatyczne (XTA-801, Priamine 1073) i aromatyczne (m-XDA). Jak wynika z danych zawartych w Tabeli 24, NIPU otrzymane z zastosowaniem XTA-801 wykazały najwyższą wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, z kolei próbki otrzymane z użyciem m-XDA jako środka sieciującego były kruche i charakteryzowały się najwyższą temperaturą zeszklenia oraz twardością.

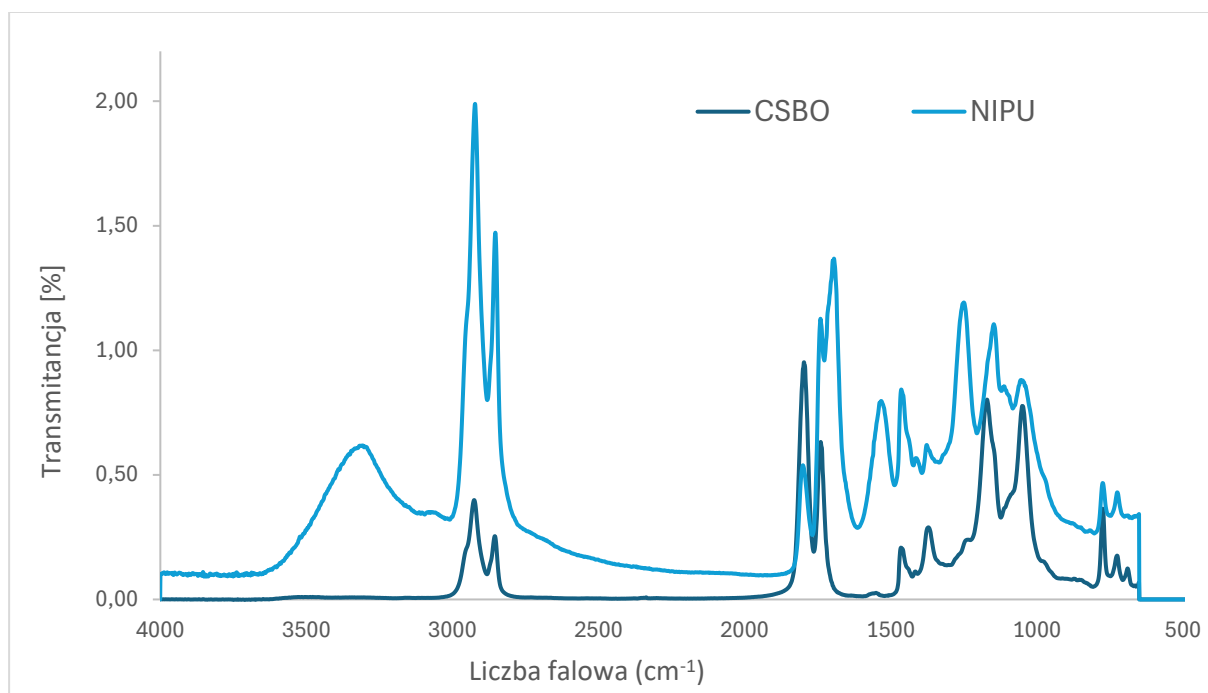
Próbka uzyskana z zastosowaniem Priamine 1073 charakteryzowała się najłabszymi właściwościami mechanicznymi oraz najniższą temperaturą zeszklenia. Mimo to, Priamine 1073 jest aminą pochodzącą z surowców odnawialnych, co w połączeniu z cyklicznym węglanem bazującym na oleju roślinnym umożliwia syntezę NIPU o 100% zawartości biowęglu. To sprawia, że materiał ten, choć mniej wytrzymały, stanowi w pełni ekologiczne rozwiązanie, idealne dla zastosowań wymagających wysokiej zawartości komponentów pochodzenia naturalnego. Polihydroksyuretany uzyskane przy użyciu amin alifatycznych wykazywały umiarkowane właściwości mechaniczne i termiczne, jednak cechowały się znacznie krótszymi czasami żelowania w porównaniu do amin cykloalifatycznych i aromatycznych. W przypadku tych ostatnich, do uzyskania w pełni usieciowanych, nieklejących się próbek konieczne było sześciogodzinne utwardzanie w temperaturze 100°C. Pomimo dłuższego czasu reakcji, aminy cykloalifatyczne i aromatyczne oferowały lepsze usieciowanie, co przekładało się na wyższą stabilność termiczną i wytrzymałość mechaniczną końcowego materiału.

Tabela 24. Wpływ struktury związku aminowego na właściwości polihydroksyuretanów

Amina	T _g (h) [°C]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Twardość [Shore A]	Czas żelowania w 100 °C
DETA	8,4	3,3	160	80	24'15''
HDA	9,8	3,9	180	65	37'12''
m-XDA	21,6	4,6	140	85	6h
XTA-801	16,8	4,8	240	75	6h
Priamine 1073	-26,2	2,7	220	50	6h

Struktura utwardzaczy aminowych odgrywa kluczową rolę w otrzymywaniu produktów o pożądanych właściwościach. Diaminy cykloalifatyczne i aromatyczne, zwłaszcza XTA-801 i *m*-XDA, zapewniły wyższą wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność w porównaniu z aminami alifatycznymi, które z kolei zapewniały znacznie krótsze czasy utwardzania. Parametr ten jest szczególnie istotny przy wytwarzaniu pian NIPU, w przypadku których zbyt niska reaktywność składników prowadzi do opadania piany zanim zdąży się ona ulec usieciowaniu.

W celu sprawdzenia konwersji grup węglanowych CSBO przeprowadzono analizę FTIR surowców i produktu otrzymanego z zastosowaniem DETA jako modelowego utwardzacza. Na rysunku 26 przedstawiono widma FTIR węglanu cyklicznego (CSBO) i powstałego polihydroksyuretanu (NIPU). Charakterystyczne drgania rozciągające grupy karbonylowej węglanu cyklicznego (C=O) przy 1800 cm⁻¹ maleją, co wskazuje, że węglan cykliczny jest zużywany w procesie tworzenia wiązania uretanowego. Jednocześnie pojawiają się nowe pasma, w tym szerokie pasmo między 3500 a 3100 cm⁻¹, które wskazuje na drgania rozciągające N-H z grup uretanowych i grup hydroksylowych, przypisywane reakcji otwarcia pierścienia węglanu cyklicznego przez aminę. Dodatkowo, nowe pasmo przy 1694 cm⁻¹ przypisane rozciągającym drganiom karbonylu uretanowego (C=O) i drganiom zginającym N-H przy 1532 cm⁻¹ potwierdza powstawanie wiązań uretanowych w strukturze polimeru.



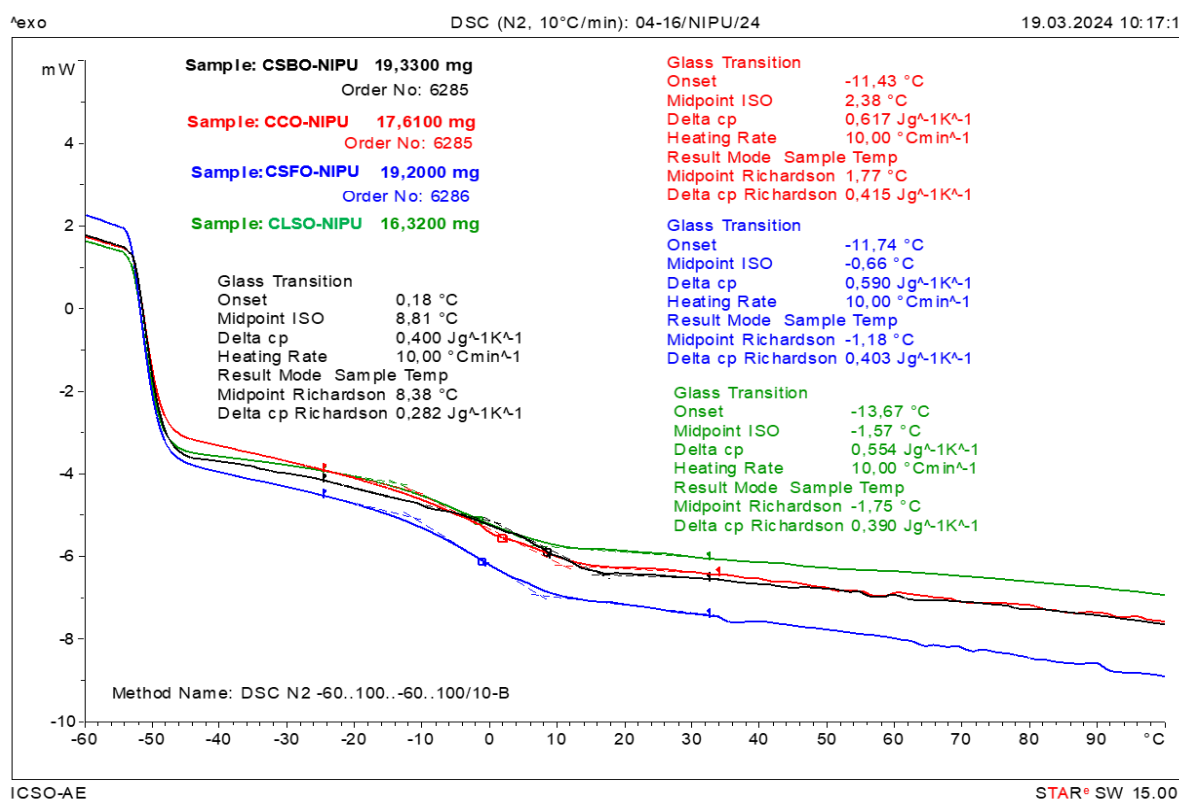
Rysunek 26. Widma FT-IR węglanu cyklicznego i produktu polihydroksyuretanowego

W tabeli 25 porównano właściwości NIPU otrzymanych z zastosowaniem węglanów cyklicznych na bazie olejów: sojowego (CSBO), oleju z karczocha hiszpańskiego (CCO), oleju szafranowego (CSFO) oraz Inianego (CLSO). Próbki były sieciowane za pomocą dietylenotriaminy, poprzez zmieszanie węglanu z aminą w temperaturze 60°C. Następnie mieszaninę wylewano do teflonowej formy i poddawano wygrzewaniu w temperaturze 80°C przez 6 godzin, aby uzyskać pełne usieciowanie materiału. Z zastosowaniem CSBO, CCO oraz CSFO otrzymano produkty o podobnych właściwościach mechanicznych, natomiast NIPU otrzymane wobec CSLO charakteryzowały się zdecydowanie niższym wydłużeniem przy zerwaniu oraz twardością. Wytlumaczeniem tego faktu może być analiza składu frakcyjnego olejów (pkt 3.1), bowiem głównym składnikiem oleju Inianego jest kwas alfa-linolenowy 18:3 (53,27 %), podczas gdy pozostałe oleje zawierały głównie kwas oleinowy 18:1 oraz linolowy 18:2. Węglan cykliczny na bazie oleju Inianego powinien charakteryzować się najwyższą funkcjonalnością, jednak w kwasie alfa-linolenowym wiązania nienasycone podlegające epoksydacji, a następnie karbonizacji znajdują się w łańcuchu kwasu tłuszczowego obok siebie, co może powodować zawadę przestrzenną, i tym samym niższą gęstość usieciowania. Przeprowadzono również analizę DSC otrzymanych próbek zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 7.1.3. Wartość temperatury zeszklenia zawierała się w zakresie od 8,4 °C dla NIPU

otrzymanego z zastosowaniem CSBO jako surowca do $-1,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla próbki otrzymanej z udziałem CSLO i korelowała z wartościami oznaczonych parametrów mechanicznych.

Tabela 25. Wpływ rodzaju węglanu cyklicznego na właściwości polihydroksyuretanów

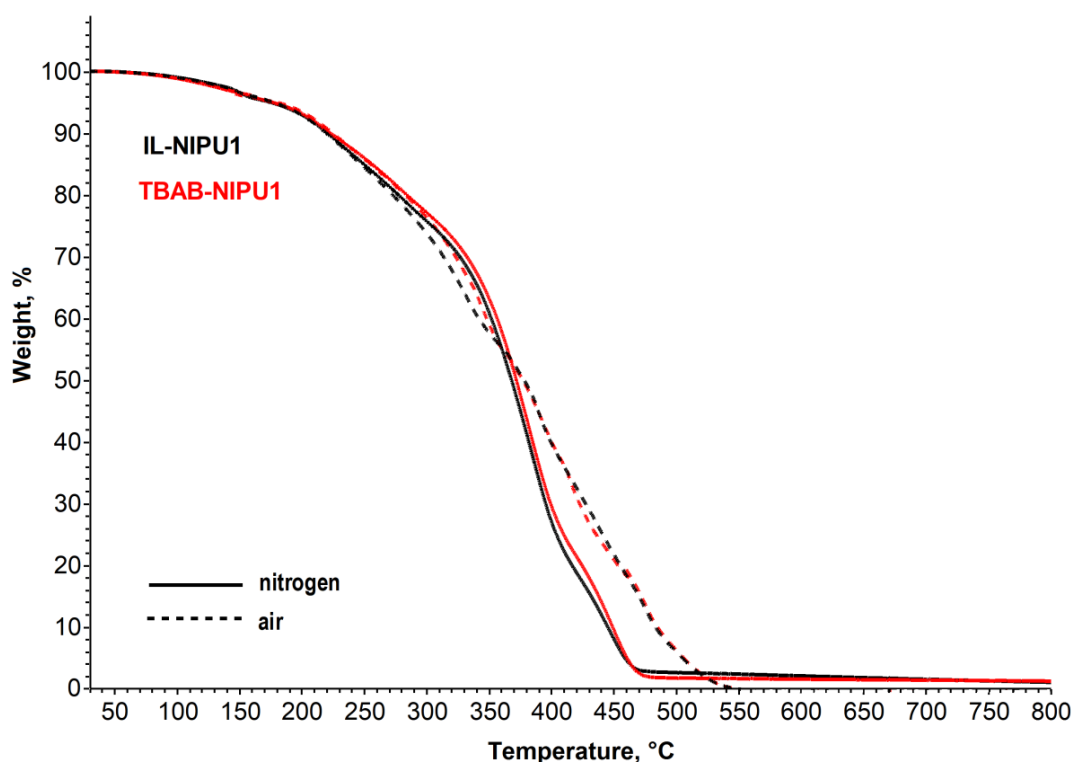
Węglan cykliczny	T _g [°C]	Wytrzymałość na rozciąganie [Mpa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Twardość [Shore A]	Czas żelowania w 100 °C
CSBO	8,4	3,3	160	80	24'15"
CCO	1,8	2,9	180	80	29'12"
CSFO	-1,2	1,9	130	60	23'27"
CLSO	-1,8	1,2	75	45	44'23"



Rysunek 27. Krzywe DSC (segment 3) próbek NIPU uzyskanych z zastosowaniem CSBO, CCO, CSFO i CLSO jako surowców; mS ~18 mg, $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N₂, Al 40 $\mu\text{l}/0,5\text{ mm}$

Za pomocą analizy TGA zbadano stabilność termiczną próbek NIPU syntezowanych na bazie CSBO otrzymanego wobec czwartorzędowej soli amoniowej (TBAB-NIPU1) oraz [bmim]Br (IL-NIPU1) jako katalizatorów i dietylenotriaminy jako środka sieciującego. Stabilność termiczną badano w atmosferze azotu (atmosfera obojętna), natomiast stabilność

termiczno-oksydacyjną w powietrzu (atmosfera utleniająca). Krzywe TG przedstawiono na rysunku 28, a z termogramu wynika, że próbki TBAB-NIPU1 i IL-NIPU1 wykazują identyczną stabilność termiczną i termooksydacyjną, co może sugerować podobną strukturę chemiczną. Dla obu badanych próbek temperatura utraty 5 % masy wyniosła 180 °C.



Rysunek 28. Termogram TG próbek NIPU otrzymanych z zastosowaniem z CSBO otrzymanego z zastosowaniem TBAB i [bmim]Br jako katalizatorów

Przeprowadzono również testy mające na celu zbadanie odporności chemicznej usieciowanych próbek polihydroksyuretanów (NIPU). W tym celu próbki materiału umieszczono w szklanych fiolkach i poddano działaniu różnych rozpuszczalników, takich jak acetonitryl, metanol, aceton, alkohol izopropylowy, chloronaftalen, tetrahydrofuran i dimetyloformamid toluen. Mieszano za pomocą mieszadła ultradźwiękowego przez 24 godziny, aby przyspieszyć interakcję materiału z rozpuszczalnikiem. Na rysunku 29 przedstawiono wygląd próbek po zakończeniu testu.

Z przeprowadzonego testu wynika, że spośród zastosowanych rozpuszczalników jedynie metanol był w stanie w niewielkim stopniu rozpuścić usieciowane polihydroksyuretany, co świadczy o ich wysokiej odporności chemicznej na działanie

rozpuszczalników organicznych. Nawet w przypadku metanolu, stopień rozpuszczenia był minimalny, co potwierdza solidne właściwości strukturalne uzyskanego NIPU.



Rysunek 29. Próbkę NIPU poddano działaniu różnych rozpuszczalników organicznych

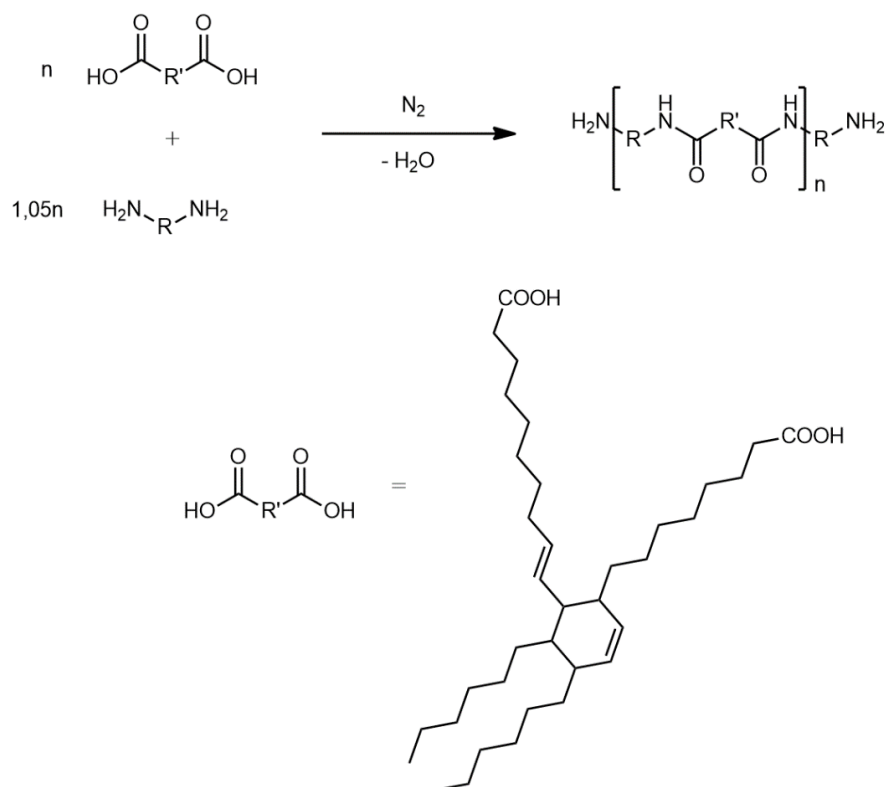
3.4.3. Addukty oligoamidowe

Polihydroksyuretany otrzymywane na bazie węglanów cyklicznych i poliamin cechują się mniej korzystnymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do konwencjonalnych poliuretanów. Wynika to z braku reaktywności między cyklicznymi grupami węglanowymi a aminami drugorzędowymi lub amidami, co uniemożliwia tworzenie wiązań poprzecznych w głównym łańcuchu polimerowym, tak jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnych poliuretanów. W rezultacie słabsze usieciowanie polihydroksyuretanów jest jedną z głównych przyczyn ich gorszych właściwości mechanicznych.

Dodatkowym czynnikiem wpływającym na ich parametry mechaniczne jest stosunkowo niska masa cząsteczkowa. Jest to spowodowane niższą reaktywnością cyklicznych grup węglanowych z aminami, co wynika z efektów zawady przestrzennej oraz naprężeń cyklicznych w pierścieniu węglanowym. Te ograniczenia w reaktywności powodują, że tworzenie bardziej wytrzymałych sieci polimerowych jest trudniejsze w porównaniu do klasycznych PU, co prowadzi do słabszej struktury materiału [126].

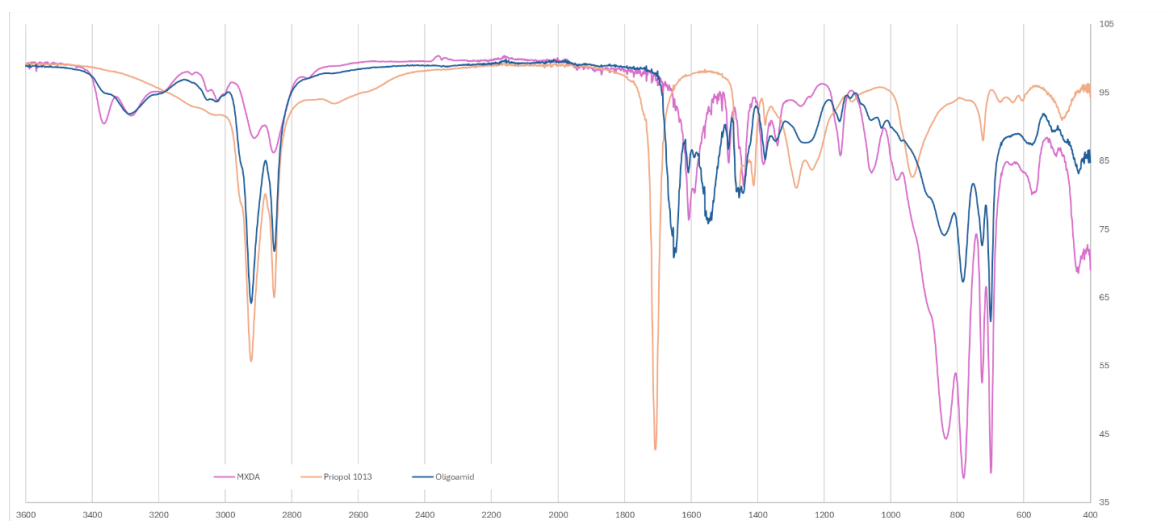
Sposobem na zwiększenie masy cząsteczkowej jest modyfikacja struktury polihydroksyuretanów dimerami kwasowymi, prowadząca do wydłużenia łańcuchów

polimerowych (rysunek 30). Przeprowadzono serię badań, w których otrzymywano telecheliczne addukty oligoamidowe z poliamin i dimeru kwasowego Pripol 1013, syntezowane przy niewielkim nadmiarze molowym aminy (1,05:1,00), używane następnie do sieciowania CSBO.



Rysunek 30. Schemat reakcji powstawania adduktu oligoamidowego na bazie poliaminy i dimeru kwasowego

Na rysunku 31 przedstawiono widmo FTIR adduktu oligoamidowego otrzymanego w reakcji m-XDA z Pripolem 1013, na którym widoczny jest zanik pasma przy 1700 cm^{-1} , charakterystycznego dla drgania rozciągającego grup karboksylowych pochodzących z dimeru kwasowego, świadczącego o jego całkowitym przereagowaniu. Jednocześnie można zauważyć powstawanie pasm amidowych: rozciągającego $\text{C}=\text{O}$ oraz zginających $\text{N}-\text{H}$ i $\text{C}-\text{N}$ w zakresie $1650 - 1550\text{ cm}^{-1}$.



Rysunek 31. Widma FT-IR adduktu oligoamidowego

Oligoamidy syntetyzowane z aminami alifatycznymi (EDA, DETA, HDA), stosowane do sieciowania CSBO, prowadziły do uzyskania NIPU o wysokiej twardości w skali Shore'a A i bardzo niskim wydłużeniu przy zerwaniu. Produkty sieciowane adduktami z aromatyczną m-XDA i cykloalifatyczną XTA-801 charakteryzowały się z kolei znacznie niższą twardością, a wydłużenie przy zerwaniu sięgało odpowiednio 280 % i 365 % (Tabela 26). Największy wpływ na wytrzymałość na rozciąganie miały addukty amin alifatycznych – dla DETA uzyskano poprawę o 93 %, a dla HDA o 53 %. W przypadku amin aromatycznych wartości te były niższe i wynosiły 26 % dla m-XDA i 35 % dla XTA-801.

Tabela 26. Właściwości NIPU otrzymanych wobec adduktów oligoamidowych jako środków sieciujących

Addukt	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Twardość [Shore A]
CSBO/Pripol 1013/EDA	3,6	11	95
CSBO/Pripol 1013/DETA	6,4	25	90
CSBO/Pripol 1013/HDA	6,0	30	90
CSBO/Pripol 1013/m-XDA	5,8	280	50
CSBO/Pripol 1013/XTA-801	6,5	365	65

3.4.4. Wpływ plastyfikatora na właściwości NIPU

Na bazie NIPU otrzymanego z CSBO oraz adduktu oligoamidowego XTA-801/Pripol 1013, przygotowano próbki zmodyfikowane tereftalanem bis(2-etyloheksylu) (DOTP), który zastosowano w roli plastyfikatora. Związek ten wprowadzano w ilości 3, 5 lub 10 % w stosunku do łącznej masy CSBO i adduktu poprzez jego wymieszanie z CSBO, z którym DOTP tworzył jednorodną, nie rozdzielającą się mieszaninę. Nieoczekiwanie stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości plastyfikatora wartość wydłużenia przy zerwaniu malała, natomiast twardość otrzymanych NIPU wzrastała. Dodatek plastyfikatora miał także niekorzystny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie (tabela 27). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że modyfikacja struktury polihydroksyuretanów kwasami dimerowymi pozwala na poprawę właściwości mechanicznych, natomiast wprowadzenie plastyfikatora tereftalanowego nie przyniosło oczekiwanych pozytywnych efektów.

Tabela 27. Wpływ zastosowania DOTP jako plastyfikatora na właściwości otrzymywanych NIPU

Addukt	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Twardość [Shore A]
CSBO/Pripol 1013/XTA-801	6,5	365	65
CSBO/Pripol 1013/XTA-801+ DOTP 3%	6,5	330	80
CSBO/Pripol 1013/XTA-801+ DOTP 5%	5,4	270	75
CSBO/Pripol 1013/XTA-801+ DOTP 10%	4,7	230	75

3.4.5. Związki przyspieszające reakcję węglanu cyklicznego z poliaminą

Jednym z głównych problemów w syntezie polihydroksyuretanów jest niska szybkość reakcji węglanów cyklicznych z poliaminami. Czynnikiem ten jest szczególnie niekorzystny w procesie otrzymywania pian. Brak odpowiedniej synchronizacji może prowadzić do ucieczki środka spieniającego, co z kolei powoduje opadanie piany i obniża jakość produktu.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego wiadomo, że na etapie sieciowania stosowane są katalizatory, których zadaniem jest przyspieszenie tego procesu, takie jak 1,8-diazabicyklo [5.4.0] undek-7-en (DBU) [127], 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en

(TBD) [128], 1-(3,5-bis(trifluorometylo)fenylo)-3-cykloheksyloctiomocznik [129], 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) [130], lub związki guanidynowe [131].

Do badań wytypowano szereg katalizatorów utwardzania i przeprowadzono serię prób otrzymywania NIPU z wykorzystaniem CSBO otrzymanego z wykorzystaniem TBPB jako katalizatora, sieciowanego dietylenotriaminą, z dodatkiem środków przyspieszających wprowadzanych w ilości 5 % w stosunku do masy aminy, określając czas żelowania mieszaniny w temperaturze 100 °C.

Odważone surowce mieszano intensywnie w temperaturze pokojowej przez 1 minutę, a następnie odpowiednią ilość umieszczano na płycie grzewczej urządzenia Coesfeld Geltest GT16 w celu wykonania oznaczenia czasu żelowania. W próbie kontrolnej, z użyciem wyłącznie dietylenotriaminy, czas żelowania wyniósł 25 minut i 51 sekund, co stanowiło punkt odniesienia dla wyników pozostałych prób. W próbkach, w których zastosowano DBN, 2-(1-piperazylo)etyloaminę oraz sykatywy, nie doszło do pełnego usieciowania, a próbki pozostały silnie lepkie. Natomiast w próbach z dodatkiem DABCO czas żelowania wydłużył się do ponad 27 minut.

Tabela 28. Wpływ zastosowania katalizatorów utwardzania na czas żelowania NIPU

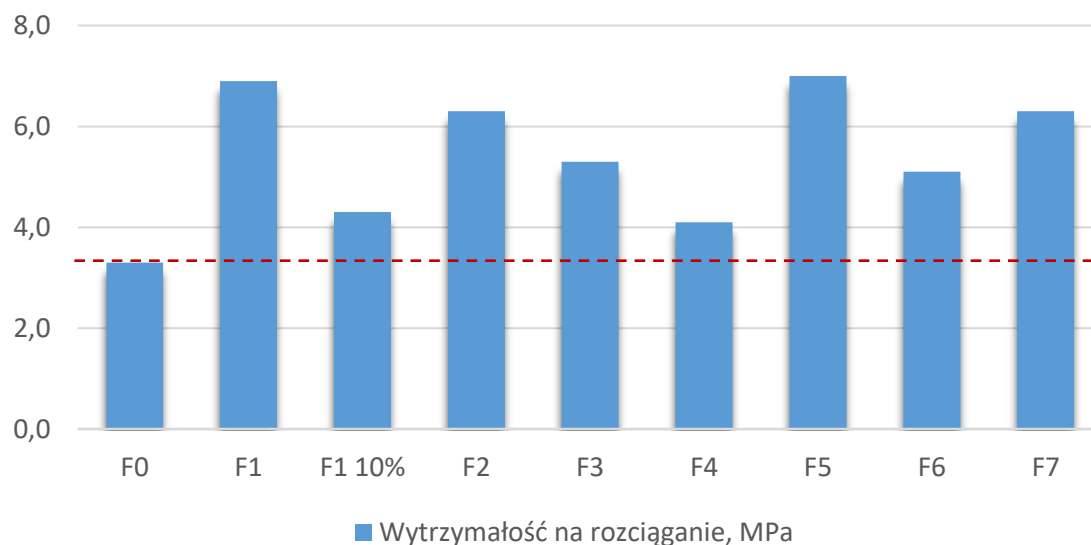
Katalizator utwardzania	Czas żelowania w 100 °C
bez dodatku	25'51"
1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO)	27'26"
(1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en) (DBN)	produkt słabo utwardzony, lepki
2-(1-piperazylo)etyloamina	produkt słabo utwardzony, lepki
tiomocznik	20'12"
tris-2-etyloheksanoan butylocyny (Fascat 4102)	19'24"
tetrametyloguanidyna	23'20"
chlorowodorek guanidyny	14'58"
sykatywa magnezowa Duroct Mn10%	produkt słabo utwardzony, lepki
sykatywa cyrkonowa Duroct Zr18%	produkt słabo utwardzony, lepki
oktan potasu	21'01"
jodek potasu	23'56"

Skrócenie czasu sieciowania zaobserwowano w próbach z tiomocznikiem oraz Fascatem 4102. Najbardziej znaczące skrócenie czasu utwardzania osiągnięto jednak w próbie z chlorowodorkiem guanidyny, gdzie czas żelowania został zredukowany niemal o połowę. Wyniki wszystkich prób zestawiono w tabeli 28, co pozwala na szczegółowe porównanie efektywności różnych katalizatorów.

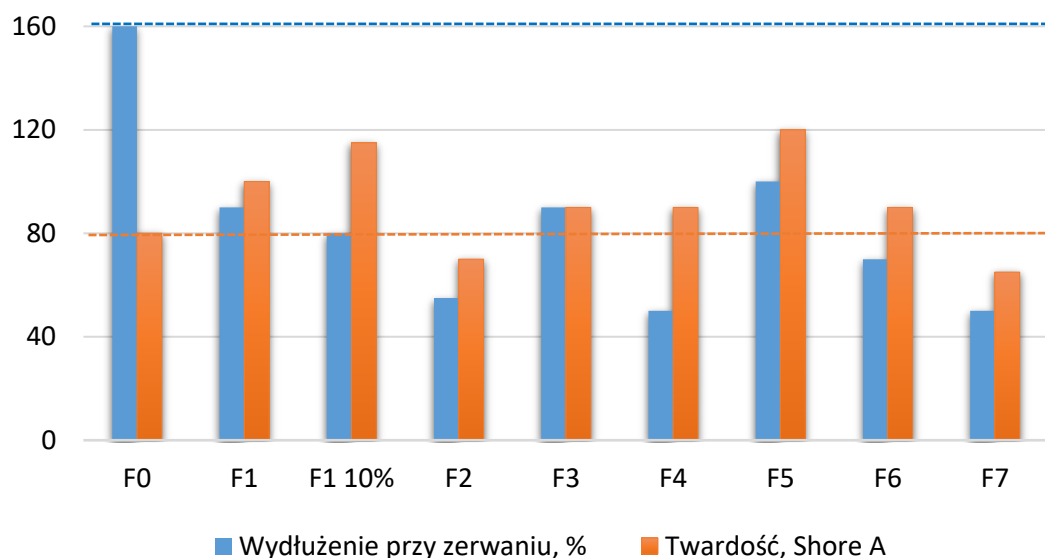
3.4.6. Kompozyty NIPU

Kolejnym etapem prac nad poprawą właściwości mechanicznych tworzyw polihydroksyuretanowych było wytworzenie kompozytów na bazie CSBO, napełnianych szeregiem nieorganicznych napełniaczy mineralnych oraz dwóch nanonapełniaczy: nanowłókien celulozowych i celulozy nanokrystalicznej. Jako czynnik sieciujący zastosowano DETA, a napełniacze mineralne stosowano w ilości 5% w przeliczeniu na masę CSBO, z wyjątkiem próby z kredą, wprowadzoną również w ilości 10%. Nanowłókna celulozowe wprowadzono w ilościach 0,5, 1 i 3 % w przeliczeniu na masę CSBO, przy czym ze względu na silnie rosnącą lepkość, 3 % stanowiło maksymalną możliwą do zastosowania ilość.

W porównaniu do niemodyfikowanej próbki (F0), kompozyty NIPU zawierające kredę (F1), krzemionkę (F2), wollastonit (F3), talk (F5) i mikę (F7) wykazały znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie, świadczącą o wysokiej efektywności tych modyfikacji. Wraz ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie wzrastała również twardość otrzymanych polihydroksyuretanów, z wyjątkiem próbek otrzymanych z krzemionką (F2) i miką (F7). Jednocześnie dla wszystkich modyfikowanych próbek zaobserwowano znaczny spadek wydłużenia przy zerwaniu – dla krzemionki (F2), haloizytu (F4) i miki (F7) wyniósł około 70%. Zwiększenie zawartości talku do 10% spowodowało zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do próby z 5% dodatkiem napełniacza, przy jednoczesnym wzroście twardości próbki. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 32 i rysunku 33.



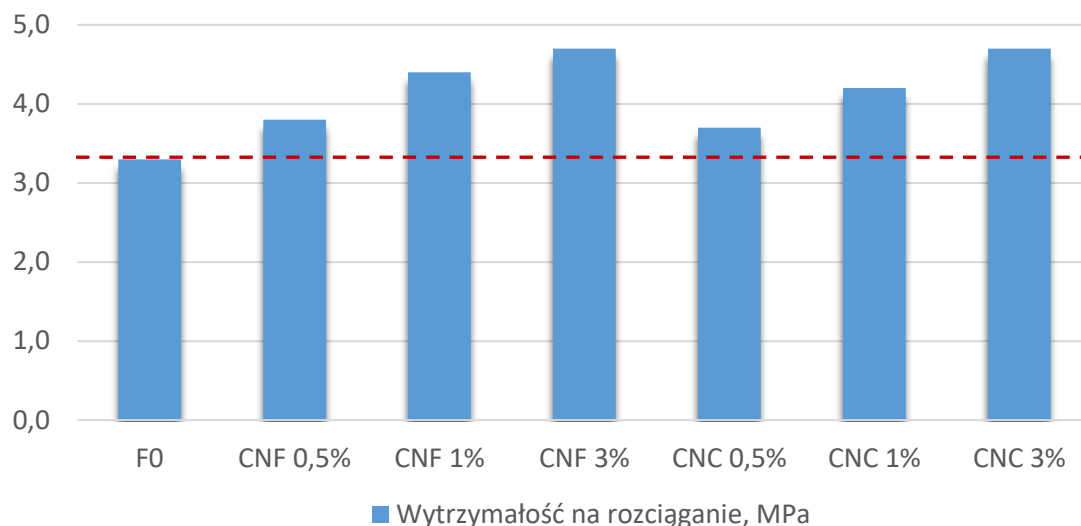
Rysunek 32. Wytrzymałość na rozciąganie próbek modyfikowanych napętniaczami mineralnymi.



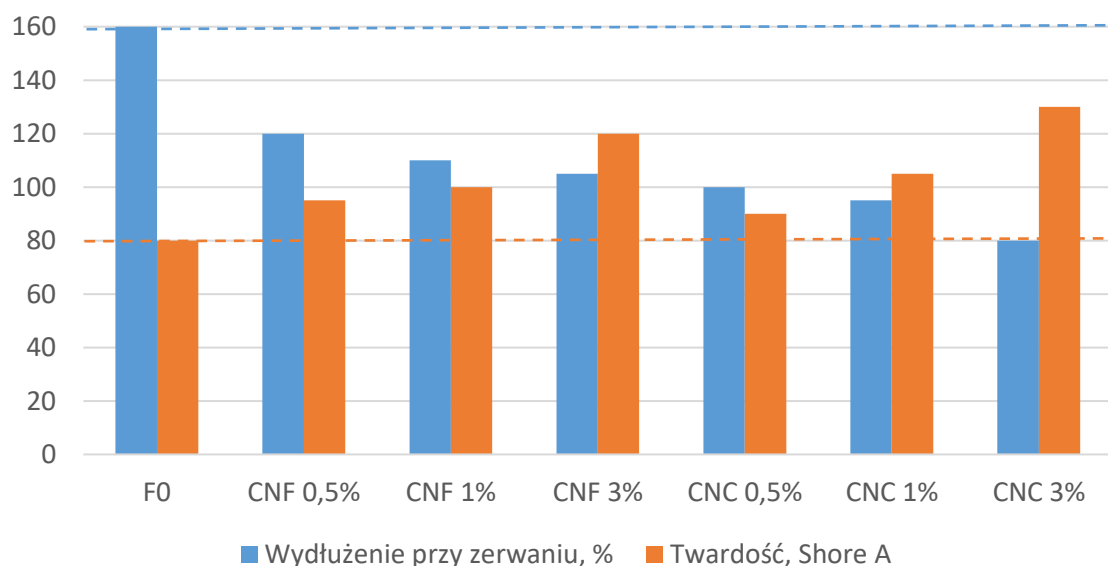
Rysunek 33. Wydłużenie przy zerwaniu oraz twardość próbek modyfikowanych napętniaczami mineralnymi.

Ostatnią serię badań przeprowadzono z wykorzystaniem nanonapętniaczy celulozowych. Nanowłókna celulozowe NG01NC0201 (CNF) firmy Nanografi, otrzymywane z bawełny, charakteryzowały się długością włókna 2-3 μm , szerokością 10-20 nm i krystalicznością 92%. Celuloza nanokrystaliczna NG01NC0101 (CNC) charakteryzowała się długością włókien 300-900 nm, szerokością 10-20 nm i krystalicznością 92%. Napętniacze

celulozowe dozowano stopniowo do CSBO i intensywnie mieszano w temperaturze 100°C przez 1 godzinę. Następnie dodawano DETA i mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 10 minut, po czym wylewano do formy PTFE. Na rysunkach 34 i 35 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych otrzymanych próbek.



Rysunek 34. Wytrzymałość na rozciąganie próbek modyfikowanych nanonapełniaczami celulozowymi.



Rysunek 35. Wydłużenie przy zerwaniu oraz twardość próbek modyfikowanych nanonapełniaczami celulozowymi.

Wraz ze zwiększaniem ilości napełniaczy nanocelulozowych, w otrzymywanych produktach obserwowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost twardości, przy czym wartości pierwszego z powyższych parametrów były nieco niższe niż w przypadku

napełniaczy mineralnych. Porównując nanowłókna celulozowe z celulozą nanokrystaliczną można stwierdzić, że CNF zapewnia wyższą wytrzymałość na rozciąganie przy mniejszym spadku wydłużenia przy zerwaniu.

Przeprowadzone badania umożliwiły szczegółową analizę wpływu zastosowanych surowców oraz modyfikacji składu na właściwości tworzyw polihydroksyuretanowych. NIPU, wytworzone z epoksydowanych olejów roślinnych, wykazują znaczący potencjał jako alternatywa dla konwencjonalnych poliuretanów bazujących na izocyjanianach i poliolach, dzięki eliminacji toksycznych izocyjanianów. Badania wykazały, że odpowiedni dobór środków sieciujących, takich jak poliaminy o różnej budowie alifatycznej i cykloalifatycznej, ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne i termiczne końcowego produktu.

Modyfikacje z zastosowaniem napełniaczy, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych, pozwoliły na dalsze dostosowanie materiału do specyficznych wymagań aplikacyjnych. Wprowadzanie takich dodatków jak nanoglinki, krzemionki, czy włókna naturalne umożliwiło poprawę sztywności, wytrzymałości mechanicznej oraz stabilności termicznej NIPU, co otwiera szerokie możliwości ich zastosowań, takich jak lekkie struktury kompozytowe, izolacje termiczne czy elastyczne materiały piankowe.

Dalsza część badań skupiła się na opracowaniu produktów o znacznym potencjale komercyjnym, takich jak piany i kleje NIPU, które z powodzeniem mogą zostać wprowadzone do oferty technologicznej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”. Posiadanie w portfolio produktowym tego typu rozwiązań pozwoli Instytutowi wzmocnić swoją pozycję wśród jednostek z sektora badań i rozwoju (R&D), a także pokazać świadomość w kontekście opracowywania innowacyjnych, zrównoważonych i sprzyjających środowisku produktów. W kontekście pian, kluczowym wyzwaniem była synchronizacja czasów spieniania i sieciowania, co pozwoliło na opracowanie materiałów stabilnych o odpowiednich właściwościach mechanicznych. Z kolei w przypadku klejów, uzyskano tworzywa o dobrych parametrach adhezyjnych, wykazujące trwałość i elastyczność, co może potencjalnie zastąpić konwencjonalne kleje na bazie izocyjanianów.

4. Produkty polihydroksyuretanowe

4.1. Piany polihydroksyuretanowe

Głównymi obszarami zastosowania konwencjonalnych poliuretanów są piany elastyczne oraz piany sztywne, a wartość światowego rynku pian PU była szacowana w 2023 roku na 43,70 mld USD [132]. W ramach prac nad aplikacją opracowywanych tworzyw polihydroksyuretanowych podjęto badania nad wytworzeniem produktów spienionych na ich bazie. Z uwagi na niską reaktywność węglanów cyklicznych z poliaminami, otrzymanie spienionego materiału jest znacznie trudniejsze niż w przypadku tradycyjnych poliuretanów bazujących na izocyjanianach i polioliach. Najistotniejszym czynnikiem jest taki dobór składu kompozycji i warunków procesu, aby czas żelowania polimeru pokrywał się z czasem spieniania, co zapobiega ulatnianiu czynnika spieniającego, a tym samym opadnięciu piany. Konieczny jest również dobór odpowiedniego poroforu, gdyż w reakcji węglanów cyklicznych ze związkami aminowymi nie tworzą się żadne produkty gazowe mogące spenić materiał, jak ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych poliuretanów.

W pierwszym etapie badań jako surowce do wytwarzania pian wytypowano węglan cykliczny na bazie epoksydowanego oleju sojowego otrzymanego wobec $[\text{Bu}_4\text{P}]\text{Br}$ jako katalizatora, a jako czynnik sieciujący dietylenotriaminę, krótkołańcuchową, reaktywną poliaminę zawierającą pierwszorzędowe grupy aminowe, zapewniającą czas żelowania z DETA na poziomie około 25 minut w temperaturze 100 °C. CSBO i DETA stosowano w kompozycji zachowując równomolowy stosunek cyklicznych grup węglanowych do grup aminowych. Jako pozostałe składniki kompozycji pianowych do badań wytypowano:

- surfaktanty:
 - Tegostab B8433
 - Tegostab B8406
 - Tegostab B8871

firmy Evonik, będące kopolimerami polieterowo-polidimetylosiloksanowymi, przeznaczonymi do wytwarzania pian poliuretanowych o otwartych porach i zapewniające ich stabilizację

- NIAX SR-321
- NIAX L-6164

firmy Momentive, będące kopolimerami krzemooorganicznymi przeznaczonym do wytwarzania sztywnych pian poliuretanowych o otwartych porach firmy Momentive, będące kopolimerami krzemooorganicznymi przeznaczonym do wytwarzania sztywnych pian poliuretanowych o otwartych porach

- ORTEGOL 500 – niesilikonowy surfactant firmy Evonik
- Środki spieniające:
 - pentan – porofor fizyczny o temperaturze wrzenia 36 °C
 - eter izopropylowy – porofor fizyczny o temperaturze wrzenia 69 °C
 - wodorowęglan sodu NaHCO_3 - porofor chemiczny o temperaturze rozkładu 100-140 °C
 - azodikarbonamid (AZO) - porofor chemiczny o temperaturze rozkładu 195-215 °C – z uwagi na wysoką temperaturę dekompozycji stosowano go z aktywatorem w postaci tlenku cynku pozwalającym na jej obniżenie do około 120 °C (układ AZO/ZnO w stosunku wagowym 75/25 % i 50/50%))
- katalizator reakcji węglanu cyklicznego z poliaminą:
 - chlorowodorek guanidyny

Ustalono następujący wstępny skład kompozycji do badań:

komponent A:

- węglan cykliczny: CSBO - 10 g
- surfaktant: Tegostab B8406 - 0,1 g
- środek spieniający - 5-20 % w/s do masy CSBO

komponent B:

- czynnik sieciujący: dietylenotriamina - 2 g

Procedura spieniania NIPU przebiegała w następujący sposób: CSBO, surfaktant i środek spieniający wprowadzano do naczynia reakcyjnego (fiolki szklanej) i mieszano mechanicznie w temperaturze pokojowej przy 2000 obr./min przez 2 min. Następnie wprowadzano DETA jako środek sieciujący i mieszano przez kolejne 3 min przy 2000 obr./min, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Po wymieszaniu kompozycji, naczynie umieszczano

w komorze grzewczej, gdzie odbywało się spienianie i utwardzanie, najpierw w temperaturze 120 °C przez 30 min, a następnie przez dodatkowe 180 min w temperaturze 60 °C.

Pierwszą serię prób przeprowadzono w powyższych warunkach, wprowadzając wytypowane środki spieniające w ilościach 5, 10 i 15 %. Zarówno pentan, jak i eter izopropylowy odparowały całkowicie w trakcie trwającego 30 minut etapu spieniania, przed usieciowaniem polihydroksyuretanu. Podobny efekt uzyskano przy obniżeniu temperatury spieniania do 80 °C, a uzyskane próbki przedstawiono na Rysunku 36a. Dalsze obniżanie temperatury spieniania spowodowałoby z kolei wydłużenie czasu sieciowania tworzywa, bowiem jest on wprost zależny od temperatury. Nadmienić należy, że w trakcie prowadzonych w innym temacie prób syntezy pian NIPU opartych na węglanie cyklicznym uzyskanym na bazie eteru diglicydylowego butan-1,4-diolu (EDGBD), charakteryzującym się czasem żelowania z DETA wynoszącym ok. 4 minut, w obecności obu poroformów fizycznych uzyskano stabilne, homogeniczne piany. Rozwiązaniem mogłoby być częściowe zastąpienie w kompozycji CSBO przez BDC, jednak polihydroksyuretany oparte na EDGBD wykazują się silną degradacją w wodzie już po upływie 24 godzin, co praktycznie eliminuje możliwość ich zastosowania w pianach NIPU.

W obecności poroformów chemicznych, AZO/ZnO oraz NaHNO₃ uzyskano efekt spienienia, ale piany wylewały się z fiolek przed utwardzeniem tworzywa (Rysunek 36b). Wizualnie najkorzystniej prezentowała się pianka uzyskana wobec AZO/ZnO 75/25% wprowadzonego w ilości 5 %, lecz również charakteryzowała się pustą przestrzenią wewnątrz, świadczącą o ucieczce gazów spieniających w trakcie utwardzania. Przeprowadzono próby w których zastosowano chlorowodrek guanidyny jako związek przyspieszający reakcję węglanu cyklicznego z poliaminą, lecz nie spowodowało to wyraźnej poprawy postaci otrzymywanych pian. Podobnie, seria prób przeprowadzona z zastosowaniem pozostałych wytypowanych surfaktantów nie pozwoliła na otrzymanie pian o równych, jednorodnych porach i w kolejnych próbach stosowano nadal Tegostab B8406.



Rysunek 36. Próby spieniania NIPU za pomocą pentanu (a) oraz AZO/ZnO (b)

Poszukując rozwiązania problemu opadania i niejednorodności pian spowodowanego zbyt wolnym utwardzaniem polihydroksyuretanu postanowiono zastosować mikrosfery Expancel 093DU120 firmy Nouryon. Mikrosfery te są poroforem składającym się z otoczki polimerowej wypełnionej materiałem o temperaturze ekspandowania w zakresie 119 - 201 °C. Jako że powstający produkt gazowy jest zamknięty wewnątrz polimerowej powłoki, nie następuje jego ulatnianie podczas utwardzania w podwyższonej temperaturze. W trakcie prób określono wpływ udziału tego porofora w kompozycji w zakresie 3, 5 i 10 % w stosunku do masy CSBO, zmieniano również temperaturę wstępnego utwardzania w zakresie 120, 130 i 150 °C. Temperatura 150 °C przekraczała temperaturę topnienia powstającego tworzywa, powodując rozlewanie się pian. Jednak okazało się, że mikrokapsuły Expancel silnie ekspandują już w temperaturze 120 °C, i nie ma potrzeby jej podwyższania. Wprowadzenie do kompozycji zbyt dużej ilości mikrokapsuł powodowało uzyskanie silnie popękanej górnej powierzchni pian (rysunek 37).



Rysunek 37. Próby spieniania NIPU za pomocą mikrosfer Expancel 093DU120

Na podstawie przeprowadzonych prób ustalono, że w powyższych warunkach, przy zastosowaniu 5% mikrokapsuł Expancel w stosunku do masy CSBO, możliwe jest uzyskanie stabilnych, sztywnych pian o równomiernej strukturze porów i gęstości około 115 kg/m^3 (rysunek 38). Jednakże, przy zachowaniu tych proporcji, do wytworzenia 1 m^3 piany konieczne byłoby użycie 4,5 kg mikrokapsuł. Ze względu na wysoką cenę mikrokapsuł Expancel (około 20 euro/kg), koszt samego poroforu wyniósłby 90 euro. W celu obniżenia kosztów przeprowadzono kolejną serię prób, w których zastosowano układ AZO/ZnO jako dodatkowy czynnik spieniający, w połączeniu z mikrokapsułkami Expancel, zmieniając proporcje poszczególnych składników w kompozycji. AZO/ZnO i Expancel dodawano odpowiednio w ilościach 1-5% oraz 5-1% w stosunku do masy CSBO.

Kolejne próby realizowano przy zastosowaniu 30 g CSBO, proporcjonalnie zwiększając ilość pozostałych składników. Po zmieszaniu komponentów, mieszaninę wylewano do silikonowych form o wymiarach 5x5x5 cm i umieszczano w komorze grzewczej. Najbardziej korzystny okazał się stosunek 3% AZO/ZnO oraz 3% Expancel 093DU120 (rysunek 38). Przy cenie azodikarbonamidu wynoszącej około 3 euro/kg oraz cenie ZnO na poziomie 2 euro/kg, udało się obniżyć koszt porofora do około 60 euro w przeliczeniu na 1 m^3 piany.



Rysunek 38. Przekrój piany NIPU spienionej za pomocą mikrosfer Expancel 093DU120

W wyniku przeprowadzonych prób optymalizacyjnych ustalono następujący skład komponentów oraz warunki procesu umożliwiające otrzymanie stabilnych, jednorodnych pian o równych porach:

komponent A:

- węglan cykliczny: - CSBO
- Tegostab B8406 - 1 % w/s do masy CSBO
- AZO/ZnO 75/25 m/m - 3 % w/s do masy CSBO
- Expancel 093DU120 - 3 % w/s do masy CSBO

komponent B:

- dietylotriamina - 20 % w/s do masy CSBO

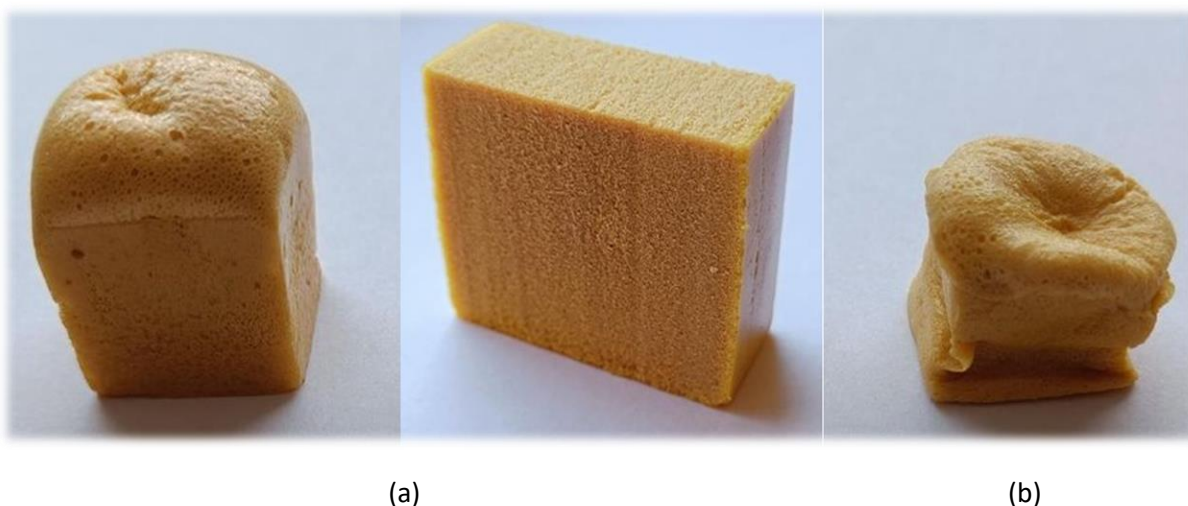
Wymieszanie składników A i B - w temperaturze pokojowej,
spienianie i utwardzanie - 30 min. w temperaturze 120 °C,
wygrzewanie piany - 180 min. w temperaturze 60 °C.

Bazując na opracowanej procedurze otrzymywania spienionych produktów polihydroksyuretanowych rozpoczęto poszukiwanie możliwości wdrożenia produktów do praktyki przemysłowej. Nawiązano współpracę z firmą Leda Polymer sp. z o.o., zainteresowaną produkcją pian florystycznych mających zastosowanie jako podłoże dla roślin

uprawianych w doniczkach stanowiących tzw. zielone ściany budynków. Opis prób przeprowadzonych w warunkach przemysłowych przedstawiono w punkcie 3.3.5.

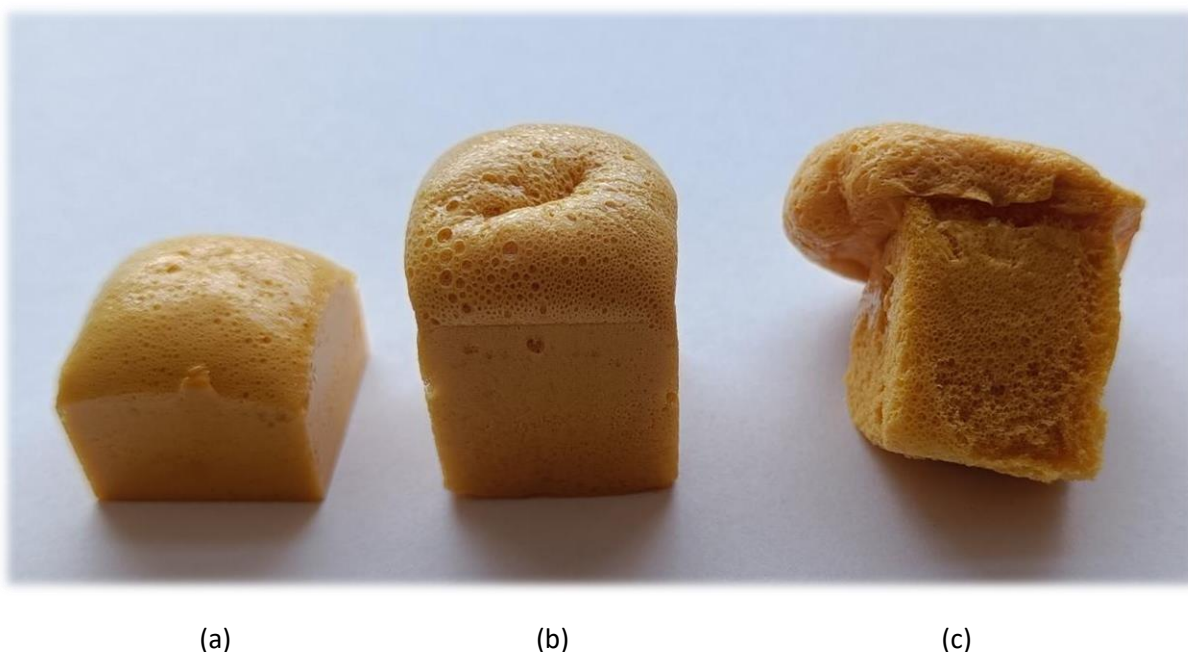
Zasadniczą zmianę w otrzymywaniu pian NIPU przyniosło zastosowanie węglanów cyklicznych syntezowanych w obecności cieczy jonowych jako katalizatorów. Charakteryzowały się one znacznie krótszym, wynoszącym poniżej 10 minut czasem sieciowania w obecności DETA w porównaniu do CSBO otrzymywanych wobec czwartorzędowych soli amoniowych i fosfoniowych, których czas sieciowania oscylował wokół 25 minut. W badaniach powrócono do układu AZO/ZnO jako porofora, co pozwoliłoby na znaczne obniżenie kosztu wytwarzania spienionych produktów. Piany NIPU syntetyzowano z zastosowaniem CSBO otrzymanego wobec [emim]Br jako katalizatora i dietylenotriaminy (DETA) przy zachowaniu równomolowego stosunku cyklicznych grup węglanowych do grup aminowych oraz Tegostabu B8406 jako środka powierzchniowo-czynnego.

Spienianie z zastosowaniem AZO/ZnO 75/25 w ilości 10 % w stosunku do masy CSBO prowadzono w komorze grzewczej w temperaturze 120 °C przez 30 minut, następnie temperaturę obniżano do 60 °C i utwardzano przez kolejne 180 minut. Na rysunku 39 przedstawiono piany uzyskane w powyższych warunkach. Spienianie próbek następowało w ciągu pierwszych 10 minut od umieszczenia ich w komorze grzewczej i przy użyciu CSBO zsyntetyzowanego w obecności cieczy jonowej uzyskano wysoką, jednorodną pianę (a). Natomiast zastosowanie CSBO uzyskanego w obecności [Bu₄P]Br jako katalizatora spowodowało zapadnięcie się piany po około 20 minutach spieniania w komorze grzewczej (b).



Rysunek 39. Piany NIPU otrzymane wobec CSBO syntezowanego w obecności [emim]Br (a) oraz [Bu4P]Br (b)

W trakcie kolejnych prób optymalizowano ilość środka spieniającego. Na rysunku 40 przedstawiono piany uzyskane wobec AZO/ZnO wprowadzanego do kompozycji w ilości 6,5 % (a), 10 % (c) i 13,5 % (c) w stosunku do masy CSBO. Piana otrzymana przy najmniejszej ilości poroforu charakteryzowała się najniższą wysokością i gęstością 440 kg/m^3 . Zastosowanie 10 % AZO/ZnO pozwoliło na uzyskanie wysokiej piany o gęstości 235 kg/m^3 , natomiast przy 13,5 % porofory piana wylała się z formy, ponadto zawierała duże, nierówne pory. Z uwagi na nieregularny kształt, nie było możliwe określenie gęstości powstałej piany.



Rysunek 40. Piany NIPU otrzymane wobec AZO/ZnO w ilości 6,5 % (a), 10 % (b) i 13,5 % (c)

4.1.1 Badania właściwości mechanicznych pian polihydroksyuretanowych

Do testów właściwości mechanicznych wytypowano piany na bazie CSBO otrzymanego z zastosowaniem [emim]Br jako katalizatora. Skład kompozycji był następujący:

składnik A:

- węglan cykliczny: - CSBO
- Tegostab B8406 - 1 % w/s do masy CSBO
- AZO/ZnO 75/25 m/m - 10 % w/s do masy CSBO

składnik B:

- dietylenotriamina - 20 % w/s do masy CSBO

Wymieszanie składników A i B - w temperaturze pokojowej,
spienianie i utwardzanie - 30 min. w temperaturze 120 °C,
wyrzewanie piany - 180 min. w temperaturze 60 °C.

Do badań za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 4466 przygotowywano próbki o wymiarach 50 x 50 x 25 mm, a oznaczenia wykonywano zgodnie z normą ASTM D3574-05. W badanych próbkach, przy 50 % odkształceniu oznaczano odkształcenie pod wpływem siły ściskającej (compression force deflection, CFD), parametr określający stopień ugięcia materiału spienionego pod wpływem zadanej siły oraz stratę energii histerezy (hysteresis loss), parametr odnoszący się do strat energii, które występują podczas cyklicznego ściskania i rozprężania pian. Parametr ten określa różnicę w energii pomiędzy obciążeniem a odciążeniem z powodu wewnętrznego tarcia i deformacji materiału.

Gdy materiał piankowy jest ściskany, część energii mechanicznej jest magazynowana w piance jako energia potencjalna sprężystości, podczas gdy pewna ilość energii zostaje utracona z powodu wewnętrznego tarcia w materiale. Przy rozprężaniu pianka nie odzyskuje w pełni całej zmagazynowanej energii, ponieważ część z niej została rozproszona, głównie w postaci ciepła w trakcie procesu obciążania. Ta strata energii histerezy jest obserwowana jako pętla histerezy na wykresie siła-ugięcie podczas cyklicznego obciążania.

Stratę energii histerezy oraz odzysk elastyczności obliczano następującym sposobem:

$$\text{Strata energii histerezy (\%)} = \frac{\text{energia ściskania} - \text{energia rozprężania}}{\text{energia ściskania}} \times 100\%$$

Odzysk sprężystości (%)

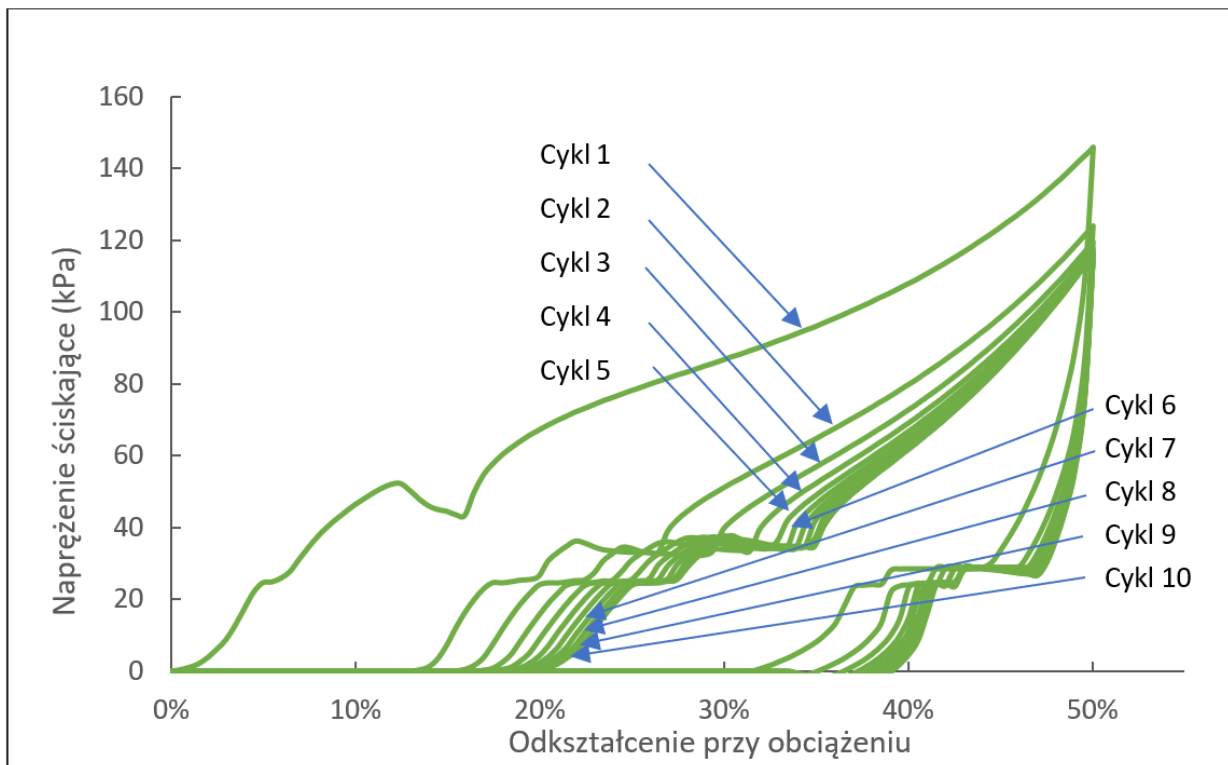
$$= \frac{\text{odkształcenie ściskające} - \text{odkształcenie resztkowe}}{\text{odkształcenie ściskające}} \times 100\%$$

Krzywe CFD badanych pian wyznaczano poprzez ściskanie próbki w dziesięciu cyklach przy szybkości ściskania wynoszącej 50 mm/min. Energia ściskania wyznaczona w pierwszym cyklu wyniosła 1338 mJ, energia rozprężania 198 mJ, a strata histerezy 85 %. W dziesiątym cyklu wartości te wyniosły odpowiednio 540 mJ, 102 mJ i 81,1 %. Odzysk sprężystości po pierwszym cyklu wyniósł 75,5 %, a po ostatnim 63,1 %. Największą utratę odzysku sprężystości zaobserwowano po pierwszym cyklu, w kolejnych cyklach strata ta była znacznie mniejsza.

Co ważne, po pewnym czasie pianki powracały do swojej początkowej wysokości. Wyniki przedstawiono w tabeli 29 i na rysunku 41.

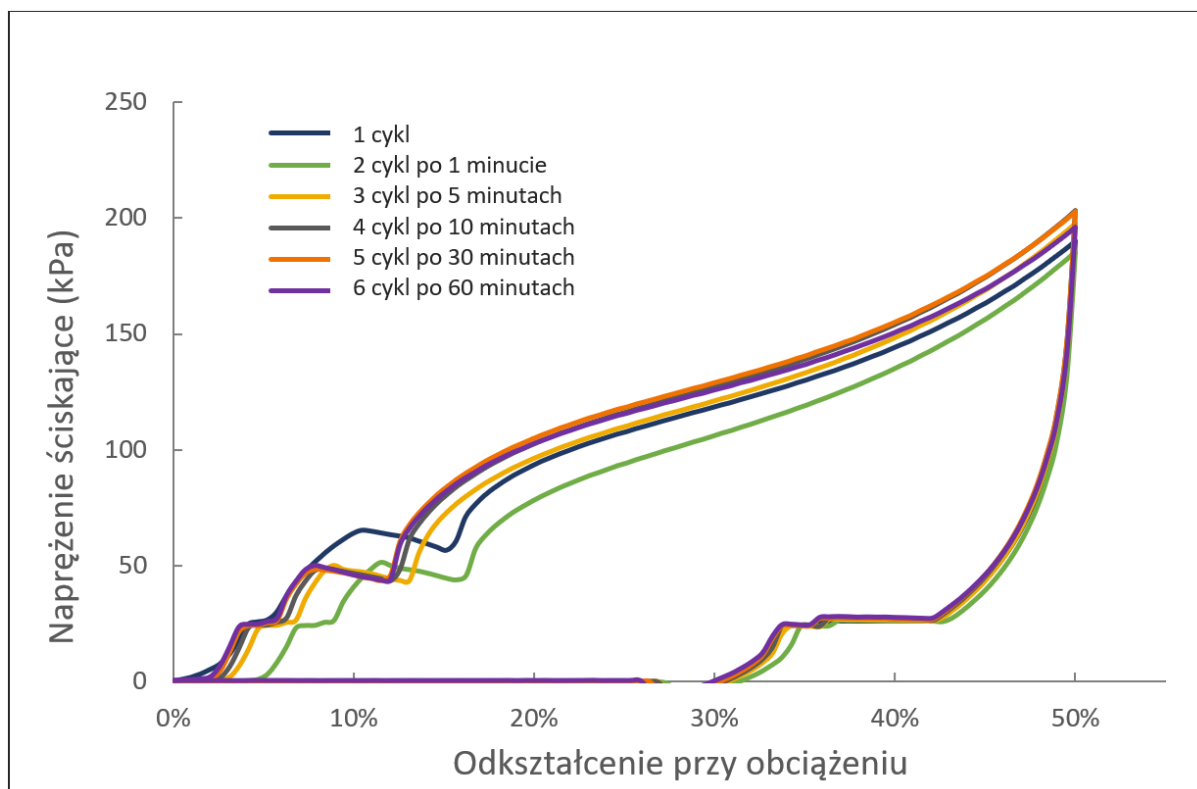
Tabela 29. Wartości CFD oraz odzysku sprężystości próbek pian NIPU ściskanych w 10 cyklach

Numer cyklu	CFD [kPa]	Odzysk sprężystości (%)
1	146	100.0
2	124	75.5
3	120	70.9
4	118	68.1
5	117	66.9
6	116	66.0
7	116	65.0
8	116	64.1
9	116	64.0
10	116	63.1



Rysunek 41. Krzywe ściskania piany NIPU

Kolejne badanie polegało na dwukrotnym początkowym ściśnięciu piany do 50% jej pierwotnej grubości z prędkością ściskania wynoszącą 50 mm/min i pozostawieniu na 6 minut w celu wyeliminowania wszelkich naprężeń resztkowych. Następnie wykonano rzeczywisty pomiar, ściskając i rozprężając piany, aby uzyskać warunki początkowe, po czym kolejno powtórzono to w pętlach po 1, 5, 10, 30 i 60 minutach z tą samą prędkością ściskania. Określone wartości naprężeń przy odkształceniu 50% wynosiły odpowiednio 190, 185, 197, 203, 202 i 195 kPa. Wynik badań przedstawiono na rysunku 42.



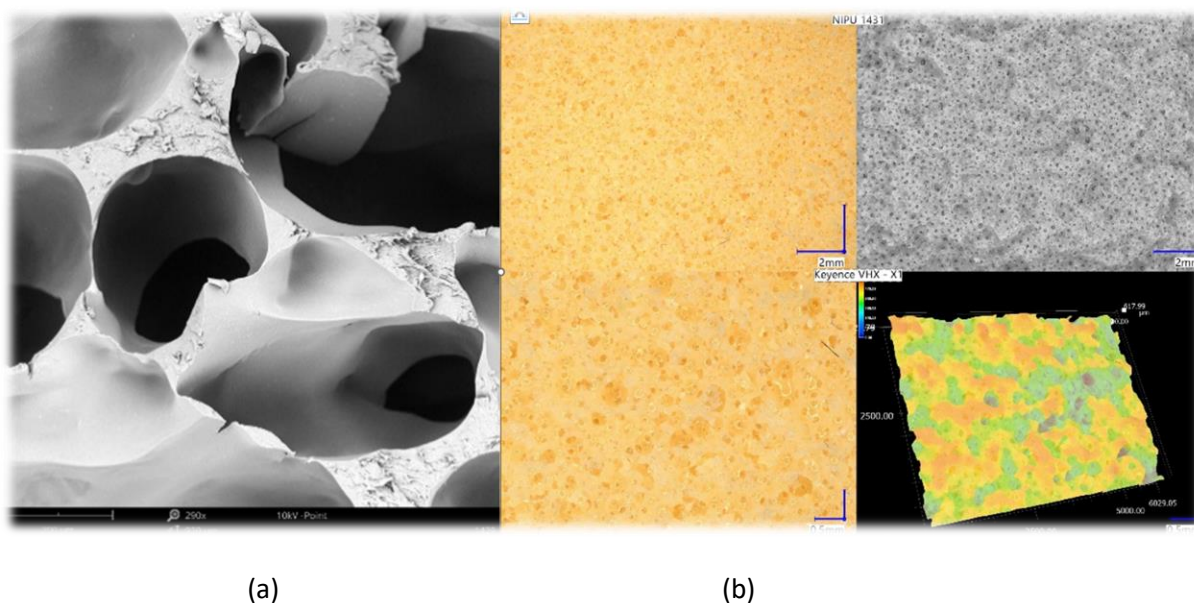
Rysunek 42. Krzywe ściskania pian NIPU w teście naprężeniowym w cyklach z przerwami

Testowana pianka wykazywała właściwości typowe zarówno dla pianek elastycznych, jak i sztywnych. W trakcie pierwszego cyklu naprężenie potrzebne do ściśnięcia pianki było znacznie wyższe niż w kolejnych cyklach, a powrót do pierwotnej wysokości trwał dłużej niż w przypadku standardowych pianek elastycznych. Nie zaobserwowano jednak kruszenia, a pianka pozostała całkowicie jednorodna.

4.1.2 Analiza morfologii pian

Na cechy fizyczne pianek wpływa nie tylko sztywność matrycy polimerowej, ale także struktura komórek pianki. Morfologię pianki IL-NIPU1 badano metodą SEM przy 250-krotnym powiększeniu.

Rysunek 43 (a) przedstawia głównie otwartokomórkową strukturę o wysokiej jednorodności. Komórki są cylindryczne, o typowej średnicy w zakresie 150-300 μm , i charakteryzują się bardzo gładkimi, jednolitymi ściankami. Nie zaobserwowano agregatów ani niejednorodności. Rysunek 43 (b) przedstawia powierzchnię pianki zobrazowaną przy użyciu mikroskopu cyfrowego Keyence VXH-X1.



Rysunek 43. Obraz SEM piany NIPU (a) oraz zdjęcia powierzchni wykonane za pomocą mikroskopu Keyence VHX-X1 (b)

4.1.3. Testy otrzymywana pian polihydroksyuretanowych w firmie Leda Polymer sp. z o.o.

Firma Leda Polymer sp. z o.o. z Łodzi, zajmująca się produkcją systemów pianowych dopasowywanych do indywidualnych potrzeb klientów, a której włoski oddział jest producentem fasad do budynków, wyraziła zainteresowanie opracowaniem nowych pian florystycznych jako substratów dla roślin [133]. Piany takie mają zastosowanie w ogrodach wertykalnych będących częścią wytwarzanych fasad. Warunkiem postawionym przez partnera przemysłowego było uzyskanie materiału o nasiąkliwości wody wynoszącej minimum 300 % w stosunku do masy piany i powolna utrata wilgotności, bez wyciekania wody po nasączeniu piany. Leda Polymer sp. z o.o. dysponuje profesjonalnym sprzętem do wytwarzania pian, między innymi maszyną spieniającą oraz komorą grzewczą o objętości 3 m³.

W badaniach użyto węgla cyklicznego otrzymanego w trakcie syntez opisanych w punkcie 7.4.2 z zastosowaniem [Bu₄P]Br jako katalizatora. Jako środek spieniający zastosowano mikrosfery Expancel 093DU120 i AZO/ZnO 75/25 w ilości odpowiednio 3 % i 3 % w stosunku do masy węgla, jako surfaktant Tegostab B8406 w ilości 1 % (składniki te stanowiły komponent A), a jako środek sieciujący dietylenotriaminę w ilości 20 % w stosunku do masy CSBO (komponent B). Okazało się, że piany otrzymane na bazie powyższej kompozycji charakteryzowały się niewystarczającą, wynoszącą około 150 % chłonnością wody. W prowadzonych w ramach innego projektu pracach nad otrzymywaniem pian florystycznych

na bazie żywic fenolowo-formaldehydowych skutecznym środkiem zwiększającym chłonność był laurylosiarczan sodu (Rosulfan S, SLS). Aby osiągnąć zakładany poziom, przeprowadzono próby laboratoryjne z zastosowaniem tego środka powierzchniowo-czynnego, jako ko-surfaktanta wraz z Tegostabem B8406, zmieniając jego ilość w zakresie od 0,5 do 3 % w stosunku do masy CSBO. W wyniku przeprowadzonych badań określono następujący skład kompozycji do badań w firmie Leda Polymers sp. z o.o.:

komponent A:

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| - węglan cykliczny: | - CSBO |
| - Tegostab B8406 | - 1 % w/s do masy CSBO |
| - Rosulfan S | - 1,5 % w/s do masy CSBO |
| - AZO/ZnO 75/25 m/m | - 3 % w/s do masy CSBO |
| - Expancel 093DU120 | - 3 % w/s do masy CSBO |

komponent B:

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| - dietylenotriamina | - 20 % w/s do masy CSBO |
|---------------------|-------------------------|

Stosunek masowy składnika A do składnika B - 100 : 18

Piany otrzymane w skali laboratoryjnej w powyższych warunkach charakteryzowały się jednorodną budową o równych porach oraz nasiąkliwością w zakresie 300-400 % masy suchej piany.



Rysunek 44. Maszyna spieniająca

Testy w warunkach przemysłowych zaplanowano z wykorzystaniem maszyny spieniającej S100 firmy SAIP (rysunek 44), dla której minimalny wsad komponentu A wynosił 20 kg. Wsad do syntez (komponent A) przygotowywano poprzez naważenie wszystkich składników do pojemnika i ich wymieszanie za pomocą mieszadła budowlanego do uzyskania pełnej jednorodności materiału (rysunek 45). Proporcje składników ustalano poprzez nastawy pomp dozujących maszyny spieniającej. Do spieniania użyto form metalowych o wymiarach 35x35x8 cm, zabezpieczonych środkiem antyadhezyjnym Silform.



Rysunek 45. przygotowywanie składnika A kompozycji pianowej

Formy do spieniania ustawiano na wadze technicznej, aby kontrolować ilość podawanego materiału, a jednorazowy wsad ustalono na 1200 g. Mieszanie składników kompozycji następowało w temperaturze pokojowej, po czym formę przenoszono do komory grzewczej, w której temperaturę spieniania ustawiono na 120 °C. Czas spieniania wynikał

z obserwacji powstawania piany, po zakończeniu jej wzrostu mieszaninę przenoszono do komory o temperaturze 60 °C w celu jej wygrzewania przez kolejne 180 minut.

Pierwsze przeprowadzone próby spieniania wykazały, że mieszadło statyczne maszyny spieniającej nie pozwala na prawidłowe wymieszanie dwóch składników kompozycji charakteryzujących się znaczną różnicą lepkości. Uzyskane piany charakteryzowały się dużą niejednorodnością oraz słabym stopniem spienienia (rysunek 46), dlatego podjęto decyzję o rezygnacji z użycia maszyny spieniającej i mieszaniu kolejnych prób za pomocą mieszadła budowlanego zamocowanego w wiertarce, zapewniającego uzyskanie oczekiwanej homogenicznej kompozycji.



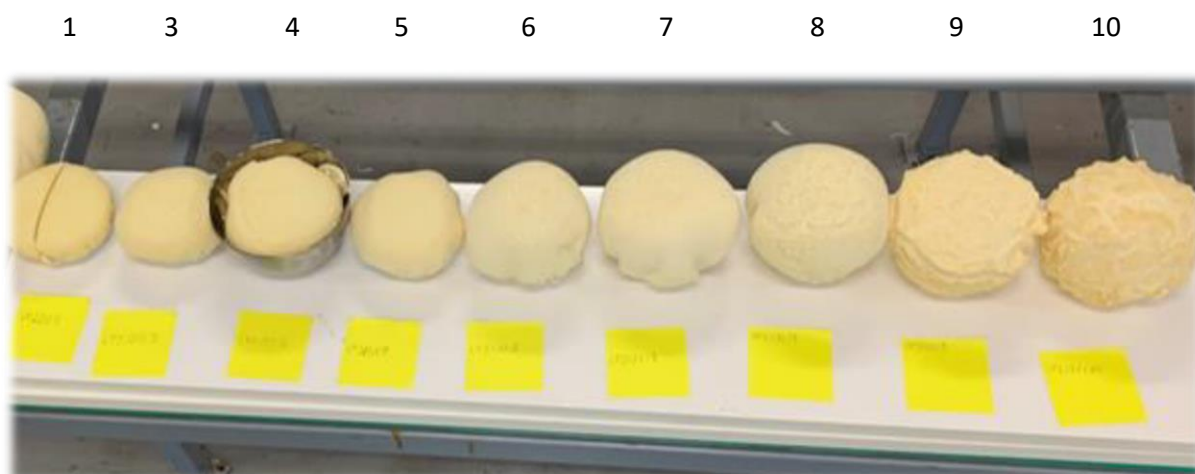
Rysunek 46. Piany NIPU otrzymane z zastosowaniem maszyny spieniającej SAIP S100

Tabela 30. Parametry prób otrzymywania pian NIPU

Próba	Komponent A [g]	Komponent B [g]	Temperatura spieniania [°C]	t1 [min]	t2 [min]
1	100	15	105	30	45
2	100	15	108	30	45
3	104	16	112	30	45
4	106	16	117	30	45
5	100	15	121	30	45
6	135	20	126	30	45
7	100	15	130	30	45
8	105	16	135	15	30
9	100	15	140	15	30
10	105	16	145	15	30

Z zastosowaniem przygotowanych komponentów przeprowadzono serię prób w mniejszej skali, mających na celu określenie optymalnych warunków temperaturowych spieniania. Wykonano 10 prób, zmieniając temperaturę spieniania w zakresie 105-145 °C (Tabela 30). Obserwowano czas początku wstawania piany (t_1) oraz czas końca jej wzrostu (t_2), a otrzymane próbki przedstawiono na rysunku 47. Spienianie prowadzono przez 60 minut, a następnie próbki przenoszono do drugiej komory o temperaturze 60 °C na kolejne 180 minut.

Wraz ze wzrostem temperatury otrzymywane piany charakteryzowały się większą wysokością, jednak piany otrzymane w 140 i 145 °C miały silnie spękane powierzchnie, co świadczyło o zbyt gwałtownym działaniu środków spieniających. Optymalną temperaturę, zapewniającą kompromis pomiędzy wysokością i jednolitością piany określono na 135 °C i w tych warunkach przeprowadzono próby w większej skali.



Rysunek 47. Piany NIPU otrzymane w różnych warunkach temperaturowych

W kolejnych próbach składnik A w ilości 1000 g i składnik B w ilości 150 g mieszano mechanicznie, wylewano do formy o wymiarach 35x35x8 cm i spieniano w temperaturze 135 °C. Początek wzrostu piany (t_1) następował nieco później, po około 40 minutach i trwał do około 65 minut (t_2), dlatego etap spieniania przedłużono do 90 minut. Po tym czasie formę przenoszono do komory o temperaturze 60 °C na kolejne 150 minut. Otrzymano piany o gęstości około 115 kg/m³, homogenicznej budowie i jednorodnych, drobnych porach (rysunek 48).



Rysunek 48. Piany NIPU otrzymane z zastosowaniem maszyny spieniającej

W kolejnym etapie badań przeprowadzono testy nasiąkliwości wodą uzyskanych pian. Z otrzymanych bloków o objętości ok. 11 dm³ wycinano próbki o masie około 50 g które nasączało poprzez zanurzenie w wodzie, a następnie próbki ważono po 24 godzinach i 1 tygodniu przechowywania próbki w temperaturze otoczenia (23 °C). Otrzymane próbki charakteryzowały się wysoką, wynoszącą średnio 440 % nasiąkliwością, a po nasączeniu nie następowało wyciekanie wody z piany. Poniżej podano średnie wyniki pomiarów masy nasączonych próbek osłoniętych od spodu i z boków folią aluminiową, pozostawionych na 7 dni w temperaturze pokojowej:

masa piany	- 50 g,
masa piany nasączonej wodą	- 223 g,
masa nasączonej piany po 24 godzinach	- 194 g,
masa nasączonej piany po 7 dniach	- 53 g.

Wykonano również trwającą 30 dni próbę w warunkach rzeczywistych z wykorzystaniem żywej rośliny. Piana NIPU zapewniała bardzo dobre trzymanie pnia, a wodę uzupełniano co 3 dni za pomocą strzykawki. Po zakończeniu testu nie zaobserwowano

praktycznie żadnej degradacji piany oprócz lekkiej zmiany jej barwy, a na roślinie nie zaobserwowano żadnych śladów przesuszenia (rysunek 49).



Rysunek 49. Piany NIPU otrzymane z zastosowaniem maszyny spieniającej

Przeprowadzone próby potwierdziły możliwość zastosowania pian polihydroksyuretanowych jako podłoży florystycznych dla ogrodów wertykalnych. Obecnie planowane są kolejne testy w firmie Leda Polymer sp. z o.o. z zastosowaniem węglanów cyklicznych otrzymanych z zastosowaniem cieczy jonowych. Ich użycie zapewnia znacznie krótsze czasy sieciowania polihydroksyuretanów, a tym samym stwarza możliwość wyeliminowania użycia mikrokapsuł Expancel, co w znaczny sposób wpłynie na obniżenie kosztu wytwarzania pian. Wysoki koszt stanowi bowiem jeden z istotniejszych czynników, które wpływają na trudności z wprowadzeniem ich na rynek.

Jednocześnie temat pian florystycznych NIPU stanowi również przedmiot aplikacji, wraz z firmą Leda Polymers sp. z o. o. w projektach międzynarodowych w ramach programu Horyzont Europa (HORIZON-CL4-2021-TWIN-TRANSITION-01-05, projekt CellBioReTec, HORIZON-CL4-2022-RESILIENCE-01-11, projekt ADHESION, HORIZON-MISS-2024-NEB-01-01, projekt BRICK). W załączeniu do niniejszej pracy przedstawiono list intencyjny od firmy Leda Polymers sp. z o. o. deklarujący chęć kontynuacji współpracy w obszarze pian polihydroksyuretanowych.

4.6. Kleje polihydroksyuretanowe

Łączenie elementów za pomocą klejów coraz częściej wypiera tradycyjne metody połączeń, takie jak skręcanie lub spawanie. Dzięki doborowi odpowiedniego rodzaju kleju istnieje możliwość dostosowania jego właściwości, takich jak m.in. siła wiązania, elastyczność, trwałość czy koszt do konkretnych zastosowań – od karteczek samoprzylepnych typu post-it, po tak wymagające aplikacje jak przemysł lotniczy czy kosmiczny. Jednym z typów klejów są kleje termotopliwe (hot-melt), stosowane szeroko do montażu zarówno w przemyśle, m.in. meblarskim, samochodowym, budowlanym i opakowaniowym, jak i w zastosowaniach domowych. Charakteryzują się one tym, że stała substancja klejowa staje się płynna pod wpływem krótkotrwałego ogrzania do podwyższonej temperatury (zwykle 120-170 °C), tworząc jednolitą ciekłą masę, możliwą do aplikacji w miejscu łączenia elementów. Bazą klejów typu hot-melt są zwykle kopolimery etylenu z octanem winylu (EVA), poliolefiny (PO) oraz poliuretany (PUR). Kleje poliuretanowe, niezależnie czy występujące jako jedno-, lub dwukomponentowe, czy termotopliwe, powstają w wyniku reakcji poliaddycji wielofunkcyjnych organicznych izocyjanianów ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe połączone z alifatycznymi atomami węgla (poliolami).

Kleje i uszczelniacze to substancje o bardzo szerokim spectrum zastosowania. Polski rynek, warty blisko 4 mld zł, jest podzielony na kilka głównych segmentów [134]:

- budownictwo oraz inżynieria lądowa i wodna – 30% całości branży,
- przemysł papierniczy – 20%,
- operacje montażowe – z dużym udziałem segmentu pian i silikonów - 18%,
- produkty konsumenckie – 12%,
- transport – 11%,
- drewno i stolarka – 8%,
- przemysł obuwniczy i skórzany – 2%.

Światowy rynek klejów, według agencji Market Research Future, w 2023 r. osiągnął wartość 63,02 mld dolarów, natomiast w 2034 roku przewidywany jest wzrost do 108,28 mld dolarów, z roczną stopą wzrostu szacowaną na 6,10 % [135]. Globalny rynek klejów tworzony jest głównie przez przedsiębiorców o zasięgu globalnym, wśród których wyróżnić można takie podmioty, jak Henkel, 3M; Dow Chemical; Huntsman; Wacker Chemie; Avery Dennison; Sika

AG; RPM International; Mapei; Bostik oraz Pidilite Industries. Silnie zauważalnym wśród tych firm trendem jest obecnie wprowadzanie wariantów produktowych bazujących na surowcach odnawialnych oraz bezrozpuszczalnikowych. Główny wolumen stanowią kleje na bazie wody, rozpuszczalników oraz kleje termotopliwe, a pod względem kryteriów produktowych są to głównie kleje poliuretanowe, akrylowe, na bazie poli(octanu winylu), poliestru, gumy, żywicy epoksydowej oraz kopolimeru etylenu i octanu (EVA).

Polihydroksyuretany, ze względu na budowę, w której w łańcuchu polimerowym występują grupy hydroksylowe, charakteryzują się znakomitą adhezją do różnych typów podłoży. W ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej sprawdzono możliwość zastosowania polihydroksyuretanów jako klejów termotopliwych poprzez zbadanie podstawowych własności mechanicznych uzyskanych spoin na różnych podłożach oraz ich porównanie z handlowym produktem na bazie EVA.

Do badań nad zastosowaniem polihydroksyuretanów jako klejów termotopliwych, bazując na wynikach syntez prowadzonych w pkt 3.4.3., wytypowano dwa rodzaje NIPU charakteryzujące się najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi:

- NIPU na bazie adduktu dimeru kwasów tłuszczowych z aromatyczną m-ksylilenodiaminą i węglanem cyklicznym na bazie epoksydowanego oleju sojowego,
- NIPU na bazie adduktu dimeru kwasów tłuszczowych z cykloalifatyczną aminą Jeffamine XTA-801 i węglanem cyklicznym na bazie epoksydowanego oleju sojowego,
- jako materiał porównawczy zastosowano handlowy klej na gorąco na bazie kopolimeru etylenu z octanem winylu (EVA) firmy Parkside.

Zastosowanie w opracowywaniu klejów komercyjnie dostępnych komponentów umożliwia uniknięcie konieczności syntezy nowych związków chemicznych, co znacznie upraszcza wprowadzenie na rynek finalnych produktów. Podejście takie eliminuje potrzebę poszukiwania producentów i dostawców poszczególnych składników kompozycji, wpływając na redukcję kosztów ich wytworzenia.

Syntezę adduktu dimeru kwasowego (Pripol 1013 LQ) ze związkami aminowymi (m-ksylilenodiaminą i Jeffamine XTA-801) prowadzono w kolbie okrągłodennej ogrzewanej

za pomocą kosza grzewczego, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termoparę i chłodnicę zapewniającą odbiór wody w trakcie reakcji zgodnie ze sposobem opisanym w pkt. 3.4.3.

Właściwości mechaniczne połączeń klejowych oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 4587 „Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu sklejeń na zakładkę o wysokiej wytrzymałości” za pomocą aparatu do badań mechanicznych Instron 4466. Próbki do badań właściwości mechanicznych przygotowywano zgodnie z powyższą normą. Badane tworzywa polihydroksyuretanowe nanoszono na płaskowniki wykonane z drewna, aluminium lub betonu o szerokości 20 mm, na zakładkę o długości 13 mm. Pole sklejaney powierzchni wynosiło w każdym przypadku 260 mm². Przed rozpoczęciem klejenia próbki każdorazowo odtłuszczano za pomocą acetonu, a dla każdego badanego materiału przygotowywano próbki w trzech powtórzeniach. Sklejanie wykonywano następującym sposobem: na jedną ze sklejaneych części nakładano stałą ilość badanego tworzywa polihydroksyuretanowego i umieszczano w suszarce nagrzanej do temperatury 120 °C. Po roztopieniu tworzywa próbkę wyjmowano z suszarki, przykładano drugą część i dociskano za pomocą obciążnika o masie 2 kg (Rysunek 50). Przed wykonaniem badań obcinano nadmiar kleju, a próbki kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.



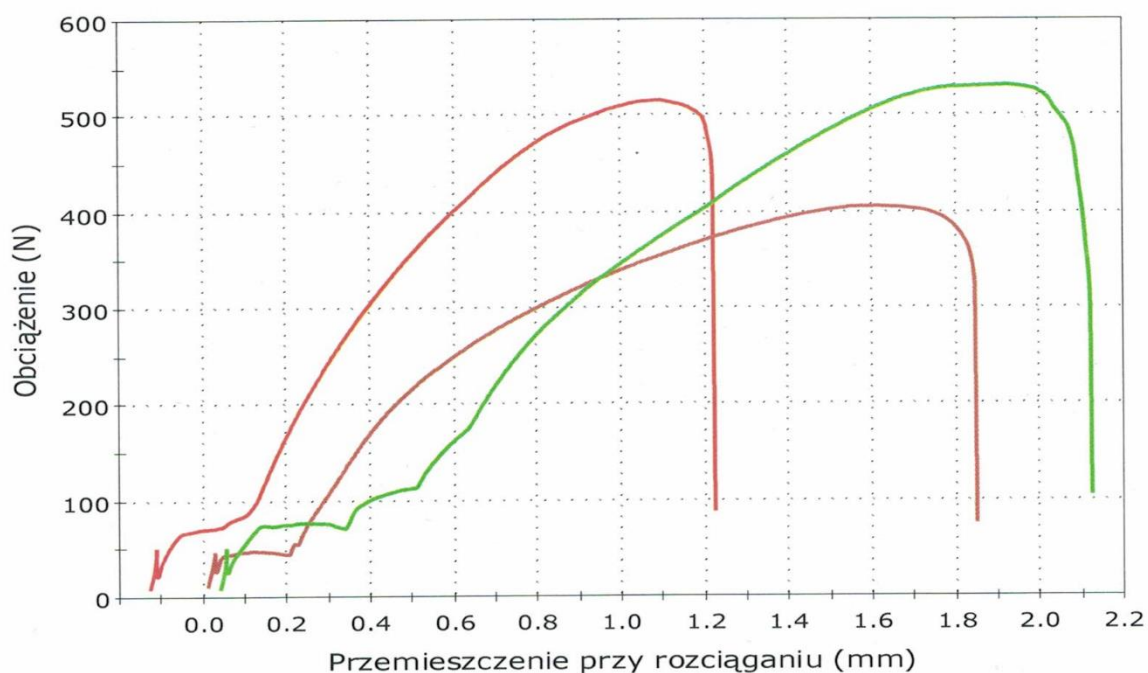
Rysunek 50. Próbki do badań mechanicznych przygotowane na kształtkach drewnianych

W przygotowanych próbkach oznaczano wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu sklejeń na zakładkę. Pierwszą serię oznaczeń przeprowadzono z zastosowaniem próbek

drewnianych. Próba porównawcza wykonana z zastosowaniem handlowego kleju EVA (próbka 3D) charakteryzowała się naprężeniem przy zerwaniu wynoszącym 61,1 % oraz wytrzymałością na rozciąganie równą 225 MPa. Próbka 2D sklejona NIPU na bazie m-XDA charakteryzowała się bardzo podobnymi właściwościami (odpowiednio 56,1 % i 228 Mpa), natomiast próbka 4D otrzymana z zastosowaniem adduktu Pripol/XTA-801 wykazała znacznie wyższe wartości naprężenia przy zerwaniu oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu (odpowiednio 151 i 61,1 % oraz 60 i 1,5 %). Wyniki analiz przeprowadzonych prób przedstawiono w tabeli 31, a na rysunku 51 przedstawiono przykładowy wykres zależności między obciążeniem a odpowiadającym mu przyrostem długości próbki.

Tabela 31. Porównanie właściwości spoin klejowych na kształtkach drewnianych

Oznaczenie próbki	Amina	Maksymalne obciążenie [N]	Wytrzymałość na rozciąganie [Mpa]	Naprężenie przy zerwaniu [%]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Granica plastyczności [Mpa]	Wydłużenie względne nominalne [%]
2D	m-XDA	456	228	56,1	26	14,7	9,9
4D	XTA-801	484	242	151	60	107	9,2
3D	EVA	451	225	61,1	15	51,8	4,9



Rysunek 51. Wykres zależności obciążenia od przemieszczenia przy rozciąganiu dla próbki 4D

W kolejnej serii badano spoiny przygotowane na kształtkach aluminiowych. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 32, próbka porównawcza sklejona za pomocą EVA charakteryzowała się znacznie wyższą wytrzymałością na rozciąganie (145 MPa) oraz granicą plastyczności (145,2 MPa) od pozostałych, natomiast próbka 4A otrzymana z zastosowaniem NIPU opartym na Jeffamine XTA-801 charakteryzowała się najwyższą wartością naprężenia przy zerwaniu (66,9 %) oraz największym wydłużeniem względnym przy zerwaniu (60 %). W porównaniu do kształtek drewnianych, praktycznie wszystkie parametry oznaczono na niższym poziomie.

Tabela 32. Porównanie właściwości spoin klejowych na kształtkach aluminiowych

Oznaczenie próbki	Amina	Maksymalne obciążenie [N]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Naprężenie przy zerwaniu [%]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie względne nominalne [%]
2A	m-XDA	148	74	42,1	0,7	44	9,4
4A	XTA-801	168	84	66,9	0,6	19,5	8,6
3A	EVA	290	145	43,8	1,5	45,2	8,5

Najwyższą wytrzymałością spoin klejowych na kształtkach betonowych charakteryzował się klej otrzymany na bazie oligoamidu Pripol 1013/Jeffamine XTA-801. O ile wyniki wytrzymałości na rozciąganie i granicy plastyczności oznaczono na podobnym poziomie jak w przypadku handlowego kleju na bazie EVA, o tyle wartości naprężenia przy zerwaniu i wydłużenia względnego przy zerwaniu były znacząco wyższe. Klej na bazie m-XDA charakteryzował się parametrami zbliżonymi do kleju opartego na EVA (Tabela 33).

Tabela 33. Porównanie właściwości spoin klejowych na kształtkach betonowych

Oznaczenie próbki	Amina	Maksymalne obciążenie [N]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Naprężenie przy zerwaniu [%]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie względne nominalne [%]
2B	m-XDA	213	85,4	21,2	0,63	85,4	3,7
4B	XTA-801	266	106	69,5	0,6	106,4	1,3
3B	EVA	244	97,4	7,04	1,3	97,4	2,3

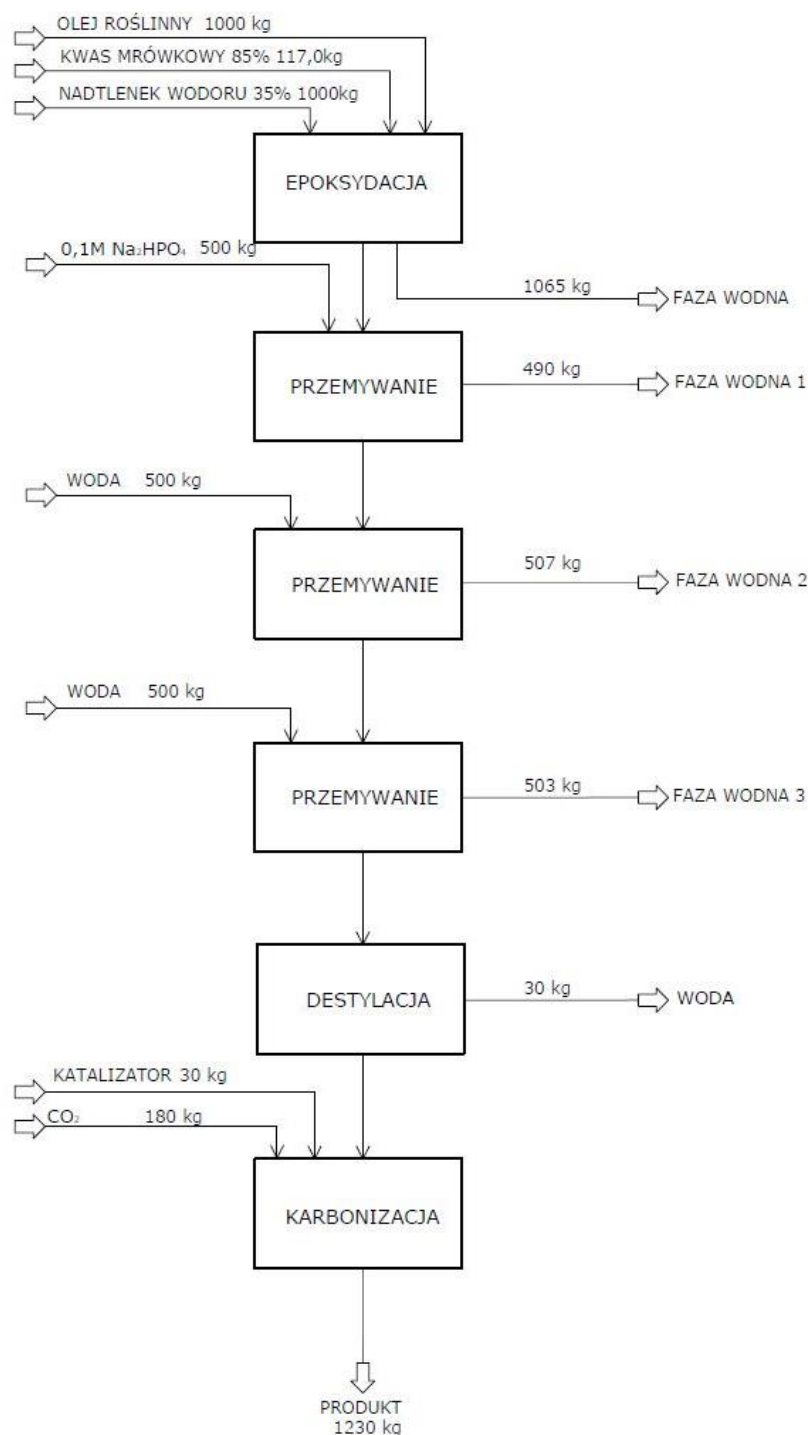
W oparciu o przedstawiony w niniejszej pracy materiał badawczy można potwierdzić możliwość zastosowania tworzyw polihydroksyuretanowych jako klejów termotopliwych. Wyniki badań mechanicznych potwierdziły, że połączenia klejowe otrzymane z ich zastosowaniem charakteryzowały się właściwościami mechanicznymi zbliżonymi do uzyskanych za pomocą handlowego kleju na bazie kopolimeru etylenu z octanem winylu (EVA). Co więcej, w przypadku spoin stosowanych na kształtkach drewnianych i betonowych, klej na bazie CSBO sieciowanego adduktem Pripol 1013/Jeffamine XTA-801 wykazywał znacznie lepsze właściwości mechaniczne. Najwyższą siłę sklejenia w przypadku wszystkich trzech badanych klejów zaobserwowano w próbkach drewnianych. Ponadto, zastąpienie surowców petrochemicznych związkami pochodzenia roślinnego umożliwiło uzyskanie produktów o wysokiej zawartości biowęgla, przekraczającej 80%. Dzięki temu kleje polihydroksyuretanowe stanowią bardziej ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych klejów.

Firma Octano sp. z o.o. sp. k. z Katowic, producent szerokiej gamy chemii przemysłowej, w tym klejów dla przemysłu drzewnego, wyraziła zainteresowanie wdrożeniem opracowywanych klejów termotopliwych. W odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie rynku, firma planuje rozszerzyć swoją ofertę o produkty oparte na surowcach odnawialnych. Octano dysponuje również zapleczem produkcyjnym, które umożliwia wytwarzanie wyrobów polihydroksyuretanowych. Obecnie trwają rozmowy i prace nad opracowaniem dedykowanych produktów klejowych do drewna. W załączeniu znajduje się list intencyjny wystawiony przez firmę Octano, potwierdzający gotowości do współpracy w tym zakresie.

5. Koncepcja instalacji wytwarzania poliuretanów nieizocyjanianowych

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano koncepcję wytwarzania tworzyw polihydroksyuretanowych na bazie węglanów cyklicznych i poliamin. W zależności od zastosowanego surowca, instalacja syntezy węglanów cyklicznych 100 obejmuje węzeł epoksydacji olejów roślinnych (jeżeli stosowany jest olej roślinny), z etapami syntezy, oczyszczania i wydzielania produktu oraz węzeł karbonizacji epoksydowanych olejów w reakcji z dwutlenkiem węgla. Otrzymany w reakcji węglan cykliczny może zostać skierowany do węzła syntezy pian polihydroksyuretanowych 200 lub do węzła syntezy klejów typu hot-melt 300.

5.1. Schemat ideowy procesu otrzymywania cyklicznych węglanów



Rysunek 52. Schemat blokowy procesu syntezy węglanów cyklicznych

Na rysunku 52 przedstawiono schemat blokowy procesu otrzymywania cyklicznych węglanów. Proces rozpoczyna się od załadowania surowców (epoksydowany olej roślinny) oraz odpowiednich katalizatorów (kwas mrówkowy, nadtlenek wodoru). W tym etapie następuje konwersja nienasyconych wiązań w oleju roślinnym do grup epoksydowych. Po zakończeniu epoksydacji, mieszanina jest kilkakrotnie przemywana wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz pozostałości z procesu reakcji. Następuje rozdzielanie faz – wodnej i organicznej. Faza wodna, zawierająca zbędne produkty uboczne, jest usuwana, natomiast faza organiczna, która zawiera przetworzony olej, poddawana jest dalszemu procesowaniu. Następuje destylacyjne usunięcie wody, a do surowego produktu – epoksydowanego oleju roślinnego dodawany jest kolejny katalizator oraz dozowany jest dwutlenek węgla (CO_2). Następuje proces karbonizacji, w którym CO_2 reaguje z epoksydowanymi grupami, prowadząc do powstania węglanów cyklicznych. Produkt kierowany jest do dalszego przetwarzania bez dodatkowego oczyszczania.

Dla przykładowego procesu sporządzono wstępny bilans masowy:

Wejście:

- olej roślinny – 1000 kg	}	3827 kg
- kwas mrówkowy – 117,0 kg		
- nadtlenek wodoru - 1000 kg		
- 0,1M Na_2HPO_4 – 500 kg		
- woda – 1000 kg		
- katalizator – 30 kg		
- CO_2 – 180 kg		

Wyjście:

- faza wodna – 2565 kg	}	3825 kg
- woda – 30 kg		
- surowy produkt – 1230 kg		

Poniżej przedstawiono szczegółowe opisy poszczególnych węzłów procesu otrzymywania cyklicznych węglanów na bazie olejów roślinnych.

5.2. Węzeł syntezy węglanów cyklicznych 100

Węzeł syntezy węglanów cyklicznych pozwala na ich otrzymywanie zarówno z olejów roślinnych wymagających epoksydacji (początek syntezy w R101), jak i z handlowych olejów

epoksydowanych (początek syntezy w R112)(rysunek 53). Parametry procesu syntezy węglanów cyklicznych określono na podstawie przeprowadzonych prób laboratoryjnych. Dla oleju z karczocha hiszpańskiego oraz oleju szafranowego wsad do reakcji epoksydacji przedstawia się następująco:

olej	- 1000 kg
85 % CH_2O_2	- 117 kg
30 % H_2O_2	- 1000 kg

Dla oleju lnianego namiar kwasu mrówkowego pozostaje taki sam, natomiast ilość nadtlenu wodoru wzrasta do 1200 kg.

Zgodnie z opracowaną koncepcją, do reaktora epoksydacji R101, pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym, wprowadzane są olej roślinny oraz kwas mrówkowy i przy intensywnym mieszaniu podgrzewane do temperatury 40 °C. Następnie w ciągu 60 minut dozowany jest 30 % roztwór wodny nadtlenu wodoru, temperatura jest podnoszona do 60 °C i reakcja jest kontynuowana przez kolejne 5 godzin. Po jej zakończeniu mieszanina jest wyłączana i mieszanina reakcyjna jest pozostawiana na 60 minut do rozdzielania. Po tym czasie dolna warstwa wodna jest oddzielana, a górna warstwa organiczna jest przepompowywana do mieszalnika M103, w którym prowadzony jest etap oczyszczania produktu. Do mieszaniny poreakcyjnej wprowadzane jest 500 l 0,1 M roztworu wodnego Na_2HPO_4 w celu jej neutralizacji i po mieszaniu i odstawaniu trwającym do 30 minut oddzielana jest dolna warstwa wodna. Operacja przemywania za pomocą wody w ilości 500 l jest następnie powtarzana kilkakrotnie, aż do uzyskania pH równego 6,0. W razie problemów z uzyskaniem wyraźnego rozdziału faz, do warstwy organicznej istnieje możliwość dodania cykloheksanu w ilości 250 l, w celu zwiększenia różnicy ich gęstości. Po uzyskaniu zakładanego pH warstwa organiczna jest kierowana do wyparki cienkowarstwowej W105, gdzie w temperaturze 85 °C, pod ciśnieniem wynoszącym 10 mbar wydzielany jest produkt końcowy. Destylat jest odbierany do zbiornika B109, z którego trafia do separatora F107, w którym następuje rozdział destylatu na warstwę organiczną (górną) i wodną (dolną), a obydwa strumienie zawracane są do etapu oczyszczania produktu.

Epoksydowany produkt w ilości około 1020 kg jest kierowany do reaktora karbonizacji R112. Jeżeli jako surowiec stosowany jest handlowy olej epoksydowany, jest on wprowadzany bezpośrednio do reaktora R112, z pominięciem węzła epoksydacji. Po załadowaniu zakładanego wsadu dozowany jest katalizator w ilości 30 kg i przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora jest podgrzewana do temperatury 140 °C. Jako katalizator, w zależności od przeznaczenia produktu może zostać zastosowany [Bu₄P]Br lub [bmim]Br. Po osiągnięciu zadanej temperatury, poprzez rurę węglaną rozpoczyna się dozowanie dwutlenku węgla, a ciśnienie jest ustalane na poziomie 15 bar. Reakcja jest prowadzona przez około 19 godzin, do uzyskania zawartości grup epoksydowych niższej niż 0,020 mol/100g. Po zakończeniu reakcji, tak otrzymany produkt jest kierowany wprost, bez żadnych operacji oczyszczania do węzłów 200 lub 300.

5.3. Węzeł syntezy pian polihydroksyuretanowych 200

Wytwarzanie pian polihydroksyuretanowych polega na sporządzeniu kompozycji, której głównym składnikiem jest węglan cykliczny wytworzony w reaktorze karbonizacji R112 (rysunek 54). Na podstawie przeprowadzonych prób laboratoryjnych określono następujące optymalne warunki procesu:

- węglan cykliczny otrzymany w obecności bromku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego jako katalizatora,
- surfaktant: Tegostab B8406 w ilości 1 % w stosunku do masy węglanu cyklicznego; jeżeli przeznaczeniem produktu jest piana florystyczna stosowany jest dodatkowy surfaktant Rosulfan S w ilości 1,5 %,
- środek spieniający: azodikarbonamid/ZnO w stosunku wagowym 75/25 % w ilości 10 % w stosunku do masy węglanu cyklicznego,
- środek sieciujący: dietylenotriamina w ilości 16 % w stosunku do masy węglanu cyklicznego.

Produkt węzła 100 jest kierowany okresowo do mieszalnika R201, do którego po załadowaniu zakładanego wsadu węglanu cyklicznego wprowadzany jest surfaktant oraz środek spieniający. Składniki są mieszane przez 15 minut w temperaturze 50 °C, a następnie wprowadzany jest aminowy środek sieciujący. Po 15 minutach mieszania kompozycja jest przepompowywana do grzanej formy X203, w której w temperaturze 120 °C następuje

spienienie oraz wstępne usieciowanie produktu. Po upływie 30 minut powstała piana jest przenoszona do komory grzewczej S204, w której w temperaturze 60 °C i w czasie 5 godzin następuje końcowe doreagowanie składników kompozycji pianowej.

5.4. Węzeł syntezy klejów polihydroksyuretanowych 300

Wytwarzanie klejów termotopliwych typu hot-melt obejmuje wytworzenie adduktu oligoamidowego na bazie dimeru kwasowego Pripol 1013 oraz poliamin: cykloalifatycznej XTA-801 firmy Huntsman lub aromatycznej m-ksylilenodiaminy, a następnie użycie powstałego produktu do usieciowania węglanu cyklicznego. Otrzymany termoplastyczny produkt polihydroksyuretanowy stanowi gotowe spoiwo mogące znaleźć zastosowanie jako klej typu hot-melt.

Na podstawie przeprowadzonych prób laboratoryjnych określono następujące warunki prowadzenia procesu wytwarzania tworzywa polihydroksyuretanowego:

- synteza adduktu oligoamidowego:

- stosunek molowy dimer kwasowy: poliamina - 1,05:1,00
- stosunek masowy surowców Pripol 1013:XTA-801 – 100:26
- stosunek masowy surowców Pripol 1013:m-XDA – 100:24,9
- temperatura reakcji: 160 °C
- czas reakcji: 6 godzin
- ciągły odbiór wody powstającej w reakcji

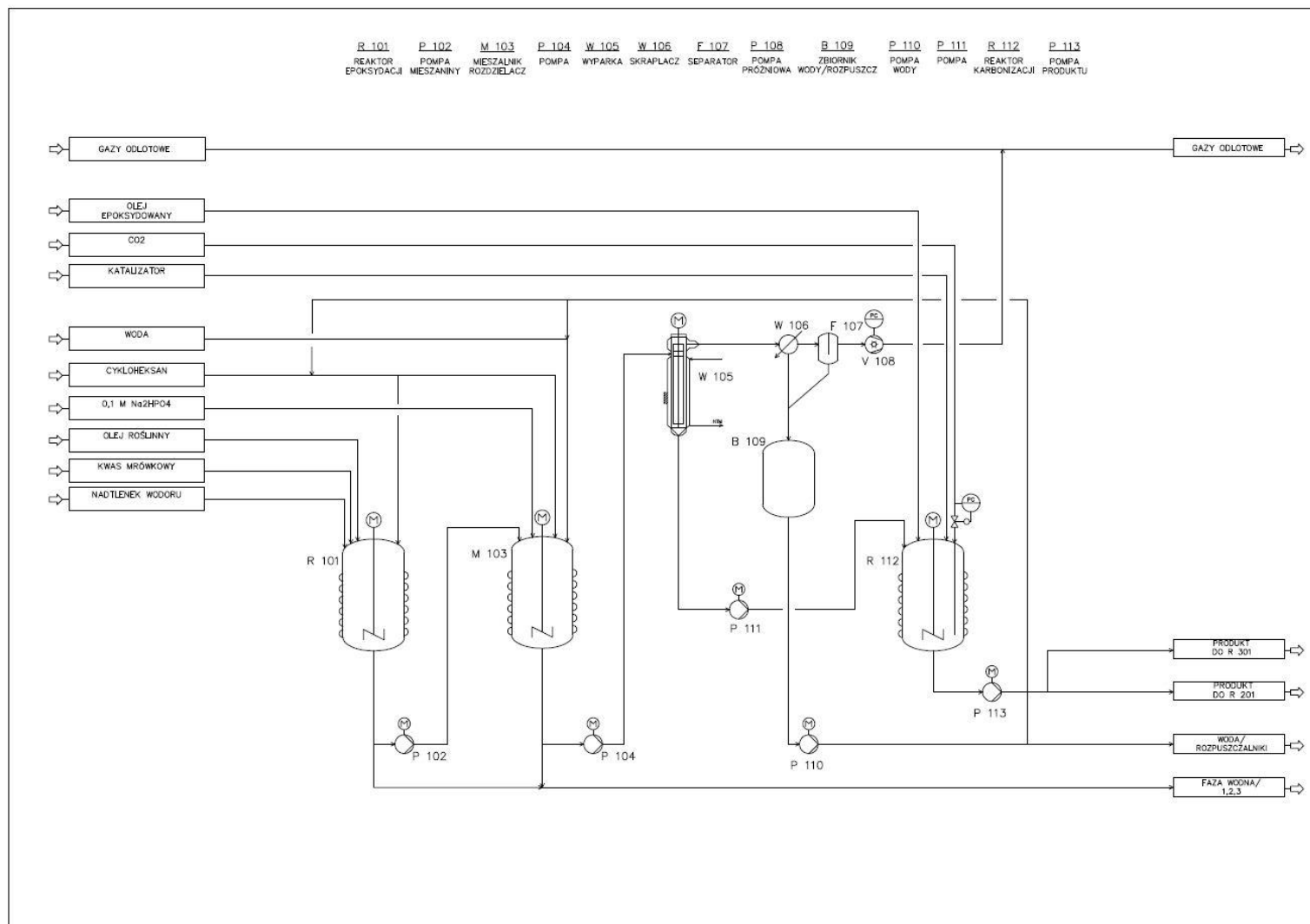
- synteza polihydroksyuretanu:

- stosunek masowy surowców addukt 1013/XTA-801:CSBO – 100:82
- stosunek masowy surowców addukt 1013/m-XDA – 100:82,5
- temperatura reakcji: 120 °C
- czas reakcji: 60 minut

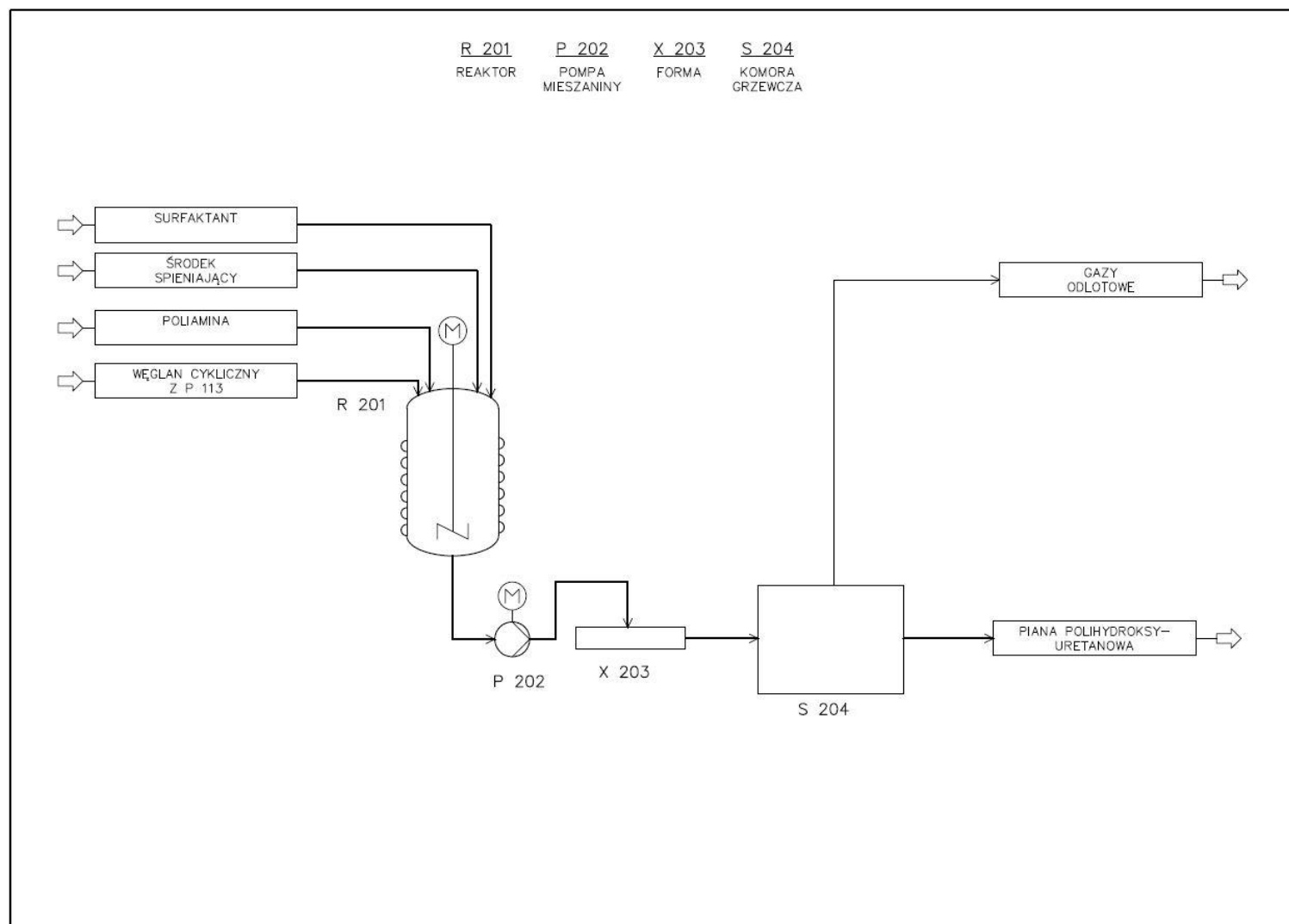
Na rysunku 55 przedstawiono schemat koncepcji instalacji wytwarzania klejów termotopliwych na bazie tworzywa polihydroksyuretanowego. Do reaktora R301 wprowadzana jest zakładana ilość dimeru kwasowego Pripol 1013 oraz poliaminy XTA-801 lub m-ksylilenodiaminy.

Przy ciągłym mieszaniu temperatura w reaktorze jest stopniowo podnoszona, by w ciągu około

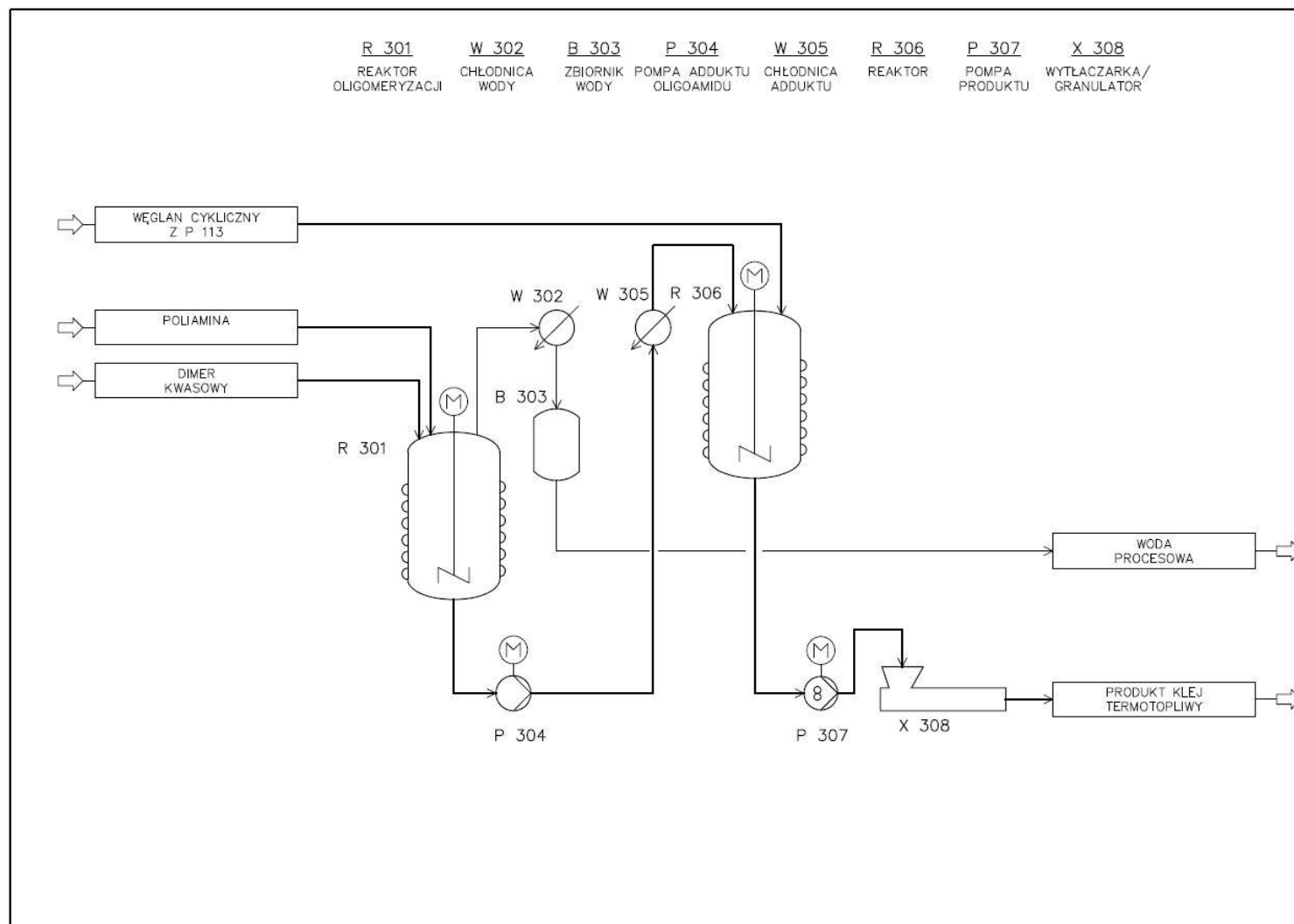
2 godzin osiągnąć 160 °C. Sumaryczny czas polikondensacji wynosi 6 godzin, a z mieszaniny w sposób ciągły odbierana jest woda powstającą w trakcie reakcji. Po zakończeniu reakcji powstały addukt oligoamidowy jest przepompowywany do reaktora syntezy polihydroksyuretanów R306. Po wprowadzeniu zakładanej ilości adduktu, do reaktora R306 wprowadzany jest węglan cykliczny z reaktora R112 i w temperaturze 120 °C składniki są mieszane do uzyskania termoplastycznego produktu polihydroksyuretanowego. Z uwagi na wysoką lepkość powstały produkt jest podawany poprzez zapewniającą ciągły przepływ pompę P306 na wycłaczarkę X307 zapewniającą wytworzenie końcowego produktu, kleju typu hot-melt.



Rysunek 53. Węzeł 100: Synteza węglanu cyklicznego



Rysunek 54. Węzeł 200: Synteza pian polihydroksyuretanowych



Rysunek 55. Węzeł 300: Synteza kleju typu hot-melt

5.5. Wycena kosztu wytworzenia NIPU

Na podstawie określonego w trakcie przeprowadzonych badań składu, obliczono przybliżony koszt tworzywa polihydroksyuretanowego, mogącego być bazą dla kompozycji NIPU. Ceny podstawowych surowców określono na podstawie ofert handlowych od polskich producentów i dystrybutorów, natomiast koszt katalizatora oraz amin przyjęto na podstawie średnich cen z portalu Alibaba.com. W obliczeniach jako węglan cykliczny przyjęto handlowy ESBO, co powinno pozwolić na obniżenie kosztów inwestycyjnych i ułatwić wprowadzenie produktu na rynek.

Ceny surowców za kg:

- epoksydowany olej sojowy (oferta firmy Brenntag dla ilości 1000 kg/rok) – 10,59 zł/kg
- CO₂ (oferta firmy Air Products) - 720 zł/tona
- [Bu₄P]Br (Alibaba.com, ceny ok. 10\$/kg, przyjęto 15\$) – 60 zł
- m-XDA (Alibaba.com, ceny 1-8\$/kg, przyjęto 6\$) – 23 zł
- DETA (Alibaba.com, ceny 5-10\$/kg, przyjęto 8\$) – 31 zł

Kalkulacja kosztu wytworzenia CSBO:

Wsad surowcowy:

epoksydowany olej sojowy – 100 kg

CO₂ – 18 kg

[Bu₄P]Br – 3 kg

Koszt surowców: 1251,96 zł

Koszt CSBO uwzględniający koszty robocizny i energii w wysokości 50% ceny surowców:
1877,9 zł

Koszt 1 kg CSBO: 15,65 zł

Koszt wytworzenia NIPU na bazie CSBO:

CSBO utwardzane m-XDA (799 g CSBO + 201 g m-XDA) - **17,12 zł/kg**

CSBO utwardzane DETA (833 g CSBO + 167 g DETA) - **18,21 zł/kg**

Porównanie kosztu NIPU i TPU:

Termoplastyczny poliuretan TPU (Alibaba.com, ceny 2-5 \$/kg, przyjęto 3\$) – 12 zł/kg

Koszt produkcji termoplastycznych polihydroksyuretanów (NIPU) jest wyższy o około 50% w porównaniu do konwencjonalnych termoplastycznych poliuretanów (TPU). Jednak NIPU wyróżniają się znaczną, wynoszącą około 80%, zawartością biowęgla, co jest istotnym atutem w kontekście rosnącej świadomości ekologicznej konsumentów. Coraz większe zapotrzebowanie na tworzywa produkowane z surowców odnawialnych pozwala usprawiedliwić wyższy koszt produkcji NIPU, szczególnie w branżach, gdzie zrównoważony rozwój i redukcja śladu węglowego mają kluczowe znaczenie.

Ponadto, tradycyjne TPU oparte na izocyjanianach i polioliach są produkowane na dużą skalę, co obniża ich koszt jednostkowy. Jednakże zwiększenie skali produkcji NIPU mogłoby stopniowo zmniejszyć różnicę kosztową pomiędzy tymi dwoma typami materiałów. W miarę rozwoju technologii i wzrostu produkcji na większą skalę, koszty produkcji NIPU mogą ulec dalszej optymalizacji, co uczyni je jeszcze bardziej konkurencyjnymi na rynku.

6. Podsumowanie i wnioski

W ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Poliuretany nieizocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych” **została opracowana efektywna metody syntezy polihydroksyuretanów (NIPU) na bazie epoksydowanych olejów roślinnych.** Ponadto **opracowany został skuteczny sposób pozyskiwania nowych typów produktów bazujących na uzyskanych polihydroksyuretanach,** do jakich należą piany i kleje NIPU. **Przygotowane zostały także założenia technologiczne dla procesu wytwarzania opracowanych produktów finalnych.**

Wyniki badań potwierdziły, że oleje roślinne, takie jak olej z karczocha hiszpańskiego, szafranowy i lniany, są wartościowymi surowcami do syntezy węglanów cyklicznych, które mogą być skutecznie wykorzystane w produkcji poliuretanów nieizocyjanianowych (NIPU). Zastosowanie tych ekologicznych surowców umożliwia zrównoważone podejście do produkcji materiałów polimerowych, co jest szczególnie istotne w obliczu globalnych trendów dążących do redukcji śladu węglowego oraz promowania produkcji zgodnej z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Dzięki wykorzystaniu olejów roślinnych, częściowo zastąpiono tradycyjne surowce ropopochodne oraz całkowicie wyeliminowano użycie toksycznych izocyjanianów z procesu syntezy poliuretanów. Takie podejście przyczynia się nie tylko do poprawy profilu ekologicznego produkcji, ale także do tworzenia bardziej przyjaznych środowisku materiałów.

W ramach prowadzonych badań opracowano skuteczną metodę epoksydacji wybranych olejów roślinnych, wykorzystując reakcję z kwasem mrówkowym i nadtlaniem wodoru. Przeprowadzono optymalizację warunków procesu, co pozwoliło na uzyskanie oleju o maksymalnej liczbie grup epoksydowych. Ustalono kluczowe parametry, takie jak czas reakcji, temperatura oraz stosunek reagentów, które zapewniły wysoką efektywność epoksydacji, przy jednoczesnym zachowaniu jakości i stabilności produktu końcowego.

Ważnym etapem badań było uzyskanie węglanów cyklicznych poprzez karbonizację epoksydowanych olejów z CO₂, a następnie ich sieciowanie za pomocą poliamin. Szczególne znaczenie miało zastosowanie poliamin alifatycznych i cykloalifatycznych z co najmniej

dwiema pierwszorzędowymi grupami aminowymi, które zapewniły pełne usieciowanie węglanów cyklicznych. Poliaminy z drugo- i trzeciorzędowymi grupami aminowymi oraz poliaminy aromatyczne wykazywały niższą reaktywność, co potwierdziło kluczowe znaczenie odpowiedniego doboru związków sieciujących dla osiągnięcia optymalnych właściwości mechanicznych i termicznych polimerów.

Badania nad modyfikacją NIPU za pomocą napełniaczy, takich jak nanoglinki, krzemionki oraz włókna naturalne, pokazały, że możliwe jest dalsze dostosowanie właściwości tych materiałów do specyficznych wymagań aplikacyjnych. Wprowadzenie tych dodatków znacząco poprawiło sztywność, wytrzymałość mechaniczną oraz stabilność termiczną, co otworzyło nowe możliwości zastosowań NIPU, np. w lekkich strukturach kompozytowych, izolacjach termicznych oraz elastycznych pianach.

Kolejne etapy badań skupiały się na opracowaniu produktów o wysokim potencjale komercyjnym, takich jak piany i kleje NIPU. Przeprowadzone testy przemysłowe u partnera przemysłowego, firmy Leda Polymers sp. z o.o., potwierdziły możliwość produkcji pian NIPU na skalę wielkolaboratoryjną, co otworzyło drogę do potencjalnego wdrożenia tych materiałów do masowej produkcji. Opracowane piany cechowały się stabilnymi właściwościami mechanicznymi dzięki optymalizacji procesu spieniania i sieciowania, a kleje typu hot-melt wykazywały dobrą trwałość, elastyczność oraz znakomite parametry adhezyjne, co czyni je konkurencyjną alternatywą dla tradycyjnych klejów opartych na izocyjanianach.

Wnioski

1. **Efektywna synteza NIPU na bazie olejów roślinnych:** Badania wykazały, że oleje roślinne, takie jak olej z karczocha hiszpańskiego, szafranowy czy lniany, mogą być skutecznie wykorzystywane jako surowce do syntezy węglanów cyklicznych, co otwiera nowe możliwości ich szerokiego zastosowania w przemyśle i pozwala ograniczyć użycie surowców ropopochodnych w tego typu tworzywach. Dzięki opracowanej metodzie możliwe jest ograniczenie użycia
2. **Znaczenie doboru poliamin:** Poliaminy alifatyczne i cykloalifatyczne z co najmniej dwiema pierwszorzędowymi grupami aminowymi okazały się kluczowe dla uzyskania

pełnego usieciowania węglanów cyklicznych, co przyczyniło się do stabilnych i wydajnych produktów NIPU.

3. **Wykorzystanie cieczy jonowych jako katalizatorów:** ciecze jonowe zastosowane w procesie epoksydacji umożliwiły szybkie przereagowanie grup epoksydowych do cyklicznych węglanów, osiągając porównywalne czasy konwersji w stosunku do tradycyjnych metod
4. **Badania doboru katalizatorów:** Związki z anionami bromkowymi wykazały najwyższą wydajność w konwersji grup epoksydowych do cyklicznych węglanów, co czyni je najbardziej efektywnymi katalizatorami w procesie syntezy NIPU.
5. **Badania sieciowania pian NIPU:** Otrzymane piany z węglanów cyklicznych charakteryzowały się szybszym czasem sieciowania, co umożliwiło zastosowanie azodikarbonamidu (AZO) jako czynnika spieniającego. AZO, będąc znacznie tańszą alternatywą dla mikrokapsuł, pozwala na istotne obniżenie kosztów produkcji pian, co stanowi znaczącą korzyść ekonomiczną.
6. **Badania parametrów klejów typu hot-melt:** Kleje typu hot-melt, opracowane na bazie NIPU, wykazały porównywalną wytrzymałość na próbkach drewnianych w zestawieniu z komercyjnie stosowanym kopolimerem EVA. Co istotne, opracowane kleje mogą być w pełni oparte na surowcach odnawialnych, co zwiększa ich potencjał jako ekologicznej alternatywy dla tradycyjnych klejów syntetycznych.
7. **Testy przemysłowe i wdrożenie:** Przeprowadzone testy nad pianami i klejami NIPU potwierdziły ich wysokie możliwości komercyjne, a ich wdrożenie na większą skalę może znacząco wzmocnić ofertę technologiczną Instytutu Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” oraz wpłynąć na rozwój innowacyjnych, ekologicznych produktów.

Pokazano, że opracowana metoda otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych na bazie epoksydowanych olejów roślinnych w reakcji cyklicznych węglanów z poliaminami jest skutecznym sposobem, aby wyeliminować toksyczne izocyjaniany z procesu otrzymywania tworzyw poliuretanowych.

Ostatecznie, prace przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej dowodzą, że rozwój ekologicznych, nieizocyjanianowych poliuretanów na bazie olejów roślinnych ma duży potencjał, zarówno pod względem technologicznym, jak i komercyjnym. Ich wdrożenie w przemyśle może przyczynić się do zrównoważonego rozwoju, jednocześnie oferując produkty o wysokiej wydajności i wszechstronnych zastosowaniach.

7. Część eksperymentalna

7.1 Metody analityczne

7.1.1 Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Analizę surowców i produktów przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FT-IR), w oparciu o normę PN-ISO 6286 „Spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa. Terminologia, informacje ogólne, aparatura” i procedurę badawczą BA-AG/PB-05 „Procedura ogólna badania próbek z zastosowaniem spektrometrii FT-IR” wykonywano przy pomocy spektrometru FT-IR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic firmy THERMO oraz spektrometru FTIR PU 9800 firmy Philips. Rejestrowano widma odbiciowe ATR dla próbek ciekłych bezpośrednio rozproszonych na kryształach z selenku cynku (ZnSe 60 stopni) w zakresie $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i 64 skanów oraz widma transmisyjne dla próbek stałych w postaci pastylki w KBr w zakresie $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i 16 skanów.

7.1.2 Chromatografia gazowa (GC)

Skład surowych olejów oraz olejów poddanych metanolizie badano metodą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) zgodnie z wewnętrzną procedurą ICSO BA-AA/SPO-1 „Analiza jakościowa i ilościowa substancji chemicznych metodą chromatografii gazowej”, załącznik 3: „Oznaczanie składu frakcyjnego estrów metylowych kwasów tłuszczowych” oraz załącznik 5: „Oznaczanie gliceryny, mono-, di- i triglicerydów oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych”. Identyfikację składników badanych próbek wykonano na podstawie czasów retencji odpowiednich materiałów odniesienia. Warunki analiz chromatograficznych zamieszczono w tabeli 34.

Zawartość niezwiązanych kwasów tłuszczowych oraz glicerydów w surowych olejach badano przy użyciu wysokotemperaturowej kolumny niepolarniej. Próbki przed analizą poddano silylacji za pomocą *N,O*-bis(trimetylosililo)acetamidu (BSA). Zawartość kwasów tłuszczowych oznaczono metodą wzorca wewnętrznego z użyciem kwasu dodekanowego. Zawartość glicerydów określono metodą normalizacji wewnętrznej z uwzględnieniem współczynników korekcyjnych. Roztwór wyjściowy próbki sporządzono poprzez odważenie

0,2 g próbki i odmierzenie 0,1 ml roztworu kwasu dodekanowego w toluenie o stężeniu 0,005g/ml oraz 0,4 ml toluenu. Następnie do 0,1 ml roztworu wyjściowego dodano 0,1ml BSA i ogrzano w 120 °C przez 30 min.

Skład frakcyjny estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w próbkach olejów poddanych metanolizie oraz skład frakcyjny kwasów tłuszczowych w surowych olejach określono przy użyciu kolumny polarnej. Oznaczenie ilościowe wykonano metodą uproszczonej normalizacji wewnętrznej. Skład frakcyjny FAME oznaczano poprzez rozcieńczenie 0,1 g próbki 1 ml *N,N*-dimetyloformamidu (DMF). Skład frakcyjny kwasów tłuszczowych badano po przeprowadzeniu ich w estry metylowe za pomocą mieszaniny *N,N*-dimetyloformamidu i dimetyloacetalu (DMF-DMA). Do 0,1 g próbki dodano 0,1 ml odczynnika metylującego i ogrzano w 120 °C przez 30 min.

Tabela 34. Warunki prowadzenia analiz olejów metodą GC/FID

Rodzaj oznaczeń	zawartość kwasów tłuszczowych, glicerydów			skład frakcyjny FAME, skład frakcyjny kwasów tłuszczowych		
Chromatograf	Agilent Technologies 6890N			PerkinElmer Clarus 500		
Kolumna chromatograficzna	niepolarna ZB-5 HT o długości 15 m			polarna ZB-WAX plus o długości 30 m		
Temperatura dozownika	380 °C			240 °C		
Temperatura detektora	400 °C			250 °C		
Program temperaturowy pieca	Narost (°C/min)	Temp. (°C)	Izoterma (min)	Narost (°C/min)	Temp. (°C)	Izoterma (min)
	15	60	2	20	100	-
Podział strumienia gazu nośnego i próbki w dozowniku (split)	100:1			70:1		
Ilość dozowanej próbki	0,4µl			0,4 µl		

7.1.3 Analiza termiczna (TG i DSC)

Do oceny właściwości termicznych polihydroksyuretanów wykorzystano termogravimetrię (TG) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Stabilność termiczną i termooksydacyjną utwardzonych tworzyw polihydroksyuretanowych analizowano przy użyciu termogravimetrii (TG). Do pomiarów TG wykorzystano termowagę TGA 2 firmy Mettler

Toledo, pracującą w systemie termooanalitycznym STAR^e (wersja 15.00). Próbki analityczne o masie ~10 mg ogrzewano w otwartym naczynku pomiarowym (Pt 70 μ l bez pokrywki) w dynamicznej atmosferze (100 ml·min⁻¹) azotu lub powietrza, w zakresie temperatur od 30 do 800°C z szybkością ogrzewania $\beta=10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Temperaturę zeszklenia utwardzonych tworzyw polihydroksyuretanowych wyznaczono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W pomiarach DSC stosowano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC 822 firmy Mettler Toledo, pracujący w systemie termooanalitycznym STAR^e (wersja 15.00). Pomiar DSC prowadzono dla ~10 mg próbki analitycznej w naczynku pomiarowym Al 40 μ l z perforowaną przykrywką (1 mm), w dynamicznej (50 ml·min⁻¹) atmosferze azotu według 3-segmentowego programu temperaturowego:

- 1 segment: -60...100°C, $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N₂
- 2 segment: 100...-60°C, $\beta = -10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N₂
- 3 segment: -60...100°C, $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N₂

Temperaturę zeszklenia, $T_g(h)$, przy szybkości chłodzenia stopu $\beta = -10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ określono na podstawie krzywej DSC rejestrowanej przy drugim ogrzewaniu (realizowanym bezpośrednio po chłodzeniu) stosując procedurę entalpową (Richardsona) [136].

7.1.4. Spektrometria masowa (MS)

Analizy spektrometrii mas o wysokiej rozdzielczości przeprowadzono z użyciem spektrometru masowego Waters Xevo G2 Q-TOF (Waters Corporation, Milford, USA) wyposażonego w źródło ESI pracujące w trybie jonów dodatnich. Dane pełnoskanowej MS zbierano w zakresie od 200 do 2000 Da w trybie jonów dodatnich z czasem skanowania 0,1 s. Dane zebrano w trybie centroid, a masę skorygowano podczas akwizycji, stosując roztwór leucyny enkefaliny jako zewnętrzne odniesienie (Lock-Spray TM; m/z 556,2771 Da ([M+H]⁺) w trybie dodatniej ESI).

7.1.5 Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma ¹H NMR badanych próbek wykonano przy użyciu aparatu NMR Varian, przy częstotliwości 400 MHz. Jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan. Przesunięcia chemiczne podano w ppm, a stałe sprzężenia w Hz. Próbki przygotowano poprzez rozpuszczenie badanego związku w odpowiednim deuterowanym rozpuszczalniku.

7.1.6 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię powierzchni próbek pian analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Phenom Pro Desktop wyposażonego w źródło elektronów o napięciu 10 kV (Thermo Fisher Scientific). Próbki pian zostały odpowiednio przygotowane, aby zapewnić ich przewodność elektryczną, co jest kluczowe do uzyskania wyraźnych i szczegółowych obrazów struktury powierzchni. Obserwacje SEM pozwalają na uzyskanie wysokorozdzielczych obrazów morfologii powierzchni, umożliwiając ocenę struktury komórek piany, ich wielkości, rozkładu i jednorodności.

7.1.7 Analizy miareczkowe

Oznaczenie liczby epoksydowej

Liczba epoksydowa (LEP) jest wskaźnikiem określającym ilość moli grup epoksydowych obecnych w 100 g badanej próbki, co pozwala na ocenę zawartości tych grup w badanym materiale.

LEP oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 3001:2002, stosując metodę miareczkową. W tej metodzie próbki rozpuszcza się w mieszaninie kwasu solnego (HCl) i 1,4-dioksanu, co umożliwia reakcję grup epoksydowych z kwasem. Następnie, w celu dokładnego określenia zawartości grup epoksydowych, przeprowadza się miareczkowanie roztworu za pomocą etanolowego roztworu wodorotlenku sodu (NaOH), używając czerwieni krezolowej jako wskaźnika pH. Zmiana barwy wskaźnika podczas miareczkowania sygnalizuje punkt końcowy reakcji, co pozwala na obliczenie LEP na podstawie zużytej objętości NaOH.

Oznaczenie liczby jodowej

Liczba jodowa (IJ) służy do określania zawartości kwasów nienasyconych, które wchodzi w skład danego tłuszczu. Jest to liczba gramów wolnego jodu I_2 związanych przez 100 g tłuszczu. Oznaczenia wykonywano metodą Kaufmana, polegającą na dodawaniu do badanej próbki nadmiaru roztworu bromu w metanolu nasyconym bromkiem sodu. Nadmiar bromu oznaczano poprzez wprowadzenie do mieszaniny jodku potasu w celu uwolnienia jodu, który to w następnej kolejności poddawano miareczkowaniu tiosiarczanem sodu.

Do oznaczenia LJ w produktach wyjściowych olejów pobrano 0,2-0,3 g próbki, w produktach po epoksydacji 0,2-0,7 g w zależności od stopnia przereagowania

Oznaczenie liczby hydroksylowej

Liczba hydroksylowa (LOH) jest to ilość miligramów wodorotlenku potasu równoważna ilości bezwodnika kwasu octowego wymaganego do acetylowania wolnych grup hydroksylowych zawartych w 1g badanej próbki.

Pomiarów dokonywano poprzez estryfikację grup hydroksylowych za pomocą bezwodnika kwasu octowego w roztworze pirydyny z dodatkiem kwasu nadchlorowego jako katalizatora. Acetylację prowadzono w 50 °C. Następnie nadmiar bezwodnika poddano hydrolizie wodą i zubożniono za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku potasu w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Oznaczenie liczby hydroksylowej wykonywano według wewnętrznej procedury badawczej BA-AD/SPO-19 „Oznaczenie liczby hydroksylowej”.

Do oznaczenia LOH w produktach wyjściowych pobrano ok. 3 g próbki, w produktach po epoksydacji 2-4 g w zależności od stopnia przereagowania.

Oznaczenie liczby kwasowej

Liczba kwasowa (LK, liczba Kottstorfera) jest miarą stopnia zhydrolizowania i określa zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w 1 g tłuszczu, wyrażoną liczbą mg wodorotlenku potasu, zużytego do ich zubożnienia. Liczbę kwasową substratów i produktów oznaczano metodą wolumetryczną według normy PN-ISO 660:2010 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce - Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości”. Oznaczenie polegało na rozpuszczeniu próbki w mieszaninie alkoholu etylowego z toluenem i miareczkowaniu za pomocą mianowanego etanolowego roztworu wodorotlenku potasu.

Do oznaczenia pobrano 2-10 g próbki w zależności od spodziewanej wartości.

Liczba zmydlania

Liczba zmydlania (LZ) wyraża zawartość wolnych kwasów tłuszczowych i kwasów związanych z tłuszczem wiązaniami estrowymi i definiuje się ją jako liczbę mg KOH potrzebną do zmydlenia zestryfikowanych i zubożnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu. Badane próbki zmydlano gotując pod chłodnicą zwrotną z etanolowym

roztworem wodorotlenku potasu, a następnie miareczkowano nadmiar wodorotlenku potasu mianowanym roztworem kwasu chlorowodorowego wobec fenoloftaleiny.

Do oznaczenia pobrano LZ pobrano 1,8-2,1 g próbki.

7.1.8 Analiza lepkości

Lepkość surowców i produktów oznaczano za pomocą wiskozymetru Brookfield LV-II w temperaturze 25 °C.

7.1.9 Oznaczanie czasu żelowania

Czas żelowania kompozycji polihydroksyuretanowych określano za pomocą urządzenia Coesfeld Geltest GT16, poprzez mieszanie badanego węglanu z poliaminą w temperaturze 100°C, zgodnie z normą PN-EN ISO 9396:2004.

7.1.10 Analizy mechaniczne

Badania mechaniczne otrzymanych próbek prowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 4466.

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu tworzyw polihydroksyuretanowych oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2020-01 - Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu próbek z tworzyw sztucznych.

Badania mechaniczne pian polihydroksyuretanowych przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D3574-05, która opisuje standardowe metody testowania elastycznych materiałów komórkowych, takich jak pianki poliuretanowe, w formie płyt, klejonych i formowanych. Testy obejmowały różnorodne procedury oceny właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, ściskanie, odkształcenie, sprężystość oraz odporność na trwałe zniekształcenia, co pozwoliło na kompleksową ocenę jakości i wydajności pianek. Twardość badanych próbek oznaczano za pomocą ręcznego testera twardości Shore Sauter TI-AC, wyposażonego w twardościomierz Sauter HBA 100-0 H A.

7.2 Odczynniki

Nazwa	Skrót	CAS	Masa molowa	Czystość	Producent
OLEJE					
epoksydowany olej sojowy	ESBO	8013-07-8	ok. 975	-	Krachn Chemie
olej z karczocha hiszpańskiego	CNO	93165-00-5	ok. 875	-	Novamont
olej szafranowy	SFO	8001-23-8	ok. 875	-	Novamont
olej lniany	LSO	8001-26-1	ok. 875	-	Ollen-POL
KATALIZATORY					
bromek tetrabutylfosfoniowy	[Bu ₄ P]Br	3115-68-2	339.33	98%	Sigma-Aldrich
bromek tetrabutylamoniowy	[Bu ₄ N]Br	1643-19-2	322.37	≥98%	Sigma-Aldrich
wodorosiarczan tetrabutylamoniowy	[Bu ₄ N]BS	32503-27-8	339.54	98%	Sigma-Aldrich
bromek cetylotrimetyloamoniowy	[CetMe ₃ N]Br	57-09-0	364.45	≥98%	Merck
bromek heksadecylotributylfosfoniowy	[HexDecBu ₃ P]Br	14937-45-2	507,65	97%	Merck
bromek tetraetyloamoniowy	[Et ₄ N]Br	71-91-0	210.16	99%	Sigma-Aldrich
chlerek benzylotrietyloamoniowy	[BenEt ₃ N]Cl	56-37-1	227.78	98%	Sigma-Aldrich
bromek benzylotrietyloamoniowy	[BenEt ₃ N]Br	5197-95-5	272.23	99%	Sigma-Aldrich
jodek benzylotrietyloamoniowy	[BenEt ₃ N]I	5400-94-2	319.23	98%	TCI Chemicals
bromek butylotrifenylofosfoniowy	[BuPh ₃ P]Br	1779-51-7	399.32	98%	TCI Chemicals
chlerek butylotrifenylofosfoniowy	[BuPh ₃ P]Cl	13371-17-0	354.8	≥96.5%	Merck
octan etylotrifenylofosfoniowy	[EtPh ₃ P]Ac	35835-94-0	350.4	-	SCBT
chlerek trimetyloamoniowy	[Me ₃ N]Cl	593-81-7	95.57	98%	Sigma-Aldrich
chlerek tetrametyloamoniowy	[Me ₄ N]Cl	75-57-0	109.6	98%	Sigma-Aldrich

wodorotlenek tetrametyloamoniowy	[Me ₄ N]OH	75-59-2	91.15		Sigma-Aldrich
fluorek boru	BF ₃	7637-07-2	67.81		Merck
2-etyloheksanian cyny (II)	Fascat 2003	301-10-0	405.12	95%	Sigma-Aldrich
tris-2-etyloheksanian butylocyny	Fascat 4102	23850-94-4	605.4	-	PMC Organometallics Inc.
tlenek dibutylocyny	Fascat 4203	818-08-6	248.9	98%	Sigma-Aldrich
chlerek litu	LiCl	7447-41-8	42.39	99%	Sigma-Aldrich
jodek potasu	KI	7681-11-0	166.0	99%	Sigma-Aldrich
wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]HSO ₄	262297-13-2	236.29	98%	IOLITEC
etylofosforan 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[emim]ESO ₄	342573-75-5	236.29	98%	IOLITEC
dibutylofosforan 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[emim]DBP	869858-84-4	320.36	>97%	IOLITEC
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]PF ₆	174501-64-5	284.18	98%	TCI Chemicals
dicyjanodiamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]N(CN) ₂	448245-52-1	205.26	>98%	IOLITEC
dimetylofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]DMP	891772-94-4	264.26	>98%	IOLITEC
octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]Ac	284049-75-8	198.26	>98%	IOLITEC
dihydrofosforan choliny	CDHP	83846-92-8	201.16	>98%	IOLITEC
octan choliny	CAC	14586-35-7	163.21	98%	IOLITEC
wodorosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[emim]HSO ₄	412009-61-1	208.24	98%	IOLITEC
bromek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[hmim]Br	85100-78-3	247.18	99%	IOLITEC
bromek cynku	ZnBr ₂	7699-45-8	225.20	99.999%	Sigma-Aldrich
bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]Br	85100-77-2	219.12	99%	IOLITEC
bromek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[emim]Br	65039-08-9	191.07	99%	IOLITEC
chlerek 1-etylo-3- metyloimidazoliowy	[emim]Cl	65039-09-0	146.62	>99%	IOLITEC
chlerek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[bmim]Cl	79917-90-1	174.67	99%	IOLITEC
chlerek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[hmim]Cl	171058-17-6	202.72	>98%	IOLITEC
chlerek 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[omim]Cl	64697-40-1	230.78	97%	Sigma-Aldrich

bromek tetraheksylofosfoniowy	THPBr	2751-90-8	451.55	99%	Thermo Scientific
1,4-diazabicyklo[2.2.2]octan (DABCO)	DABCO	280-57-9	112.17	≥98%	Thermo Scientific
(1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en) (DBN)	DBN	3001-72-7	124.18	98%	Sigma-Aldrich
2-(1-piperazylo)etyloamina		140-31-8	129.21	≥98%	Sigma-Aldrich
oktylocynomerkaptyd					
tiomocznik		62-56-6	76.1	99%	Sigma-Aldrich
tetrametyloguanidyna		80-70-6	115.17	≥98%	Sigma-Aldrich
chlorowodorek guanidyny		50-01-1	95.53	≥99%	Sigma-Aldrich
sykatywa magnezowa Duroct Mn10%		-	-	-	Dura Chemicals, Inc.
sykatywa cyrkonowa Duroct Zr18%		-	-	-	Dura Chemicals, Inc.
octan potasu		127-08-2	98.14	≥99%	VWR Chemicals
chlorek litu	LiCl	7447-41-8	42.39	≥98%	VWR Chemicals
jodek potasu	KI	7681-11-0	166.0	≥99%	Sigma-Aldrich
AMINY					
etano-1,2-diamina	EDA	107-15-3	60.1	≥99%	Thermo Scientific
butano-1,4-diamina,	BDA	110-60-1	88.15	≥98%	Sigma-Aldrich
heksano-1,6-diamina,	HDA	124-94-4	116.2	99,5%	Pol-Aura
N'-(2-aminoetylo)etano-1,2-diamina	DETA	111-40-0	103.2	≥98%	Sigma-Aldrich
N'-(3-aminopropilo)-1,3-propanodiamina		56-18-8	131.22	98%	Sigma-Aldrich
N'-[2-(2-aminoetyloamino)etylo]etano-1,2-diamina	TETA	112-24-3	146.2	97%	Sigma-Aldrich
3,6,9,12-tetraazatetradekano-1,14-diamina	PEHA	4067-16-7	232.37	miesz. izom.	Sigma-Aldrich
Jeffamine EDR-148	EDR-148	929-59-9	148.2	-	Sigma-Aldrich
N,N'-etylenodiyloaminy	ETDA	111-74-0	116.2	96%	Sigma-Aldrich
1-amino-2-(dietyloamino)etan		100-36-7	116.2	98%	Sigma-Aldrich

N,N-dimetylo-1,3-diaminopropan		109-55-7	102.2	99%	Sigma-Aldrich
N,N-dimetylodipropylenotriamina		10563-29-8	159.27	99%	Merck
3-(dietyloamino)propyloamina		104-78-9	130.23	99%	Merck
N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina		110-18-9	116.2	99%	Merck
1,2-diaminocykloheksan		694-83-7	114.2	99%	Merck
izoforonodiamina		2855-13-2	170.3	99%	Merck
1,4-bis-(aminometylo)-cykloheksan	XTA-801	2549-93-1	142.2	96%	Thermo Scientific
4,4'-metylenobis(cykloheksyloamina)		1761-71-3	210.4	≥98%	Thermo Scientific
o-fenylendiamina		95-54-5	108.14	98%	Sigma-Aldrich
p- fenylendiamina		106-50-3	108.14	98%	Sigma-Aldrich
m-ksylylenodiamina	m-XDA	1477-55-0	136.2	≥98.5%	Thermo Scientific
4,4'-diaminodifenylometan		101-77-9	254.4	98%	Merck
1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan	DABCO	280-57-9	112.17	98%	Merck
Priamine 1071			≈ 650		
SURFAKTANTY					
Tegostab B8406		-	-	-	Evonik
Tegostab B8433		-	-	-	Evonik
Tegostab B8871		-	-	-	Evonik
NIAX SR-321		-	-	-	Momentive
NIAX L-6164		-	-	-	Momentive
ORTEGOL 500		-	-	-	Evonik
POROFORY					
pentan		109-66-0	72.15	≥99.9%	Merck
eter izopropylowy		108-20-3	102.18	≥99%	VWR Chemicals

wodorowęglan sodu	NaHCO ₃	144-55-8	84.01	>99%	Avantor
azodikarbonamid	AZO	123-77-3	116.1	97%	Spectrum Chemical
tlenek cynku	ZnO	1314-13-2	81.39	≥98%	VWR Chemicals
NAPEŁNIACZE					
kreda OMYCARB 5VA (F1)	F1	-	-	-	C-L sp. z o.o. Polska
krzemionka Wacker HDK N20 (F2)	F2	-	-	-	C-L sp. z o.o. Polska
wolastonit Nyglos 8	F3	-	-	-	Imerys, Francja
haloizyt	F4	-	-	-	Intermark, Polska
talk Poltalc M30	F5	-	-	-	Certech, Polska
nanoglinka Nanofil 15	F6	-	-	-	Rockwood Clay Additives GmbH, Niemcy
mika 5 μm	F7	-	-	-	Continental Trade sp. z o.o., Polska
nanowłókna celulozowe NG01NC0201	CNF	-	-	-	Nanografi, Turcja
celuloza nanokrystaliczna NG01NC0101	CNC	-	-	-	Nanografi, Turcja
POZOSTAŁE					
dimer kwasowy Pripol 1013		61788-89-4	560,89		Croda
ditlenek węgla	CO ₂	124-38-9	44.01	99,5 %	Air Products
azot	N ₂	7727-37-9	28.02	99,5 %	
nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	7722-84-1	34.01	30%	VWR Chemicals
di-sodu wodorofosforan	Na ₂ HPO ₄	7558-79-4	141.96	98%	Pol-Aura
kwas mrówkowy	CH ₃ COOH	64-19-7	60.05	85%	POCH
cykloheksan		110-82-7	84.16	99.5%	Pol-Aura

napęlniacze mineralne (a); (F6) (); (F7) (); (), () (Nanografi, Turcja)

7.3 Aparatura badawcza

7.3.1. Epoksydacja olejów

Epoksydację olejów prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 2000ml, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzewczy, chłodnicę zwrotną, zawór spustowy oraz termoparę. Po wyłączeniu mieszadła reaktor ten spełniał również funkcję separatora. Wydzielanie produktu końcowego prowadzono za pomocą laboratoryjnej wyparki obrotowej umożliwiającej destylację pod obniżonym ciśnieniem.

7.3.2. Synteza węglanów cyklicznych

Syntezy węglanów cyklicznych w skali laboratoryjnej prowadzono w reaktorze ciśnieniowym American Engineers, wyposażonym w naczynie wykonane ze stopu Monel o pojemności 300 ml, pozwalającym na osiągnięcie maksymalnej temperatury 300°C i ciśnienia 180 bar, zaopatrzonym w manometr, mieszadło mechaniczne ze sprzęgłem magnetycznym (0-3000 obr/min), rurki wstępne pozwalające na dozowanie gazów i pobór próbek w trakcie procesu, a także elektryczny płaszcz grzewczy wraz z regulatorem temperatury. Dwutlenek węgla podawano z butli przez reduktor umożliwiający regulację ciśnienia, a przepływ gazu mierzono za pomocą licznika masowego (Rysunek 56).



Rysunek 56. Reaktor ciśnieniowy American Engineers z naczyniem reakcyjnym o pojemności 300 ml

Syntezę węglanów cyklicznych w skali wielkolaboratoryjnej prowadzono w reaktorze ciśnieniowym firmy Amar Equipments o pojemności nominalnej 15 litrów, pozwalającym na osiągnięcie maksymalnej temperatury 300 °C i ciśnienia 12 bar, wyposażonym w mieszadło mechaniczne o zakresie 0-2000 obr/min, automatyczny system regulacji temperatury (płaszcz grzewczy i węzownica umożliwiające szybkie schłodzenie mieszaniny reakcyjnej) oraz ciśnienia. Na wyposażenie reaktora składały się również rurki wgłębne pozwalające na dozowanie CO₂ i pobór próbek w trakcie procesu, a także dolny zawór spustowy (Rysunek 57).



Rysunek 57. Reaktor ciśnieniowy Amar Equipments z naczyniem reakcyjnym o pojemności 15 litrów

7.3.3. Badania właściwości mechanicznych

Próbki do badań właściwości mechanicznych otrzymywanych tworzyw polihydroksyuretanowych przygotowywano metodą prasowania za pomocą prasy Lab Tech (Rysunek 58a), zapewniającej możliwość zarówno grzania prasowanego materiału do temperatury 250 °C, jak i jego szybkiego schłodzenia po przeniesieniu ramki z prasowanym materiałem na półkę chłodzoną wodą. Badania właściwości mechanicznych prowadzono za pomocą maszyny testującej Instron 4466, z głowicą 10 kN wyposażoną w szczęki pneumatyczne do testowania kształtek próbek tworzyw (wiosełka) oraz płyty ściskające do badań pianek NIPU (Rysunek 58b).



(a)

(b)

Rysunek 58. Prasa LabTech do przygotowywania próbek do badań mechanicznych (a) oraz maszyna testująca Instron 4466 (b)

7.4 Sposób wykonywania doświadczeń (procedury preparatywne)

7.4.1. Epoksydacja olejów

Do reaktora wprowadzano olej z karczocha hiszpańskiego, szafranowy lub lniany w ilości 1000 g oraz 118 g 85 % wodnego roztworu kwasu mrówkowego. Mieszaninę intensywnie mieszano i podgrzewano do temperatury 40 °C, a następnie wkraplano 1000 g nadtlenu wodoru (30% roztwór wodny) w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu dodawania nadtlenu temperaturę podnoszono do 60 °C i kontynuowano reakcję przez kolejne 5 godzin. Mieszaninę reakcyjną do analiz pobierano co godzinę. Warstwę wodną oddzielano, a fazę organiczną płukano kolejno 0,1 M Na_2HPO_4 w ilości 250 g i destylowaną wodą w ilości odpowiadającej objętości próbki aż do uzyskania pH równego 6,0. Jeżeli występowały problemy z rozdzieleniem faz, do mieszaniny poreakcyjnej dodawano cykloheksan w ilości połowy masy oleju wprowadzanego do wsadu w celu zwiększenia różnicy gęstości. Oczyszczone próbki i produkt wydzielano za pomocą obrotowej wyparki próżniowej w temperaturze 85 °C pod ciśnieniem obniżonym do 10 mbar.

Ilości surowców dla poszczególnych olejów podano w tabeli 35.

Tabela 35. Ilości surowców w syntezie epoksydowanych olejów roślinnych

Rodzaj oleju	Olej [g]	85 % CH ₂ O ₂ [g]	30% H ₂ O ₂ [g]
CNO	500	58,8	500
SFO	500	58,8	500
LSO	500	58,8	600

Po zakończeniu dodawania nadtlenu wodoru temperaturę podnoszono do 60 °C i kontynuowano reakcję przez kolejne 5 godzin, pobierając próbki mieszaniny reakcyjnej co godzinę. Po zakończeniu reakcji mieszadło zatrzymywano, pozostawiając mieszaninę reakcyjną na 60 minut do rozdziału faz. Po oddzieleniu warstwy wodnej, fazę organiczną przemywano za pomocą 250 g 0,1 M roztworu Na₂HPO₄ i oddzielano fazę wodną. Warstwę organiczną przemywano jeszcze dwukrotnie wodą destylowaną w ilości 250 g, do osiągnięcia pH 6,0. Jeżeli nie następował wyraźny rozdział warstwy wodnej od organicznej, do mieszaniny poreakcyjnej dodawano cykloheksan w ilości połowy masy oleju do wsadu w celu zwiększenia różnicy gęstości faz. Z oczyszczonych próbek oraz produktów końcowych usuwano pozostałości wody i rozpuszczalników metodą destylacji przy użyciu obrotowej wyparki próżniowej. Proces prowadzono w temperaturze 85 °C i przy obniżonym ciśnieniu do 10 mbar, co pozwalało na skuteczne usunięcie niepożądanych substancji lotnych.

7.4.2. Otrzymywanie węglanów cyklicznych

Węglany cykliczne otrzymywano w reakcji epoksydowanych olejów z karczocha hiszpańskiego, oleju szafranowego bądź oleju lnianego z dwutlenkiem węgla, w obecności wytypowanego katalizatora według następującej procedury:

Olej, zwykle w ilości 200 g oraz katalizator w ilości podanej w opisach prób wprowadzano do reaktora ciśnieniowego wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 300 ml, wyposażonego w płaszcz grzewczy, rurkę wgłębną pozwalającą na dozowanie gazu, rurkę do poboru próbek, mieszadło mechaniczne i termometr. Po osiągnięciu zakładanej temperatury 140 °C rozpoczynano dozowanie CO₂, ustalając za pomocą reduktora ciśnienie na poziomie 15 bar i uzupełniając go w trakcie procesu w miarę przereagowywania (wykonywano również próby w temperaturze 120°C i 160 °C oraz ciśnieniu 3 i 30 bar). Reakcję prowadzono do prawie całkowitej konwersji grup epoksydowych do cyklicznych grup węglanowych

(osiągnięcia liczby epoksydowej w produkcie poniżej 0,030 mol/100 g), a próbki pobierano odpowiednio po upływie 4, 5, 12, 19 i 26 godzin mieszania. Czas reakcji mierzono od momentu osiągnięcia zakładanej temperatury i ciśnienia reakcji, co zwykle zajmowało ok. 30 minut. Syntezy w skali wielkolaboratoryjnej w reaktorze ciśnieniowym firmy Amar Equipments o pojemności nominalnej 15 litrów prowadzono stosując tą samą procedurę, ale przy ciśnieniu ograniczonym do 10 bar.

7.4.3. Otrzymywanie tworzyw polihydroksyuretanowych

Utwardzanie za pomocą związków poliaminowych:

Zakładaną ilość węglanu cyklicznego umieszczano w czteroszylnej kolbie, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termoparę oraz kapilarę do wprowadzania azotu. Następnie ogrzewano ją do 60 °C w celu obniżenia lepkości materiału. Po osiągnięciu wymaganej temperatury, dodawano obliczoną ilość aminy, określaną na podstawie równoważnika AHEW (Active Hydrogen Equivalent Weight), który odpowiada masie utwardzacza zawierającego jeden równoważnik reaktywnych atomów wodoru, zdolnych do reakcji z jednym równoważnikiem grupy węglanowej. Całość mieszano przez 10 minut, a następnie wylewano do formy PTFE. Produkt umieszczano w komorze grzewczej w temperaturze 100°C na 6 godzin w celu zakończenia procesu utwardzania.

Utwardzanie za pomocą adduktów oligoamidowych:

Syntezę adduktów oligoamidowych prowadzono w kolbie czteroszylnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, kapilarę do wprowadzania azotu oraz termoparę. We wszystkich próbach wsad do syntezy był obliczany na 100 g dimeru kwasowego Pripol 1013, zawierającego 0,349 mola grup karboksylowych. Związki aminowe wprowadzano w niewielkim nadmiarze, wynoszącym 1,05 mola pierwszorzędowych grup aminowych (czyli 0,366 mola) w stosunku do grup karboksylowych dimeru kwasowego. W przypadku CSBO, o średniej masie cząsteczkowej około 1000 Da i średniej funkcyjności wynoszącej 3,7, równoważnik masy cyklicznych grup węglanowych wynosił 370 g. W syntezie stosowano 0,366 mola węglanu na 0,366 mola powstającego oligoamidu (po uwzględnieniu masy wody powstałej w reakcji). Dokładne ilości surowców użytych w poszczególnych syntezach zostały przedstawione w tabeli 36.

Syntezy prowadzono według następującej procedury: do kolby reakcyjnej wprowadzano odmierzone ilości związku poliaminowego oraz dimeru kwasowego Pripol 1013, a następnie mieszano w atmosferze azotu przez 6 godzin, bez katalizatora. W trakcie reakcji, w miarę usuwania wody, temperaturę stopniowo podnoszono do 170°C, co zastępowało zwykle po około 2 godzinach mieszania. Po uzyskaniu pożądanej temperatury, zmniejszono ją do 120°C, po czym dodawano zakładaną ilość CSBO. Proces kontynuowano przez kolejne 60 minut, po czym produkt wylewano na formę PTFE i pozostawiano do wystygnięcia.

Tabela 36. Ilości surowców stosowanych w syntezie oligoamidów

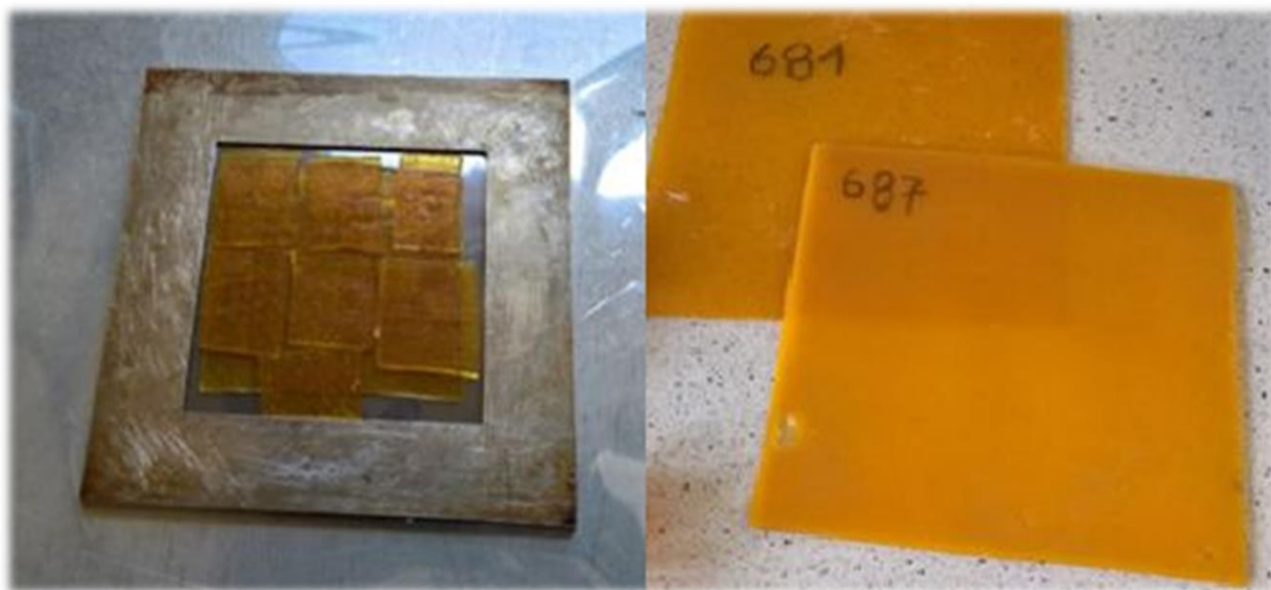
Addukt	Pripol 1013 [g]	Amina [g]	CSBO [g]
CSBO/Pripol 1013/EDA	100	11,0	94,3
CSBO/Pripol 1013/DETA	100	18,9	87,6
CSBO/Pripol 1013/HDA	100	21,3	86
CSBO/Pripol 1013/m-XDA	100	24,9	83,2
CSBO/Pripol 1013/XTA-801	100	26,0	82,5

7.4.4. Przygotowanie próbek do badań mechanicznych

W celu określenia właściwości mechanicznych produktów, kształtki do badań wycinano z arkuszy NIPU przygotowanych metodą prasowania za pomocą grzanej prasy Lab Tech według następującej procedury: 30 g próbki usieciowanego NIPU, pociętego na małe kawałki, umieszczano w metalowej ramce o wymiarach wewnętrznych: 100×100×2 mm umieszczonej pomiędzy dwiema metalowymi płytami z przekładkami z folii PTFE (Rysunek 59) i formowano w temperaturze 110°C w czterech etapach prasowania według następującego programu:

- 1 - wstępne podgrzewanie bez ciśnienia w celu zmiękczenia materiału przez 7 minut,
- 2 - prasowanie pod ciśnieniem 40 bar przez 5 minut,
- 3 - prasowanie pod ciśnieniem 160 bar przez 4 minuty
- 4 - chłodzenie próbki przez 3 min.

Kształtki do badań wycinano z otrzymanych arkuszy za pomocą pracy ręcznej wyposażonej w stempel o kształcie wiósełka o wymiarach zgodnych z normą.



Rysunek 59. Przygotowanie próbek do badań mechanicznych

7.4.5. Przygotowanie próbek kompozytów

Do kolby czteroszyjnej, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termoparę oraz kapilarę do nadmuchu azotu, wprowadzano CSBO w ilości 100 g i ogrzewano w atmosferze azotu do 80 °C w celu obniżenia lepkości. Następnie stopniowo wprowadzano jeden z wytypowanych napełniaczy mineralnych (kreda OMYCARB 5VA (F1), krzemionka Wacker HDK N20 (F2), wolastonit Nyglos 8 (F3), halozyt (F4), talk Poltalc M30 (F5), nanoglinka Nanofil 15 (F6) lub mika 5 μm (F7)) w ilości 5 g. W przypadku kredy OMYCARB 5VA przeprowadzono również próbę z zastosowaniem 10 g tego napełniacza. Mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze 100°C przez 30 minut, aby uzyskać jednorodną dyspersję napełniacza w CSBO.

Następnie dodawano dietylenotriaminę jako utwardzacz w ilości 20 g, kompozycję mieszano przez kolejne 10 minut, wylewano do formy PTFE a następnie wygrzewano w komorze grzewczej w temperaturze 100 °C przez 6 godzin.

Dla nanonapełniaczy (nanowłókna celulozowe NG01NC0201 (CNF) oraz celuloza nanokrystaliczna NG01NC0101 (CNC)) procedura przygotowania kompozytów przebiegała podobnie, z tym że w prowadzonych próbach do CSBO w ilości 100 g wprowadzano po 0,5,

1 lub 3 g każdego z badanych nanonapełniaczy i mieszano w temperaturze 100 °C przez 1 godzinę.

7.4.6. Przygotowanie pian NIPU

Piany NIPU w warunkach laboratoryjnych syntetyzowano zgodnie z następującą procedurą:

Do fiolki szklanej wprowadzano CSBO w ilości 10 g, surfaktant w ilości 1 % w stosunku do masy węglanu, środek spieniający w ilości od 5 do 20 % oraz opcjonalnie chlorowodorek guanidyny jako katalizator w ilości 5 %. Całość mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego z prędkością 2000 obr/min przez 2 minuty w temperaturze pokojowej (komponent A). Następnie dodawano dietylenotriaminę w ilości 2 g jako środek sieciujący (komponent B), mieszano przez kolejne 3 minuty przy 2000 obr/min do uzyskania jednorodnej mieszaniny i fiolkę wstawiano do komory grzewczej. Spienianie następowało w temperaturze 120 °C przez 30 minut, a następnie próbki wygrzewano przez dodatkowe 180 minut w temperaturze 60 °C.

Próbki do badań mechanicznych wykonywano analogicznym sposobem, z tym że CSBO stosowano w ilości 30 g na próbkę, przy zachowaniu tych samych proporcji pozostałych składników. Kompozycję pianową mieszano w naczyniu wykonanym z polietylenu a następnie wylewano do form silikonowych o wymiarach 5 x 5 x 5 cm. Formę umieszczono w komorze grzewczej, gdzie spienianie i utwardzanie odbywało się przy takim samym programie czasowo-temperaturowym.

8. Wykaz dorobku naukowego

Publikacje , których zakres tematyczny dotyczy tematyki niniejszej pracy doktorskiej:

1. **Kiełkiewicz Damian**, Chrobok Anna, Siewniak Agnieszka: Reprocessable non-isocyanate polyurethane vitrimers. *Open Journal of Chemistry* 2023, 9 (1), 016-020 (DOI: 10.17352/ojc.000032)
2. **Kiełkiewicz Damian**, Chrobok Anna: Zastosowanie napełniaczy mineralnych i nanonapełniaczy do poprawy właściwości mechanicznych polihydroksyuretanów. *Przem. Chem.* 2024, tom 103, nr 9, s. 994-999 (DOI: 10.15199/62.2024.9.8)
3. **Kiełkiewicz Damian**, Chrobok Anna, Siewniak Agnieszka, Gaida Rafał, Greif Małgorzata: Ionic Liquid Catalysis in Cyclic Carbamate Synthesis for the Development of Soybean Oil-Based Non-Isocyanate Polyurethane Foams. *Molecules* 2024, 29, 3908 (DOI: 10.3390/molecules29163908)

Pozostałe publikacje:

1. Iwański Lech, **Kiełkiewicz Damian**, Zarębska Magdalena: Z badań nad syntezą małowcząsteczkowych żywic epoksydowych. *Przem. Chem.* 2013 tom 92 nr 10 s. 1808-1812
2. Iwański Lech, **Kiełkiewicz Damian**: Badania reakcji addycji epichlorohydryny do bisfenolu A wobec katalizatorów przeniesienia fazowego. *Przem. Chem.* 2016 tom 95 nr 2 s. 203-206
3. Dzieniszewska Agnieszka, Nowicki Janusz, Rzepa Grzegorz, Kyzioł-Komosińska Joanna, Semeniuk Izabela, **Kiełkiewicz Damian**, Czupioł Justyna: Adsorptive removal of fluoride using ionic liquid-functionalized chitosan – Equilibrium and mechanism studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 2022, tom 209, part A (DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.179)

Patenty:

Zgłoszenia patentowe, których tematyka jest związana z tematyką niniejszej pracy doktorskiej:

1. Zgłoszenie patentowe P.447467 z dnia 04.01.2024 „Sposób wytwarzania nieizocyjanianowej piany polihydroksyuretanowej”
2. Zgłoszenie patentowe P. z dnia „Sposób wytwarzania tworzyw polihydroksyuretanowych o obniżonej palności”

Pozostałe zgłoszenia patentowe:

1. Patent. POLSKA. nr 198659 data udzielenia 28.12.2007.
„Sposób wytwarzania średnicząsteczkowych żywic epoksydowych”
2. Patent. Polska. nr 198669 data udzielenia 28.12.2007.
„Sposób wytwarzania płynnych żywic epoksydowych”
3. Patent. Polska. nr 209314 data udzielenia 24.03.2011.
„Sposób odzysku epichlorohydryny i rozpuszczalników z gazów odlotowych”
4. Patent. Polska. nr 210268 data udzielenia 22.06.2011.
„Sposób odzysku nieprezreagowanego o-krezolu z masy pokondensacyjnej zawierającej kwas metylofenoksyoctowy”.
5. Patent. Polska. nr 211144 data udzielenia 24.09.2011.
„Sposób wytwarzania glicyldowego eteru trimetylopropanu”
6. Patent. POLSKA. nr 211744 data udzielenia 28.12.2011.
„Sposób wytwarzania mieszaniny 1, 3 - i 2, 3 dichloropropanoli”
7. Patent. Polska. nr 211745 data udzielenia 28.12.2011.
„Urządzenie do wytwarzania mieszaniny 1, 3-2, 3 dichloropropanoli”
8. Patent. Polska. nr 211897 data udzielenia 28.12.2011.
„Sposób wytwarzania mieszaniny 1, 3- i 2, 3- dichloropropanoli”
9. Patent. Polska. nr 212373 data udzielenia 28.12.2011.
„Sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych żywic epoksydowych”
10. Patent. Polska. nr 212376 data udzielenia 28.12.2011.
„Sposób wytwarzania średnicząsteczkowych żywic epoksydowych”
11. Patent. Polska. nr 211848 data udzielenia 25.01.2012.
„Sposób wytwarzania kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego”
12. Patent. Polska. nr 211849 data udzielenia 25.01.2012.
„Sposób wytwarzania soli sodowej kwasu 2-metylofenoksyoctowego”
13. Patent. Polska. nr 211850 data udzielenia 25.01.2012.
„Sposób zamknięcia obiegu podchlorynu sodowego w produkcji kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego”
14. Patent. Polska. nr 211851 data udzielenia 25.01.2012.
„Kompleksowy sposób wytwarzania kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego”
15. Patent. Polska. nr 212803 data udzielenia 20.06.2012.
„Sposób wytwarzania żywic epoksydowych”
16. Patent. Polska. nr 215813 data udzielenia 21.03.2013.
„Sposób wydzielenia dichloropropanoli z masy po reakcji chlorowodorowania gliceryny”
17. Patent. Polska. nr 215730 data udzielenia 26.06.2013.
„Sposób wytwarzania dichloropropanoli z gliceryny”
18. Patent. Polska. nr 216845 data udzielenia 18.10.2013.
„Sposób wytwarzania epichlorohydryny”
19. Patent. Polska. nr 217010 data udzielenia 26.11.2013.
„Sposób wytwarzania płynnych żywic epoksydowych”
20. Patent. Polska. nr 218497 data udzielenia 16.05.2014.
„Sposób wytwarzania średnio i wysokocząsteczkowych żywic epoksydowych”

21. Patent. Polska. nr 222754 data udzielenia 20.11.2015.
"Sposób otrzymywania ciekłych żywic epoksydowych"
22. Patent. Polska. nr 225455 data udzielenia 07.11.2016.
"Sposób otrzymywania glicydylowych eterów monohydroksylowych fenoli"
23. Patent. Polska. nr 228277 data udzielenia 09.10.2017.
"Sposób chlorowania soli sodowej kwasu 2-metylofenoksyoctowego do soli sodowej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego"
24. Patent. Polska. nr 231788
„Sposób otrzymywania ciekłych żywic epoksydowych”
25. Patent. Polska. nr 231787 data udzielenia 03.12.2018
„Sposób wytwarzania średnicząsteczkowych żywic epoksydowych
26. Patent. Polska. nr 236972 data udzielenia 08.03.2021
„Sposób wytwarzania eteru diglicydylowego 1,4-butandiolu
27. Patent. Polska. nr 236973 data udzielenia 08.03.2021
„Sposób wytwarzania eteru diglicydylowego 1,4-butandiolu
28. Patent. Polska. nr 244413B1, data udzielenia 22.01.2024 „Sposób otrzymywania eteryfikowanej żywicy rezolowej”

Referaty konferencyjne, komunikaty ustne, postery:

1. Spadło Marian, Iwański Lech, **Kiełkiewicz Damian**: Postęp w dziedzinie syntezy i przetwórstwa żywic epoksydowych. I Targi Wiedzy Technologicznej, Opole 01.12.2005
2. Iwański Lech, **Kiełkiewicz Damian**, Zarebska Magdalena: Z badań nad syntezą małowcząsteczkowych żywic epoksydowych. IX Targi Wiedzy Technologicznej, Opole 24-25.10.2013 (**poster**)
3. Zarebska Magdalena, Mościpan Małgorzata, Kulesza Renata, **Kiełkiewicz Damian**: Oznaczanie estrów diglicydylowych bisfenolu A (BADGE) w małowcząsteczkowych żywicach epoksydowych za pomocą HPLC z detekcją UV. IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej "Chemia analityczna to ciągłe wyzwania", Poznań 06-10.07.2015 (**poster**)
4. Dzieniszewska Agnieszka, Nowicki Janusz, Rzepa G., Czupioł J., Kyzioł-Komosińska J., Semeniuk Izabela, **Kiełkiewicz Damian**: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan modified with imidazolium ionic liquid as an effective adsorbent. 23st Conference of Polish Chitin Society, "New aspects on chemistry and application of chitin and its derivatives", Poznań 20-22.09.2022 (**poster**)
5. Nowicki Janusz, Dzieniszewska Agnieszka, Rzepa G., Czupioł J., Kyzioł-Komosińska J., Semeniuk Izabela, **Kiełkiewicz Damian**: Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using chitosan modified with imidazolium ionic liquid as an effective adsorbent. AGChem: The 3rd Advances in Green Chemistry Conference, Poznań 26-30.09.2022 (**poster**)
6. **Kiełkiewicz Damian**, Iwański Lech, Chrobok Anna: Poliuretany nieizocyjanianowe na bazie epoksydowanych olejów roślinnych. Konferencja "Tradycyjnie Innowacyjni", Kędzierzyn-Koźle 01.12.2022 (**poster**)
7. Furgoł Simona, Biernat Natalia, **Kiełkiewicz Damian**, Dolata Janina Anna: Witrimery epoksydowe z kowalencyjnymi wiązaniami adaptacyjnymi jako osnowa kompozytów/Epozy vitrimers with covalent adaptive networks as a matrix for

- composites. XXV Sympozjum "KOMPOZYTY – Teoria i praktyka", Brenna 31.05-02.06.2023 **(poster)**
8. **Kiełkiewicz Damian**, Semeniuk Izabela, Furgoł Simona, Chrobok Anna, Siewniak Agnieszka: Non-isocyanate polyurethanes (NIPU) based on plant oils. 2nd Conference on Green Chemistry and Sustainable Coatings, Piza 28-30.06.2023 **(referat)**
 9. **Kiełkiewicz Damian**, Biernat Natalia, Furgoł Simona, Sabura Ewa, Gębura Katarzyna: CAN-containing epoxy vitrimers –thermoset polymers with inherent recyclability. 2nd Conference on Green Chemistry and Sustainable Coatings, Piza 28-30.06.2023 **(poster)**
 10. Dzieniszewska Agnieszka, Nowicki Janusz, Rzepa Grzegorz, Kyzioł-Komosińska Joanna, Czipioł Justyna, Semeniuk Izabela, **Kiełkiewicz Damian**: Modyfikowany chitozan jako skuteczny bioadsorbent do usuwania anionów z wód. VI Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska, Kazimierz Dolny 10-13.09.2023 **(poster)**
 11. Furgoł Simona, **Kiełkiewicz Damian**, Biernat Natalia, Krasuska Agata, Sabura Ewa, Gębura Katarzyna: Kompozyty o osnowie wityrimerów epoksydowych, modyfikowane cieczami jonowymi. XXVI Sympozjum "Kompozyty - Teoria i praktyka", Brenna 05-07.06.2024 **(poster)**
 12. Furgoł Simona, Biernat Natalia, **Kiełkiewicz Damian**, Krasuska Agata, Sabura Ewa, Gębura Katarzyna: Wityrimery epoksydowe - przełom w technologii matryc kompozytowych. XXVI Sympozjum "Kompozyty - Teoria i praktyka", Brenna 05-07.06.2024 **(referat)**
 13. Biernat Natalia, **Kiełkiewicz Damian**, Furgoł Simona, Greif Małgorzata: Prepregi epoksydowe o zwiększonej zawartości bio-surowców. XXVI Sympozjum "Kompozyty - Teoria i praktyka", Brenna 05-07.06.2024 **(poster)**
 14. Furgoł Simona, **Kiełkiewicz Damian**, Biernat Natalia, Krasuska Agata, Greif Małgorzata, Sabura Ewa, Gębura Katarzyna: Recykling wityrimerów epoksydowych. 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, PTChem 2024, Poznań 15-20.09.2024 **(poster)**
 15. Furgoł Simona, **Kiełkiewicz Damian**, Biernat Natalia, Greif Małgorzata, Krasuska Agata, Sabura Ewa, Gębura Katarzyna, Dolata Anna Janina: Zastosowanie cieczy jonowych w wityrimerach epoksydowych. 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, PTChem 2024, Poznań 15-20.09.2024 **(referat)**

Udział w projektach badawczych:

- Projekt „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania małowiskotowych żywic epoksydowych”, NCBR, funkcja w projekcie: wykonawca
- Projekt „Synteza modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych na bazie podstawowych surowców chemicznych”, NCBR, funkcja w projekcie: wykonawca
- Projekt "Nowa generacja technologii epichlorohydryny z wykorzystaniem biogliceryny jako surowca", NCBR, funkcja w projekcie: wykonawca
- Projekt BIOMOTIVE w ramach Programu Horyzont 2020: „Advanced BIObased polyurethanes and fibres for the autoMOTIVE industry with increased environmental

sustainability”; okres realizacji 06.2017-11.2021; funkcja w projekcie: kierownik tematu w Łukasiewicz-ICSO

- Projekt CHIP'N'PLY w ramach dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz: „Nowoczesne spoiwa do materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego”; okres realizacji 06.2021-11.2022; funkcja w projekcie: kierownik B+R
- Projekt EVOTHERM w ramach dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz: „Materiały termoizolacyjne na bazie surowców alternatywnych do zastosowań w budownictwie modułowym”; okres realizacji 09.2022-11.2024; funkcja w projekcie: kierownik B+R
- Projekt ESTELLA w ramach Programu Horyzont Europa: „DESIGN of bio-based Thermoset polymer with rEcycLing capabiLity by dynAmic bonds for bio-composite manufacturing”, okres realizacji 06.2022-11.2025; funkcja w projekcie: kierownik tematu w Łukasiewicz-ICSO, Quality Manager

Wdrożenia do praktyki przemysłowej:

1. „Sposób wytwarzania płynnych żywic epoksydowych” w ZCh „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie, instalacja o zdolności produkcyjnej 12 tys. Mg/r, data wdrożenia: 01.01.2003.
2. „Sposób wytwarzania średnicząsteczkowych żywic epoksydowych” w ZCh „Organika-Sarzyna” w Nowej Sarzynie, instalacja o zdolności produkcyjnej 12 tys. Mg/r, data wdrożenia: 01.01.2003.
3. Rozruch i uruchomienie produkcji płynnych, stałych i poliaddycyjnych żywic epoksydowych w Khouzestan Petrochemical Company w Bandar Imam w Iranie według licencjonowanych technologii wytwarzania żywic epoksydowych”, instalacja o zdolności produkcyjnej 10 tys. Mg/r, data: 2003.
4. Technologia otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehydowej do sklejk wodoodpornej, Silekol Sp. z o.o., 1.12.2016 r.

9. Załączniki

Konstantynów Łódzki, 05.08.2024 r.

LIST INTENCYJNY

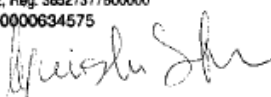
Leda Polymer sp. z o.o., z siedzibą w Łodzi, przy ul. Żeligowskiego 32/34/604, wpisana do Rejestru Przedsiębiorców Krajowego Rejestru Sądowego pod numerem KRS 0000634575, NIP 8992797022, REGON 365273778,

reprezentowana przez – Prezes Zarządu,

oferująca innowacyjne i indywidualnie dopasowane rozwiązania z zakresu produkcji pian poliuretanowych oraz produkcji wyrobów z przyjaznych dla środowiska pian poliuretanowych NIPU.

w związku z opracowaniem przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” technologii otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych (NIPU) oraz produktów klejowych i pianowych na nich opartych, wyraża zainteresowanie wytwarzaniem opracowanych wyrobów na skalę przemysłową.

LEDA POLYMER Sp. z o.o.
ul. Żeligowskiego 32/34/604
90-643 Łódź
NIP 8992797022, Reg. 36527377800000
KRS: 0000634575



PREZES ZARZĄDU
Agnieszka Sitarz

Katowice, 01.08.2024 r.

LIST INTENCYJNY

OCTANO sp. z o. o. sp. k., z siedzibą w Katowicach, przy ul. Gliwickiej 188, wpisana do Rejestru Przedsiębiorców Krajowego Rejestru Sądowego pod numerem KRS 0000818132, NIP 6342970940, REGON 385061061, reprezentowana przez Jacka Augusta – Prezesa Zarządu, oferująca szeroką gamę chemii przemysłowej dla wielu branż, m. in. kleje i emulsje parafinowe dla przemysłu drzewnego, w związku z opracowaniem przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” technologii otrzymywania poliuretanów nieizocyjanianowych (NIPU) oraz produktów klejowych na nich opartych wyraża zainteresowanie wytwarzaniem opracowanych wyrobów na skalę przemysłową.


Jacek August
Prezes Zarządu



OCTANO SP. Z O.O. SP. K.
ul. Gliwicka 188 NIP: 6342970940
40-860 Katowice REGON: 385061061

10. Literatura

- [1]. Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H. A Process for the Preparation of Polyurethanes or Polyureas. DRP 728981, (1937).
- [2]. Bayer O, Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren(polyurethane). *Angewandte Chem.* **59**(9), 257-72 (1947).
- [3]. Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnama N.; Yuvara A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Adv.*, **6**, 14453–114482 (2016).
- [4]. de Souza, F.M.; Gupta R.K.; Kahol P.K. Introduction to Polyurethane Chemistry. In *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*. Gupta R.K.; Kahol P.K.; American Chemical Society: Washington, DC, U.S.A.; **1380**, 1–24 (2021).
- [5]. Nohra B., Candy L., Blanco J-F., i in., *Macromolecules*, **46**, (2013).
- [6]. Bahuguna A., *Eur. Coat. J.*, **06**, (2015).
- [7]. Polish Polyurethane Market. *Chemia i Biznes*. Available at: <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/polska-wyrozniajacym-sie-rynkiem-w-europie-dla-poliuretanow>. Dostęp z dnia 30.09.2024r.
- [8]. Das, A.; Mahanwar, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93–101 (2021).
- [9]. Pawlak, K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, D. Jacewicz, Isocyanates and isocyanides - life-threatening toxins or essential compounds?, *Sci. Total Environ.*, **934**, 173250 (2024).
- [10]. European Commission. *Regulation (EC) No 552/2009 of 22 June 2009*.
- [11]. Williams, S., Wang, W., Winey, K., & Long, T. Synthesis and morphology of segmented poly(tetramethylene oxide)-based polyurethanes containing phosphonium salts. *Macromolecules*, **41**(23), 9072-9079 (2008).
- [12]. Stern, T. Hierarchical fractal-structured allophanate-derived network formation in bulk polyurethane synthesis. *Polym. Adv. Technol.* **29**, 746-757 (2017).
- [13]. Zhang, S., Wang, K., Sang, S., Li, Y. & Jia-ling, T. Study on properties of polyurethane elastomers prepared with different hard segment structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **139**, e52479 (2022).
- [14]. Tahir, M. et al. Blending in situ polyurethane-urea with different kinds of rubber: performance and compatibility aspects. *Materials* **11**, 2175 (2018).
- [15]. Sardón, H. et al. Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: a perspective. *Macromolecules* **48**, 3153-3165 (2015).
- [16]. Neumann, C. et al. Water-free synthesis of polyurethane foams using highly reactive diisocyanates derived from 5-hydroxymethylfurfural. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 1373-1378 (2011).
- [17]. Szlezzyngier, W. & Brzozowski, Z.K. *Tworzywa Sztuczne Tom I: tworzywa ogólnego zastosowania* (1996).
- [18]. Palaskar, D., Boyer, A., Cloutet, É., Alfos, C. & Cramail, H. Synthesis of biobased polyurethane from oleic and ricinoleic acids as the renewable resources via the ab-type self-condensation approach. *Biomacromolecules* **11**, 1202–1211 (2010).
- [19]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Isocyanates, Organic.
- [20]. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Isocyanates, Organic.
- [21]. Global Isocyanate Market Report. Available at: <https://ect-center.com/blog-en/global-isocyanate-market> (30.09.2024)
- [22]. MDI Handbook. BASF. Materiały informacyjne firmy BASF. Dostęp z dnia 30.09.2024r.

- [23]. Sci Finder, ISOPA Materials, European Diisocyanate and Polyol Producers Association.
- [24]. Thangaraj, R. et al. An Ab Initio Investigation on Relevant Oligomerization Reactions of Toluene Diisocyanate (TDI). *Polymers* **14**, 4183 (2022).
- [25]. Guo, J., He, Y., Xie, D. et al. Process investigating and modelling for the self-polymerization of toluene diisocyanate (TDI)-based polyurethane prepolymer. *J. Mater. Sci.* **50**, 5844–5855 (2015).
- [26]. Rokicki, G., Parzuchowski, P.G. & Mazurek, M. Polyurethanes: synthesis and properties. *Polym. Adv. Technol.* **26**, 707–761 (2015).
- [27]. Parker, H.L., Sherwood, J., Hunt, A.J. & Clark, J.H. Cyclic Carbonates as Green Alternative Solvents for the Heck Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2**, 1739–1742 (2014).
- [28]. Comerford, J.W., Ingram, J., North, M. & Wu, X. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chem.* **17**, 1966–1987 (2015).
- [29]. Beattie, C., North, M. & Villuendas, P. Proline-catalysed amination reactions in cyclic carbonate solvents. *Molecules* **16**, 3420–3432 (2011).
- [30]. Etacheri, V. et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* **4**, 3243–3262 (2011).
- [31]. Clements, J.H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 663–674 (2003).
- [32]. Laugel, G. et al. Homogeneous and heterogeneous catalysis for the synthesis of cyclic and polymeric carbonates from CO₂ and epoxides: a mechanistic overview. *Adv. Chem. Lett.* **1**, 195–214 (2013).
- [33]. Guan, J., Song, Y. & Lin, Y. Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6517–6527 (2011).
- [34]. Pierrard, A. et al. Thermal and UV curable formulations of poly(propylene glycol)–poly(hydroxyurethane) elastomers toward nozzle-based 3D photoprinting. *Biomacromolecules* **24**, 4375–4384 (2023).
- [35]. Błażek, K., Kasprzyk, P. & Datta, J. Diamine derivatives of dimerized fatty acids and bio-based polyether polyol as sustainable platforms for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer* **205**, 122768 (2020).
- [36]. Li, L. et al. Polyhydroxyurethane thermosets from novolac epoxide: synthesis and its nanostructured blends with poly(trifluoroethylacrylate)-block-poly(N-vinylpyrrolidone) diblock copolymer. *Polymer* **213**, 123314 (2021).
- [37]. Dong, W., Yoshida, Y. & Endo, T. Synthesis of poly(hydroxyurethane) from 5-membered cyclic carbonate under mild conditions in the presence of bicyclic guanidine and their reaction process. *J. Polym. Sci.* **59**, 502–509 (2021).
- [38]. Zhu, Y. et al. Bio-based 1,4-butanediol and tetrahydrofuran synthesis: perspective. *Green Chem.* **24**, 6450–6466 (2022).
- [39]. Martínez de Sessini, V. et al. Solvent-free design of biobased non-isocyanate polyurethanes with ferroelectric properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 14946–14958 (2021).
- [40]. Chen, H., Chauhan, P. & Yan, N. Barking up the right tree: biorefinery from waste stream to cyclic carbonate with immobilization of CO₂ for non-isocyanate polyurethanes. *Green Chem.* **22**, 6874–6888 (2020).
- [41]. Fanjul-Mosteirín, N. et al. Bio-based non-isocyanate poly(hydroxy urethane)s (PHU) derived from vanillin and CO₂. *Mater. Adv.* **4**, 2437–2448 (2023).

- [42]. Theerathanagorn, T., Kessaratikoon, T., Rehman, H. & D'Elia, V. Polyhydroxyurethanes from biobased monomers and CO₂: a bridge between sustainable chemistry and CO₂ utilization. *Chin. J. Chem.* **42**, 652–685 (2023).
- [43]. Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E.P. & Adhikari, B. Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. *Eur. Polym. J.* **118**, 668–684 (2019).
- [44]. Haniffa, C., Munawar, K., Ching, Y.C., Illias, H.A. & Chuah, C.H. Bio-based Poly(hydroxy urethane)s: Synthesis and Pre/Post-Functionalization. *Chem. Asian J.* **16**, 1281–1297 (2021).
- [45]. Das, S., D'Elia, V., He, L.-N., Kleij, A.W. & Yamada, T. Carbon dioxide chemistry towards carbon-neutrality. *Green Chem. Eng.* **3**, 93–95 (2022).
- [46]. Yadav, N., Seidi, F., Crespy, D. & D'Elia, V. Polymers based on cyclic carbonates as a trait d'union between polymer chemistry and sustainable CO₂ utilization. *ChemSusChem* **12**, 724–754 (2019).
- [47]. Rehman, A., Saleem, F., Javed, F., Ikhlq, A., Ahmad, S.W. & Harvey, A.P. Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 105113 (2021).
- [48]. NIST database. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser> (2018).
- [49]. Aresta, M., Dibenedetto, A. & Angelini, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. *Chem. Rev.* **114**, 1709–1742 (2014).
- [50]. Cokoja, M., Wilhelm, M.E., Anthofer, M.H., Herrmann, W.A. & Kühn, F.E. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *ChemSusChem* **8**, 2436–2454 (2015).
- [51]. Centeno-Pedraza, A., Perez-Arce, J., Freixa, Z., Ortiz, P. & Garcia-Suarez, E.J. Catalytic systems for the effective fixation of CO₂ into epoxidized vegetable oils and derivatives to obtain biobased cyclic carbonates as precursors for greener polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **62**, 3428–3443 (2023).
- [52]. Morales-González, M., Valero, M.F. & Díaz, L.E. Physicochemical and mechanical properties of non-isocyanate polyhydroxyurethanes (NIPHUs) from epoxidized soybean oil: Candidates for wound dressing applications. *Polymers* **16**, 1514 (2024).
- [53]. Liu, X., Yang, X., Wang, S. & Wang, S. Fully bio-based polyhydroxyurethanes with a dynamic network from a terpene derivative and cyclic carbonate functional soybean oil. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 4175–4184 (2021).
- [54]. Cai, X., Zheng, J., Wärnå, J., Salmi, T., Taouk, B. & Leveneur, B. Influence of gas-liquid mass transfer on kinetic modeling: Carbonation of epoxidized vegetable oils. *Chem. Eng. J.* **313**, 1168–1183 (2017).
- [55]. Tamami, B., Sohn, S. & Wilkes, G.L. Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **2**, 883–891 (2004).
- [56]. Patel, P., de Souza, F.M. & Gupta, R.K. Study of soybean oil-based non-isocyanate polyurethane films via a solvent and catalyst-free approach. *CS Omega* **9**, 5862–5875 (2024).
- [57]. Langanke, J., Greiner, L. & Leitner, W. Substrate dependent synergetic and antagonistic interaction of ammonium halide and polyoxometalate catalysts in the synthesis of cyclic carbonates from oleochemical epoxides and CO₂. *Green Chem.* **15**, 1173–1182 (2013).
- [58]. Schäffner, B. et al. Synthesis and application of carbonated fatty acid esters from carbon dioxide including a life cycle analysis. *ChemSusChem* **7**, 1133–1139 (2014).

- [59]. Alves, M., Grignard, B., Gennen, S., Detrembleur, C., Jerome, C. & Tassaing, T. Organocatalytic synthesis of bio-based cyclic carbonates from CO₂ and vegetable oils. *RSC Adv.* **5**, 53629–53636 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA10190E>.
- [60]. Peña Carrodeguas, L. et al. Fatty acid-based biocarbonates: Al-mediated stereoselective preparation of mono-, di-, and tricarbonates under mild and solvent-less conditions. *Green Chem.* **19**, 3535–3541 (2017).
- [61]. Natongchai, W., Pornpraprom, S. & D'Elia, V. Synthesis of bio-based cyclic carbonates using a bio-based hydrogen bond donor: Application of ascorbic acid to the cycloaddition of CO₂ to oleochemicals. *Asian J. Org. Chem.* **9**, 801–810 (2020).
- [62]. Doll, K.M. & Erhan, S.Z. The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time. *Green Chem.* **7**, 849–854 (2005).
- [63]. Taherimehr, M., Al-amsyar, S.M., Whiteoak, C.J., Kleij, A.W. & Pescarmona, P.P. High activity and switchable selectivity in the synthesis of cyclic and polymeric cyclohexene carbonates with iron amino triphenolate catalysts. *Green Chem.* **15**, 3083–3090 (2013).
- [64]. Li, Z. et al. Catalytic synthesis of carbonated soybean oil. *Catal. Lett.* **123**, 246–251 (2008).
- [65]. Farhadian, A., Gol Afshani, M.B., Babaei Miyardan, A. & Nabid, M.R. A Facile and Green Route for Conversion of Bifunctional Epoxide and Vegetable Oils to Cyclic Carbonate: A Green Route to CO₂ Fixation. *ChemistrySelect* **2**, 1431–1435 (2017).
- [66]. Cai, T., Liu, J., Cao, H. & Cui, C. Synthesis of Bio-Based Cyclic Carbonate from Vegetable Oil Methyl Ester by CO₂ Fixation with Acid-Base Pair MOFs. *Ind. Crops Prod.* **145**, 112155 (2020).
- [67]. North, M., Pasquale, R. & Young, C. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Green Chem.* **12**, 1514–1539 (2010).
- [68]. Bähr, M. & Mülhaupt, R. Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via the Non-Isocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion. *Green Chem.* **14**, 483–489 (2012).
- [69]. Crosthwaite, J.M., Muldoon, M.J., Dixon, J.K., Anderson, J.L. & Brennecke, J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **37**, 559–568 (2005).
- [70]. Kianfar, E. & Mafi, S. Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis. *Fine Chem. Eng.* 22–31 (2020).
- [71]. Padaszyński, K. Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquids Properties. 1. Density. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 5322–5338 (2019).
- [72]. Kubisa, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 1333–1347 (2009).
- [73]. Kubisa, P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **43**, 4675–4683 (2005).
- [74]. Ebnesajjad, S. & Landrock, A.H. Introduction and Adhesion Theories. *Adhesives Technology Handbook*, 1–18 (2015).
- [75]. Gomez-Lopez, A., Panchireddy, S., Grignard, B., Calvo, I., Detrembleur, C. & Sardon, H. Poly(hydroxyurethane) Adhesives and Coatings: State-of-the-Art and Future Directions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9**, 9541–9562 (2021).
- [76]. Petrie, E.M. Surfaces and Surface Preparation. In *Handbook of Adhesives and Sealants*, McGraw-Hill: New York, pp. 197–252 (2000).
- [77]. Cornille, A. et al. Promising mechanical and adhesive properties of isocyanate-free polyhydroxyurethane. *Eur. Polym. J.* **84**, 404–420 (2016).

- [78]. Ecochard, Y. & Caillol, S. Hybrid Polyhydroxyurethanes: How to Overcome Limitations and Reach Cutting Edge Properties? *Eur. Polym. J.* **137**, 109915 (2020).
- [79]. Leitsch, E.K. et al. Nonisocyanate Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers via Cyclic Carbonate Aminolysis: Critical Role of Hydroxyl Groups in Controlling Nanophase Separation. *ACS Macro Lett.* **5**, 424–429 (2016).
- [80]. Tomita, H., Sanda, F. & Endo, T. Polyaddition Behavior of Bis(Five- and Six-Membered Cyclic Carbonates) with Diamine. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **39**, 860–867 (2001).
- [81]. Schimpf, V., Heck, B., Reiter, G. & Mülhaupt, R. Triple-Shape Memory Materials via Thermoresponsive Behavior of Nanocrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **50**, 3598–3606 (2017).
- [82]. Panchireddy, S., Grignard, B., Thomassin, J.-M., Jerome, C. & Detrembleur, C. Catechol Containing Polyhydroxyurethanes as High-Performance Coatings and Adhesives. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 14936–14944 (2018).
- [83]. Xi, X. et al. Non-Isocyanate Polyurethane Adhesive from Sucrose Used for Particleboard. *Wood Sci. Technol.* **53**, 393–405 (2019).
- [84]. Tryznowski, M., Gołofit, T. & Świdarska, A. Poly(Hydroxyurethane)s with Diethyl Tartrate-Based Amide Backbone by an Isocyanate-Free Route: Use as Adhesives. *Polymer* **144**, 1–6 (2018).
- [85]. Tryznowski, M., Świdarska, A., Gołofit, T. & Zolek-Tryznowska, Z. Wood Adhesive Application of Poly(Hydroxyurethane)s Synthesized with a Dimethyl Succinate-Based Amide Backbone. *RSC Adv.* **7**, 30385–30391 (2017).
- [86]. Sukumaran Nair, A. et al. Hybrid Poly(Hydroxy Urethane)s: Folded-Sheet Morphology and Thermoreversible Adhesion. *ACS Omega* **4**, 13042–13051 (2019).
- [87]. Ecochard, Y. & Caillol, S. Hybrid Polyhydroxyurethanes: How to Overcome Limitations and Reach Cutting Edge Properties? *Eur. Polym. J.* **137**, 109915 (2020).
- [88]. Figovsky, O.L. & Shapovalov, L.D. Nonisocyanate Polyurethanes for Adhesives and Coatings. *First Int. IEEE Conf. Polym. Adhes. Microelectron. Photonics* 257–264 (2001).
- [89]. Lambeth, R.H. & Rizvi, A. Mechanical and Adhesive Properties of Hybrid Epoxy-Polyhydroxyurethane Network Polymers. *Polymer* **183**, 121881 (2019)..
- [90]. Gomez-Lopez, A. et al. Accelerating the Curing of Hybrid Poly(Hydroxy Urethane)-Epoxy Adhesives by the Thiol-Epoxy Chemistry. *ACS Appl. Polym. Mater.* **4**, 8786–8794 (2022).
- [91]. Delliere, P., Laborie, D., Caillol, S. & Bakkali-Hassani, C. Controlling Hybrid Polyhydroxyurethane Adhesive and Rheological Properties by Partial Carbonation of Biobased Epoxy Monomer. *Macromol. Rapid Commun.* 2400542, (2024).
- [92]. Khatoun, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A. & Kanwar Rawat, N. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Prog. Org. Coat.* **154**, 106124 (2021).
- [93]. Rix, E., Grau, G., Chollet, G. & Cramail, H. Synthesis of fatty acid-based non-isocyanate polyurethanes, NIPUs, in bulk and mini-emulsion. *Eur. Polym. J.* S001430571630708X (2016).
- [94]. Błażek, K. & Datta, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethane—review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **0**, 1–39 (2019).
- [95]. Panchireddy, S., Thomassin, J.-M., Grignard, B., Damblon, C., Tatton, A., Jerome, C. & Detrembleur, C. Reinforced Poly(Hydroxyurethane) Thermosets as High-Performance Adhesives for Aluminum Substrates. *Polym. Chem.* **8**, 5897–5909 (2017).
- [96]. Panchireddy, S., Grignard, B., Thomassin, J.-M., Jerome, C. & Detrembleur, C. Bio-Based Poly(Hydroxyurethane) Glues for Metal Substrates. *Polym. Chem.* **9**, 2650–2659 (2018).

- [97]. Wu, Z., Tang, L., Dai, J. & Qu, J. Synthesis and Properties of Fluorinated Non-Isocyanate Polyurethanes Coatings with Good Hydrophobic and Oleophobic Properties. *J. Coat. Technol. Res.* **16**, 1233–1241 (2019).
- [98]. Schimpf, V., Ritter, B.S., Weis, P., Parison, K. & Mülhaupt, R. High Purity Limonene Dicarboxylate as Versatile Building Block for Sustainable Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Thermosets and Thermoplastics. *Macromolecules* **50**, 944–955 (2017).
- [99]. Schmidt, S., Ritter, B.S., Kratzert, D., Bruchmann, B. & Mülhaupt, R. Isocyanate-Free Route to Poly(Carbohydrate-Urethane) Thermosets and 100% Bio-Based Coatings Derived from Glycerol Feedstock. *Macromolecules* **49**, 7268–7276 (2016).
- [100]. Kalinina, F.E., Mogonov, D.M. & Radnaeva, L.D. Poly(Hydroxy Urethane) Coatings Prepared from Copolymers of 3-(2-Vinyloxyethoxy)-1,2-Propylene Carbonate and N-Phenylmaleimide. *Russ. J. Appl. Chem.* **81**, 1302–1304 (2008).
- [101]. Webster, D.C. & Crain, A.L. Synthesis and Applications of Cyclic Carbonate Functional Polymers in Thermosetting Coatings. *Prog. Org. Coat.* **40**, 275–282 (2000).
- [102]. Pathak, R., Kathalewar, M., Wazarkar, K. & Sabnis, A. Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) from Tris-2-Hydroxy Ethyl Isocyanurate Modified Fatty Acid for Coating Applications. *Prog. Org. Coat.* **89**, 160–169 (2015).
- [103]. Jadhav, A. Biobased Hydroxy-Urethanes as Reactive Diluents. US 2018/0312718 A1 (2018).
- [104]. DYREKTYWA 2004/42/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE.
- [105]. ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 1907/2006 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
- [106]. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola).
- [107]. Bourguignon, M., Grignard, B. & Detrembleur, C. Introducing Polyhydroxyurethane Hydrogels and Coatings for Formaldehyde Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 54396–54408 (2021).
- [108]. Ma, Z. et al. Polyhydroxyurethanes (PHUs) Derived from Diphenolic Acid and Carbon Dioxide and Their Application in Solvent- and Water-Borne PHU Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 14089–14100 (2017).
- [109]. Bizet, B., Grau, E. & Cramail, H. Synthesis of self-healable waterborne isocyanate-free poly(hydroxyurethane)-based supramolecular networks by ionic interactions. *Polym. Chem.* **10**, 2723–2733 (2019).
- [110]. Turco, R. et al. *Cynara cardunculus* Biomass Recovery: An Eco-Sustainable, Nonedible Resource of Vegetable Oil for the Production of Poly(lactic acid) Bioplasticizers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2019).
- [111]. Gominho, J. et al. *Cynara cardunculus* L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research. *Biomass Bioenergy* **109**, 257–275 (2018).
- [112]. Fernando, A.L. et al. *Biomass Bioenergy* **111**, 174 (2018).

- [113]. Gominho, J., Curt, M.D., Lourenço, A., Fernández, J. & Pereira, H. *Cynara cardunculus* L. as a biomass and multi-purpose crop: A review of 30 years of research. *Biomass Bioenergy* **109**, 257–275 (2018).
- [114]. Fernando, A.L., Costa, J., Barbosa, B., Monti, A. & Rettenmaier, N. *Biomass Bioenergy* **111**, 174 (2018).
- [115]. Ergonul, P.G. & Ozbek, Z.A. *Cold Pressed Oils - Green Technology, Bioactive Compounds, Functionality, and Applications*, Chapter 29, Academic Press, 323-333 (2020).
- [116]. Khalid, N. et al. A comprehensive characterisation of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient—A review. *Trends Food Sci. Technol.* **66**, 176–186 (2017).
- [117]. Janus, E., Musik, M., Wilpiszewska, K., Sałaciński, Ł. & Milchert, E. Epoksydowane oleje roślinne – zastosowanie w nowoczesnych materiałach polimerowych. *Wiadomości Chem.* **75**, 9-10 (2021).
- [118]. Szpunar-Krok, E. & Wondolowska-Grabowska, A. Quality Evaluation Indices for Soybean Oil in Relation to Cultivar, Application of N Fertiliser and Seed Inoculation with *Bradyrhizobium japonicum*. *Foods* **11**, 762 (2022).
- [119]. Ivanov, D.S., Lević, J.D. & Srewdanović, S.A. Fatty acid composition of various soybean products. *Food Feed Res.* **2**, 65-70 (2010).
- [120]. Patzek, T.W. A First Law Thermodynamic Analysis of Biodiesel Production From Soybean. *Bull. Sci. Technol. Soc.* **29**, 3 (2008).
- [121]. Milchert, E. & Smagowicz, A. Epoksydowanie olejów roślinnych. *Chemik* **62**, 190-196 (2009).
- [122]. Turco, R. et al. Comparison of Different Possible Technologies for Epoxidation of *Cynara cardunculus* Seed Oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 1900100, (2020).
- [123]. Vianello, C., Salzano, E. & Maschio, G. Thermal Behavior of Peracetic Acid for the Epoxidation of Vegetable Oils in the Presence of Catalyst. *Process Saf. Environ. Prot.* **116**, 718–726 (2018).
- [124]. Penczek, P., Czub, P., Bończa-Tomaszewski, Z. & Pielichowski, J. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, WNT, Warszawa (2002).
- [125]. Poussard, L. et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules* **49**, 2162–2171 (2016).
- [126]. Kea, J. et al. The hybrid polyhydroxyurethane materials synthesized by a prepolymerization method from CO₂-sourced monomer and epoxy. *J. CO₂ Util.* **16**, 474-485 (2016).
- [127]. De Sarasa Buchaca, M.M. et al. Synthesis of Nonisocyanate Poly(hydroxy)urethanes from Bis(cyclic carbonates) and Polyamines. *Polymers* **14**, 2719 (2022).
- [128]. Cornille, A. et al. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams. *Eur. Polym. J.* **66**, 129–138 (2015).
- [129]. Cornille, A. et al. Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **84**, 873–888 (2016).
- [130]. Blattmann, H., Lauth, M. & Mülhaupt, R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams. *Macromol. Mater. Eng.* **301**, 944–952 (2016).
- [131]. Della Ca', N. et al. *Adv. Synth. Catal.* **353**, 133–146 (2011).
- [132]. Grand View Research. *GVR Report Polyurethane Foam Market Size, Share & Trends Report By Region, And Segment Forecasts, 2024–2030* (30.09.2024).
- [133]. *Polski Związek Producentów Farb i Klejów*. Available at: [https://pzpfik.pl/o-branzy/\(30.09.2024\)](https://pzpfik.pl/o-branzy/(30.09.2024)).

-
- [134]. Adhesives and Sealants Market Report, (2023).
- [135]. Richardson, M.J. The Glass Transition Region, in V.B.F. Mathot (ed.), *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, 169 (1994).

