

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ
I PETROCHEMII**

mgr inż. Justyna Chrobak

Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Układ sieciujący dla
bezformaldehydowych żywic
melaminowo-mocznikowych**

**Cross-linking system for formaldehyde-free
melamine-urea resins**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok
Opiekun pomocniczy: dr hab. inż. Jolanta Iłowska**

GLIWICE 2024

***Badania współfinansowane w ramach Programu Ministerstwa Nauki
i Szkolnictwa Wyższego "Doktorat wdrożeniowy"***

*Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Pani Promotor **Prof. dr hab. inż. Annie Chrobok** za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, życzliwość i merytoryczne wsparcie.*

*Chciałabym wyrazić głęboką wdzięczność **dr hab. inż. Jolancie Iłowskiej**, Opiekunce pomocniczej pracy i najwspanialszej Szefowej, za przekazaną wiedzę, wieloletnią opiekę naukową, jak również tą prywatną, wsparcie i życzliwość.*

*Pragnę również podziękować **prof. dr hab. Beacie Grabowskiej** oraz **dr hab. inż. Arturowi Bobrowskiemu** za ciepłe przyjęcie na stażu naukowym oraz możliwość wykonania części prac badawczych związanych z oceną aplikacyjną na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.*

*Dziękuję także **Panu Dawidowi Zielińskiemu** z Poznańskiego Parku Naukowo-Technologicznego Fundacji Uniwersytetu im. A. Mickiewicza za przekazanie ogromnej ilości cieczy jonowych do testów oraz cenne wskazówki.*

***Dr Ewie Saburze** z Grupy Badawczej Analityka Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” serdecznie dziękuję za wykonane analizy termiczne, poświęcony czas oraz pomoc z każdym problemem analitycznym.*

*Pani Dyrektor **dr hab. Iwonie Szwach** dziękuję za możliwość zrealizowania pracy doktorskiej w Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”.*

*Serdeczne podziękowania kieruję do kolegów i koleżanek z **Grupy Badawczej Chemia Specjalistyczna** za wsparcie i przyjazną atmosferę w codziennej pracy.*

*Szczególne podziękowania należą się także **Mamie** oraz **Siostrze** za nieustanne wsparcie i motywację oraz wiarę w moje możliwości.*

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych	8
I. Wprowadzenie	9
II. Część teoretyczna	11
1. <i>Żywice aminowe formaldehydowe</i>	11
1.1. Synteza żywic aminowych formaldehydowych	13
2. <i>Toksyczność formaldehydu</i>	15
3. <i>Zamienniki formaldehydu w żywicach aminowych i innych – alternatywne rozwiązania</i> 18	
3.1. Żywice na bazie amin	20
3.1.1. Gliksal	21
3.1.1.1. Przemysłowe metody otrzymywania gliksalu	21
3.1.1.1.1. Z acetaldehydu	21
3.1.1.1.2. Z glikolu etylenowego.....	22
3.1.1.1.3. Oczyszczanie mieszaniny preakcyjnej.....	24
3.1.1.1.4. Inne surowce	24
3.1.1.2. Zastosowanie gliksalu.....	25
3.1.2. Aldehyd glutarowy	26
3.1.2.1. Metody otrzymywania aldehydu glutarowego	27
3.1.2.2. Zastosowanie aldehydu glutarowego	27
3.1.3. Furfural i 5-hydroksymetylofurfural.....	28
3.1.3.1. Metody otrzymywania furfuralu i jego pochodnych	29
3.1.3.2. Zastosowanie furfuralu i jego pochodnych	29
3.1.4. Dimetoksyetanal	30
3.1.4.1. Metody otrzymywania dimetoksyacetaldehydu	30
3.1.4.2. Zastosowanie dimetoksyacetaldehydu	31
3.2. Żywice na bazie fenoli, ligniny i tanin	32
3.2.1. Gliksal	32
3.2.2. Furfural, hydroksymetylofurfural i alkohol furfurylowy	34
3.2.3. Inne aldehydy.....	36
3.3. Żywice na bazie izocyjanianów	36
4. <i>Utwardzanie żywic</i>	37
4.1. Utwardzacze żywic aminowych formaldehydowych	39
4.2. Utwardzacze żywic aminowych bezformaldehydowych	39
4.3. Ciecze jonowe jako utwardzacze żywic aminowych i epoksydowych	40

4.3.1.	Synteza cieczy jonowych	42
4.3.2.	Zastosowanie cieczy jonowych w przemyśle	42
4.3.3.	Zastosowanie cieczy jonowych do utwardzania żywic epoksydowych	44
4.3.4.	Zastosowanie cieczy jonowych do utwardzania żywic aminowych bezformaldehydowych	46
4.4.	Utwardzacze nieformaldehydowe do żywic taninowych/garbnikowych (metylowane nitroparafiny, heksamina)	47
III.	Cel pracy i teza badawcza	48
IV.	Część doświadczalna	50
1.	<i>Materiały i odczynniki</i>	50
1.1.	Synteza żywic bezformaldehydowych	50
1.2.	Utwardzanie żywic bezformaldehydowych	51
2.	<i>Metodyka badań</i>	51
2.1.	Synteza żywic bezformaldehydowych i testy utwardzania	51
2.1.1.	Synteza żywic bezformaldehydowych	51
2.1.2.	Utwardzanie żywic bezformaldehydowych	53
2.2.	Metody analityczne badania żywic bezformaldehydowych	53
2.2.1.	Właściwości fizykochemiczne	53
2.2.2.	Analiza termiczna (termograwimetria TG i skaningowa kalorymetria różnicowa DSC)	53
2.2.3.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	54
2.2.4.	Spektroskopia Ramana z transformacją Fouriera (FT-Raman)	55
2.3.	Ocena aplikacyjna – spoiwo do produkcji płyt drewnopochodnych	55
2.3.1.	Wytworzenie płyt wiórowych	56
2.3.2.	Badania właściwości płyt wiórowych	56
2.4.	Ocena aplikacyjna – termorefleksyjne powłoki do okuć metalowych	56
2.4.1.	Przygotowanie powłok na płytkach metalowych	56
2.4.2.	Badania właściwości termorefleksyjnych powłok	57
2.5.	Ocena aplikacyjna – masy formierskie dla odlewnictwa	57
2.5.1.	Wytwarzanie mas formierskich	57
2.5.2.	Badania wytrzymałości na rozciąganie	58
2.5.3.	Badania przepuszczalności	59
2.5.4.	Badania ścieralności	60
2.5.5.	Badania gazotwórczości	60
2.5.6.	Badania BTEX	61
V.	Wyniki badań i dyskusja	62
1.	<i>Bezformaldehydowe żywice aminowe – synteza</i>	62

1.1.	Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glioksalowe i mocznikowo-glioksalowe 63	
1.2.	Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glutarowe	65
1.3.	Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glioksalowo-glutarowe	66
1.4.	Inne bezformaldehydowe żywice melaminowe (glioksal/glutarowy + inne)	67
1.5.	Żywice melaminowo-dimetyksyacetaldehydowe.....	68
1.5.1.	Żywice melaminowo-dimetoksyacetaldehydowe.....	68
1.5.2.	Żywice melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe..	69
1.5.3.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem glioksalowym w 2 etapie)	70
1.5.4.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem octowym w 2 etapie)	73
1.5.5.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem siarkowym w 2 etapie)	74
1.5.6.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem solnym w 2 etapie)	75
1.5.7.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 2 etapie)	76
1.5.8.	Żywice melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 2 etapie)	76
1.5.9.	Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 1 i 2 etapie)	79
1.6.	Żywice melaminowo-glioksalowe z dodatkiem alkoholu/poliolu.....	81
1.7.	Podsumowanie syntez żywic bezformaldehydowych.....	83
2.	<i>Utwardzanie żywic bezformaldehydowych</i>	84
2.1.	Utwardzacz „klasyczny”	85
2.2.	Ciecze jonowe jako utwardzacz	87
3.	<i>Analizy instrumentalne i ich interpretacja</i>	94
3.1.	Analiza termiczna (TG i DSC).....	94
3.1.1.	Bezformaldehydowa żywica melaminowa.....	94
3.1.2.	Porównanie utwardzania żywicy bezformaldehydowej i żywic z dodatkiem formaldehydu	98
3.2.	Spektroskopia IR – analiza struktury chemicznej żywic bezformaldehydowych za pomocą spektroskopii w podczerwieni	102
3.3.	Spektroskopia Ramana – analiza struktury chemicznej żywic bezformaldehydowych za pomocą spektroskopii Ramana	108
VI.	Struktura chemiczna żywicy i propozycja mechanizmu sieciowania	114

VII.	Komercjalizacja	117
1.	<i>Ocena aplikacyjna – spoiwo do produkcji płyt drewnopochodnych</i>	<i>119</i>
1.1.	Podstawa formalna	119
1.2.	Przygotowanie surowców	120
1.3.	Dobór parametrów technologicznych i wytworzenie prototypów sklejk i płyty wiórowej 121	
1.4.	Badanie właściwości płyty wiórowej	123
2.	<i>Ocena aplikacyjna – impregnacja papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych</i>	<i>127</i>
2.1.	Podstawa formalna	127
2.2.	Wyniki badań	127
3.	<i>Ocena aplikacyjna – termorefleksyjne powłoki do okuć metalowych</i>	<i>129</i>
3.1.	Podstawa formalna	129
3.2.	Wprowadzenie	129
3.3.	Wyniki badań – przygotowanie powłok	130
3.4.	Wyniki badań – ocena właściwości termorefleksyjnych	132
4.	<i>Ocena aplikacyjna – masy formierskie</i>	<i>133</i>
4.1.	Podstawa formalna	133
4.2.	Wytwarzanie mas formierskich	133
4.3.	Badania właściwości mas formierskich	134
4.3.1.	Wariant I	134
4.3.2.	Wariant II	136
VIII.	Podsumowanie i wnioski	139
1.	<i>Podsumowanie części badawczej</i>	<i>139</i>
2.	<i>Podsumowanie części wdrożeniowej</i>	<i>140</i>
	Spis tabel	142
	Spis rysunków	145
	Spis fotografii	147
	Wykaz dorobku naukowego	148

Wykaz stosowanych skrótów i nazw zwyczajowych

AG, GI	aldehyd glutarowy
AO	aldehyd octowy
D, DME	dimetoksyacetaldehyd
M	melamina
Mo	mocznik
G	glioksal
G40	40% roztwór glioksalu w wodzie
KA	kwaz azotowy (V)
KG	kwaz glioksalowy
KS	kwaz solny
MF	żywica melaminowo-formaldehydowa
MUF	żywica melaminowo-mocznikowo-formaldehydowa
pMDI	polimerowy diizocyjanianu metylenu
RSM32	roztwór saletrzano-mocznikowy
S.m.	sucha masa
Tp	temperatura pokojowa
UF	żywica mocznikowo-formaldehydowa

I. Wprowadzenie

Dążenie do bardziej zrównoważonych wzorców konsumpcji i produkcji ma na celu nie tylko efektywne zużywanie zasobów naturalnych i obniżenie poziomu generowania odpadów, ale również zapewnienie stabilnego i ekologicznego zarządzania chemikaliami. Zgodnie z celem 12.4, zamieszczonym w Agendzie na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju 2030, powinno dążyć się do znaczącego zmniejszenia poziomu szkodliwych substancji w powietrzu, wodzie i glebie, tym samym minimalizując ich negatywny wpływ na środowisko i zdrowie człowieka. Jedną z substancji chemicznych budzących obawy jest formaldehyd, który nadal jest kluczowym surowcem w produkcji setek artykułów codziennego użytku.

Obecnie do produkcji płyt wiórowych nadal najczęściej stosuje się żywice mocznikowo-formaldehydowe, melaminowo-formaldehydowe, melaminowo-mocznikowo-formaldehydowe oraz fenolowo-formaldehydowe. Emisja formaldehydu z płyt drewnopochodnych i mebli wynika z jego obecności w produktach w postaci wolnej, jest zatem nieunikniona i stanowi istotny problem, zwłaszcza gdy produkty te są używane w pomieszczeniach zamkniętych.

Ze względu na swoje właściwości rakotwórcze, obecność formaldehydu w żywicach i innych produktach przemysłowych budzi w ostatnich latach duże obawy. Coraz większa świadomość społeczna oraz prawdopodobne zaostrenie przepisów prawnych związanych ze stosowaniem formaldehydu skłaniają producentów płyt drewnopochodnych do poszukiwania alternatywy dla obecnie stosowanych aminowych żywic formaldehydowych, w tym m.in. zastosowania modyfikowanych żywic mocznikowo-formaldehydowych, żywic melaminowo-formaldehydowych i fenolowo-formaldehydowych o obniżonej emisji formaldehydu czy spoiw opartych na żywicach bezformaldehydowych, np. diizocyjanianie metylenu (pMDI). Przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej dotyczące stosowania formaldehydu podlegają ciągłym przekształceniom i aktualizacjom i niewykluczone jest wprowadzenie całkowitego zakazu jego zastosowania, stąd tak ważne są badania nad alternatywnymi rozwiązaniami.

Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują, że możliwe jest opracowanie nowych żywic aminowych niezawierających formaldehydu. Do substytutów formaldehydu należą przede wszystkim gliksal, aldehyd glutarowy, 5-

hydroksymetylofurfural, dimetoksyetanal i inne. Stosowanie takich substancji eliminuje problem emisji wolnego formaldehydu pochodzącego z żywicy stosowanej do produkcji płyt drewnopochodnych. Zamienniki te charakteryzują się jednak najczęściej gorszą reaktywnością, w związku z czym zastosowanie żywic niezawierających formaldehydu może wpłynąć negatywnie na właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe płyt drewnopochodnych. Niemniej jednak nadal istnieje konieczność opracowania nowych rozwiązań, a ze względu na wiele wyzwań związanych z całkowitym zastąpieniem formaldehydu, potrzebne są dalsze badania, zwłaszcza w zakresie zastosowania technologii w praktyce przemysłowej.

II. Część teoretyczna

1. Żywice aminowe formaldehydowe

Płyty drewnopochodne znajdują szerokie zastosowanie w produkcji mebli i urządzeniu wnętrz. Wytwarzanie płyt drewnopochodnych polega na pokryciu zrębków odpowiednim klejem (spoiwem), a następnie ułożeniu formy o określonej grubości i sprasowaniu jej w wysokiej temperaturze¹. Pod wpływem ciśnienia i temperatury klej spaja wióry. Gorąca surowa płyta jest następnie schładzana i cięta na wybrany wymiar i grubość. Produkty drewnopochodne obejmują płyty wiórowe, sklejkę, płyty o wiórach zorientowanych (OSB), płyty pilśniowe o średniej gęstości (MDF) i płyty pilśniowe o dużej gęstości (HDF). Jako spoiwa do ich produkcji stosuje się żywice termoutwardzalne. Żywice aminowe (mocznikowo-formaldehydowe i melaminowo-formaldehydowe), fenolowo-formaldehydowe, żywice na bazie izocyjanianów i żywice epoksydowe są najczęściej stosowanymi spoiwami w przemyśle drzewnym^{2,3}. Zastosowanie żywic mocznikowo-formaldehydowych (UF), melaminowo-formaldehydowych (MF) lub melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych (MUF) jest korzystne ekonomicznie, a ich synteza i przetwarzanie nie stwarza problemów technologicznych, chociaż nieodłączną cechą jest emisja wolnego formaldehydu⁴.

Żywice mocznikowo-formaldehydowe (UF) są zwykle stosowane w produkcji wyrobów drewnopochodnych do zastosowań wewnętrznych, głównie płyt wiórowych i płyt pilśniowych średniej gęstości. Płyty drewnopochodne produkowane na bazie żywic UF charakteryzują się na ogół ograniczoną odpornością na wilgoć oraz wydzielają

¹ Pizzi, A.; Papadopoulos, A.N.; Policardi, F. Wood Composites and Their Polymer Binders. *Polymers* 2020, 12, 1115.

² Gonçalves, D.; Bordado, J.M.; Marques, A.C.; Galhano Dos Santos, R. Non-Formaldehyde, Bio-Based Adhesives for Use in Wood-Based Panel Manufacturing Industry-A Review. *Polymers* 2021, 13, 4086.

³ Kristak, L.; Antov, P.; Bekhta, P.; Lubis, M.A.R.; Iswanto, A.H.; Reh, R.; Sedliacik, J.; Savov, V.; Taghiyari, H.R.; Papadopoulos, A.N.; et al. Recent progress in ultra-low formaldehyde emitting adhesive systems and formaldehyde scavengers in wood-based panels: A review. *Wood Mater. Sci. Eng.* 2022, 1–20.

⁴ Ülker, O. *Wood Adhesives and Bonding Theory. Adhesives: Applications and Properties*; IntechOpen: Londyn, Wielka Brytania, 2016.

wykrywalne ilości formaldehydu⁵, co stanowi coraz większy problem zdrowotny. Żywice te są natomiast szybko utwardzalne i wykazują dobre właściwości użytkowe.

Żywice melaminowo-formaldehydowe (MF) stosowane są głównie do produkcji dekoracyjnych laminatów, obróbki papieru i powlekania papieru. Pomimo wysokiego kosztu żywice te mogą być stosowane w konwencjonalnych płytach drewnopochodnych, często w połączeniu z żywicami mocznikowo-formaldehydowymi, gdyż ich obecność przyczynia się do poprawy właściwości płyt drewnopochodnych, m.in. odporności na wilgoć, i ograniczenia emisji formaldehydu⁶.

Żywice fenolowo-formaldehydowe (PF) są zwykle bardziej stabilne chemicznie i mniej podatne na hydrolizę niż formaldehydowe żywice aminowe. Są one używane do produkcji sklejki budowlanej i płyt o włóknach zorientowanych do zastosowań zewnętrznych. Żywice fenolowe utwardzają się szybko, ale mogą przyczyniać się do obniżenia właściwości mechanicznych, i są stosunkowo drogie⁷.

Izocyjanianowe spoiwo do drewna wytwarzane jest na bazie polimerowego diizocyjanianu metylenu (pMDI). Żywice pMDI są zazwyczaj droższe niż inne spoiwa, ale łatwo się utwardzają i tolerują wyższą zawartość wilgoci drewna. Żywice pMDI mogą być stosowane w warstwach rdzeniowych płyt, żywice fenolowo-formaldehydowe są wtedy stosowane w warstwach wierzchnich. Izocyjanianowe spoiwo produkowane jest z diizocyjanianu metylenodifenyłu (MDI), związku chemicznego, który, choć eliminuje problem emisji formaldehydu pochodzącego ze spoiwa, to jest toksyczny, może powodować choroby dróg oddechowych i skóry oraz jest badany pod kątem mutagenności i genotoksyczności⁸.

⁵ Wu, Z.; Xi, X.; Yu, L.; Su, L. An Eco-Friendly Urea-Formaldehyde Resin: Preparation Structure and Properties. *Wood Res.* 2018, 63, 45–56.

⁶ Ullah, S.; Bustam, M.A.; Nadeem, M.; Naz, M.Y.; Tan, W.L.; Shariff, M. Synthesis and Thermal Degradation Studies of Melamine Formaldehyde Resins. *Sci. World J.* 2014, 940502.

⁷ Stefanowski, B.; Spear, M.; Pitman, A. Review of the use of PF and related resins for modification of solid wood. *Timber* 2018, 165–179.

⁸ Scholten, B.; Kenny, L.; Duca, R.-C.; Pronk, A.; Santonen, T.; Galea, K.S.; Loh, M.; Huuonen, K.; Sleenwenhoek, A.; Creta, M.; et al. Biomonitoring for Occupational Exposure to Diisocyanates: A Systematic Review. *Ann. Work Expo. Health* 2020, 64, 569–585.

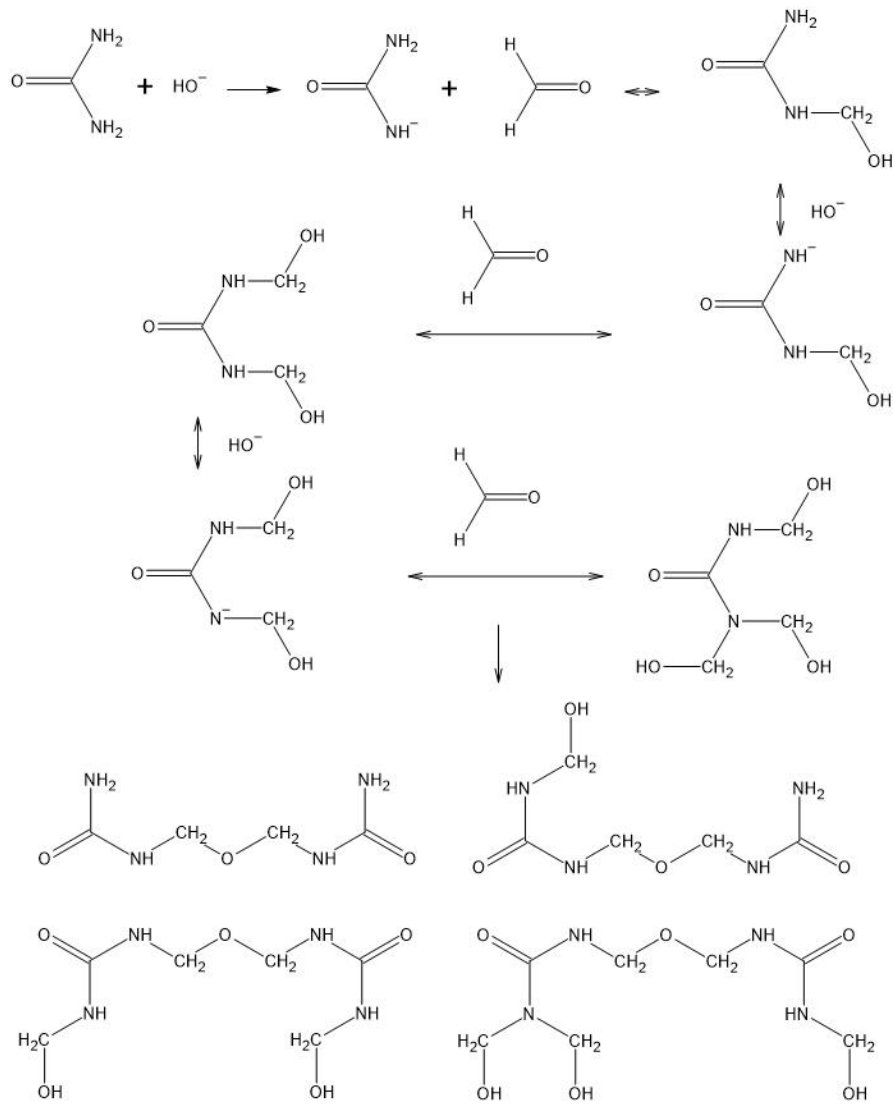
1.1. Synteza żywic aminowych formaldehydowych

Żywice mocznikowo-formaldehydowe syntetyzowane są z wykorzystaniem mocznika i formaldehydu, przy czym formaldehyd pełni rolę środka sieciującego⁹. Żywice te wytwarza się przy początkowym pH powyżej 7. Kondensacja prowadzi do powstania mono-, di- i trimetylomoczników (Rys. 1)¹⁰. W warunkach zasadowych kondensacja jest znacznie wolniejsza i łatwiejsza do kontrolowania. Kolejno mieszaninę poddaje się dalszej reakcji w warunkach kwasowych, przy pH około 5, i podczas ogrzewania uzyskuje się oczekiwany stopień kondensacji. Kwaśna kondensacja ugrupowań metylomocznikowych powoduje powstawanie najpierw rozpuszczalnych, a następnie nierozpuszczalnych usieciowanych żywic (Rys. 2). Parametry, które wpływają na przebieg i wynik reakcji to: pH, czas reakcji, temperatura reakcji i stosunki molowe formaldehyd/mocznik¹¹.

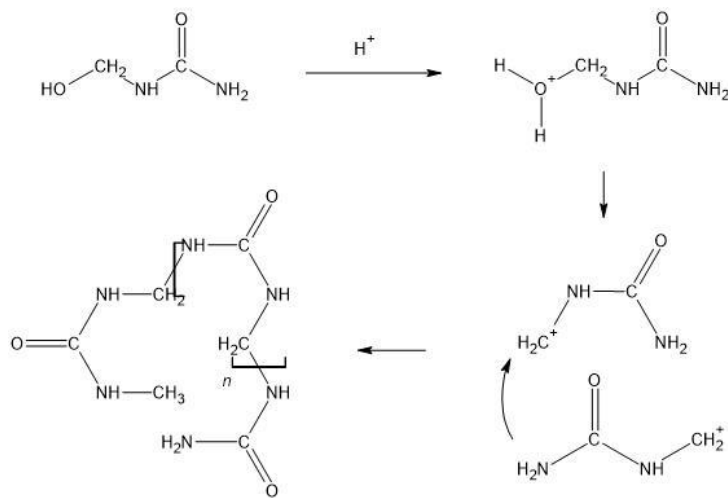
⁹ Ohaleti, M.N.; Popoola, A.V. Urea-formaldehyde Resins Synthesis, Modification and Characterization. IOSR J. Appl. Chem. 2019, 12, 19–25.

¹⁰ Ansell, M.P. Wood Composites; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2015.

¹¹ No, B.Y.; Kim, M.G. Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea–Melamine–Formaldehyde Resins. J. Appl. Polym. Sci. 2004, 93, 2559–2569.

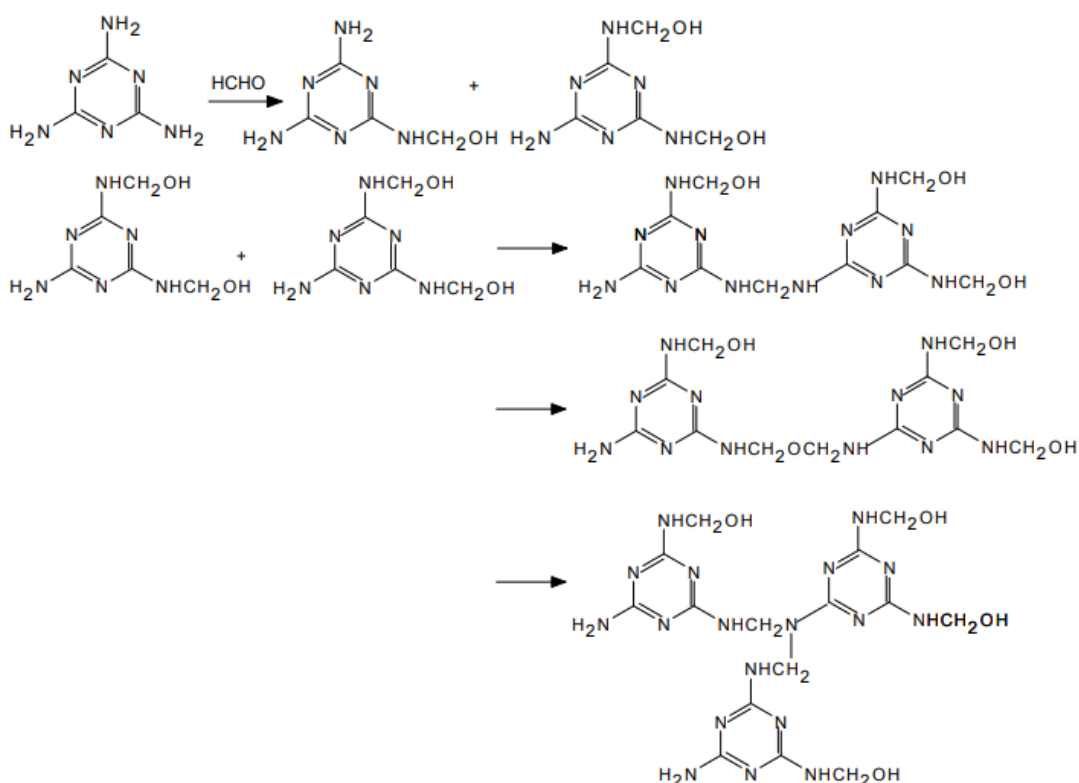


Rys. 1. Alkaliczna kondensacja mocznika i formaldehydu¹⁰



Rys. 2. Kopolimeryzacja monometylomoczników¹⁰

Melamina i formaldehyd reagują w podobny sposób jak mocznik i formaldehyd (Rys. 3)¹². W porównaniu do mocznika, melamina charakteryzuje się mniejszą rozpuszczalnością w wodzie, jednak ze względu na bardzo dużą reaktywność melaminy z formaldehydem, reakcje addycji i kondensacji są szybsze i bardziej złożone, a hydrofobowy produkt kondensacji powstaje szybciej niż w przypadku żywicy mocznikowej. W odróżnieniu od reakcji polikondensacji żywicy UF, kondensacja żywicy MF może zachodzić w warunkach zasadowych, obojętnych i kwaśnych, w przypadku żywicy mocznikowo-formaldehydowej przebiega wyłącznie w środowisku kwasowym.



Rys. 3. Powstawanie żywicy melaminowo-formaldehydowej¹²

2. Toksyczność formaldehydu

Formaldehyd jest organicznym związkiem chemicznym, pierwszym w szeregu homologicznym aldehydów. Najpopularniejszym dostępnym na rynku roztworem formaldehydu jest 35–40% roztwór wodny, nazywany formaliną. Formaldehyd ma szerokie zastosowanie jako kluczowy surowiec dla różnych gałęzi

¹² Mercer, T. A.; Pizzi, A. Consideration on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard. *Holzforschung Holzverwertung*, 1994, 46, 51-54.

przemysłu. Jest on wykorzystywany w przemyśle żywic syntetycznych, klejów, barwników, farb i lakierów. Jest także środkiem konserwującym i dezynfekującym, dlatego znalazł szerokie zastosowanie w produkcji kosmetyków i artykułów higienicznych. W farmacji, medycynie i biologii stosowany jest jako środek konserwujący i utrwalacz preparatów medycznych i biologicznych¹³.

Ze względu na dużą toksyczność oraz nadal powszechne stosowanie formaldehydu stanowi poważny problem i może być zagrożeniem dla zdrowia i życia. Ludzie są narażeni na działanie formaldehydu poprzez wdychanie gazów wydzielanych przez materiały lub bezpośrednio w wyniku wchłaniania przez skórę podczas kontaktu z płynnymi produktami. Kiedy formaldehyd przedostaje się do organizmu człowieka, najczęściej przez układ oddechowy, wiąże się z enzymami zawierającymi żelazo w postaci kwasu mrówkowego i powoduje niedotlenienie komórek. Prowadzi także do namnażania się wolnych rodników, które przyczyniają się do rozwoju nowotworów. W szczególności narażenie na formaldehyd powiązane jest z powodowaniem białaczki szpikowej, raka płuc i raka jamy nosowo-gardłowej^{14,15,16,17}. Badania pokazują, że formaldehyd w postaci gazowej może powodować alergie, w tym zapalenie skóry, oraz zaostrzać problemy z oddychaniem, zwłaszcza w przypadku osób chorych na astmę. Kontakt z gazem może powodować podrażnienie oczu, nosa i gardła, stany zapalne, łzawienie, pieczenie spojówek, ból gardła, bóle głowy, nudności, osłabienie i bezsenność. Z drugiej strony człowiek nie kumuluje formaldehydu w organizmie – w tkankach następuje stopniowe utlenianie, a okres półtrwania formaldehydu w osoczu człowieka szacuje się na 1–1,5 min.

¹³ Subasi, N.T. Formaldehyde Advantages and Disadvantages: Usage Areas and Harmful Effects on Human Beings. *Biochemical Toxicology: Heavy Metals and Nanomaterials*; IntechOpen: Londyn, Wielka Brytania, 2020.

¹⁴ Bosetti, C.; McLaughlin, J.K.; Tarone, R.E.; Pira, E.; La Vecchia, C. Formaldehyde and Cancer Risk: A Quantitative Review of Cohort Studies Through 2006. *Ann. Oncol.* 2008, 19, 29–43.

¹⁵ Swenberg, J.A.; Moeller, B.C.; Lu, K.; Rager, J.E.; Fry, R.C.; Starr, T.B. Formaldehyde Carcinogenicity Research: 30 Years and Counting for Mode of Action, Epidemiology, and Cancer Risk Assessment. *Toxicol. Pathol.* 2013, 41, 181–189.

¹⁶ Zhang, L.; Freeman, L.E.; Nakamura, J. Formaldehyde and Leukemia: Epidemiology, Potential Mechanisms, And Implications for Risk Assessment. *Environ. Mol. Mutagen.* 2010, 51, 181–191.

¹⁷ Sandvik, A.; Klingen, T.A.; Langård, S. Sinonasal Adenoid Cystic Carcinoma Following Formaldehyde Exposure in The Operating Theatre. *J. Occup. Med. Toxicol.* 2014, 9, 43.

Zgodnie z definicją zawartą w rozporządzeniu Unii Europejskiej pt. „Klasyfikacja, oznakowanie i pakowanie substancji i mieszanin” (CLP)¹⁸, od 2016 roku formaldehyd uznawany jest za substancję o rakotwórczości kategorii 1B (tj. substancję potencjalnie rakotwórczą dla człowieka) oraz o mutagenności kategorii 2, która opisuje substancje budzące obawy u ludzi ze względu na możliwość wywoływania dziedzicznych mutacji w komórkach rozrodczych u ludzi. Wspomniane klasyfikacje oparte są na dowodach uzyskanych z eksperymentów na ssakach i sprawiają, że maksymalne tolerowane zawartości w produktach konsumenckich są zwykle ustalane na 0,1%. Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) przeprowadziła i nadal prowadzi szereg badań oraz konsultacji dotyczących formaldehydu i substancji uwalniających formaldehyd oraz ich stosowania w UE, aby umożliwić wprowadzenie bardziej rygorystycznych norm i ograniczeń. Takiego zdania jest również Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC), będąca częścią Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), która w 2006 roku stwierdziła, że istnieją wystarczające dowody na to, że formaldehyd jest „rakotwórczy dla ludzi” i przyczynia się do zwiększonego ryzyka raka nosogardzieli i białaczki¹⁹.

Omówione klasyfikacje znajdują odzwierciedlenie w dokumentach przeznaczonych dla przemysłu płyt drewnopochodnych, który przetwarza ogromne ilości różnych żywic formaldehydowych. Od 2004 roku obowiązuje europejska norma EN 13986 dotycząca wyrobów drewnianych stosowanych w budownictwie. Płyty dzieli się na klasy emisji (E1–E3) w zależności od ilości uwalnianego z nich formaldehydu. Aby zaliczyć płytę do klasy E1, w dokładnie ustalonych warunkach testowych nie może ona wydzielać więcej niż 0,1 ppm formaldehydu. Agencja Ochrony Środowiska (EPA) z USA w swoim raporcie z 2010 roku umieściła informację, że formaldehyd jest „czynnikiem rakotwórczym dla ludzi”, a 6 lat później wydała dokument określający maksymalne poziomy emisji formaldehydu z różnych rodzajów wyrobów drewnopochodnych, które mieszczą się w zakresie 0,05–0,13 ppm.

¹⁸ <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.000.002> (dostęp 13.09.2024 r.).

¹⁹ IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; IARC: Lyon, Francja, 2006; Volume 88.

Taka klasyfikacja formaldehydu w sposób uzasadniony przyczynia się do jego negatywnego postrzegania i jest powodem wprowadzenia przepisów ograniczających dopuszczalne poziomy emisji tego związku, a także powodem do pracy nad alternatywnymi rozwiązaniami. Na początku lat 70-tych prowadzono szeroko zakrojone badania mające na celu zmniejszenie emisji formaldehydu z płyt drewnopochodnych. Efektem tych badań było wprowadzenie do praktyki przemysłowej kilku metod zmniejszania zawartości wolnego formaldehydu z około 100 mg na 100 g materiału do niecałych 8 mg na 100 g, a dokonano tego poprzez zmianę metody syntezy lub poprzez zastosowanie różnych modyfikatorów^{20,21}, którymi są substancje wiążące chemicznie formaldehyd, np. aminy (mocznik, amoniak, melamina), dicyjanodiamid, poliaminy, siarczyn sodu czy garbniki²². W związku z trwającymi pracami zmierzającymi do przeklasyfikowania formaldehydu, coraz bardziej rygorystycznymi normami dotyczącymi emisji formaldehydu oraz wzrostem świadomości ekologicznej, należy spodziewać się w przyszłości dalszej redukcji jego zawartości i emisji z produktów drewnopochodnych.

3. Zamienniki formaldehydu w żywicach aminowych i innych – alternatywne rozwiązania

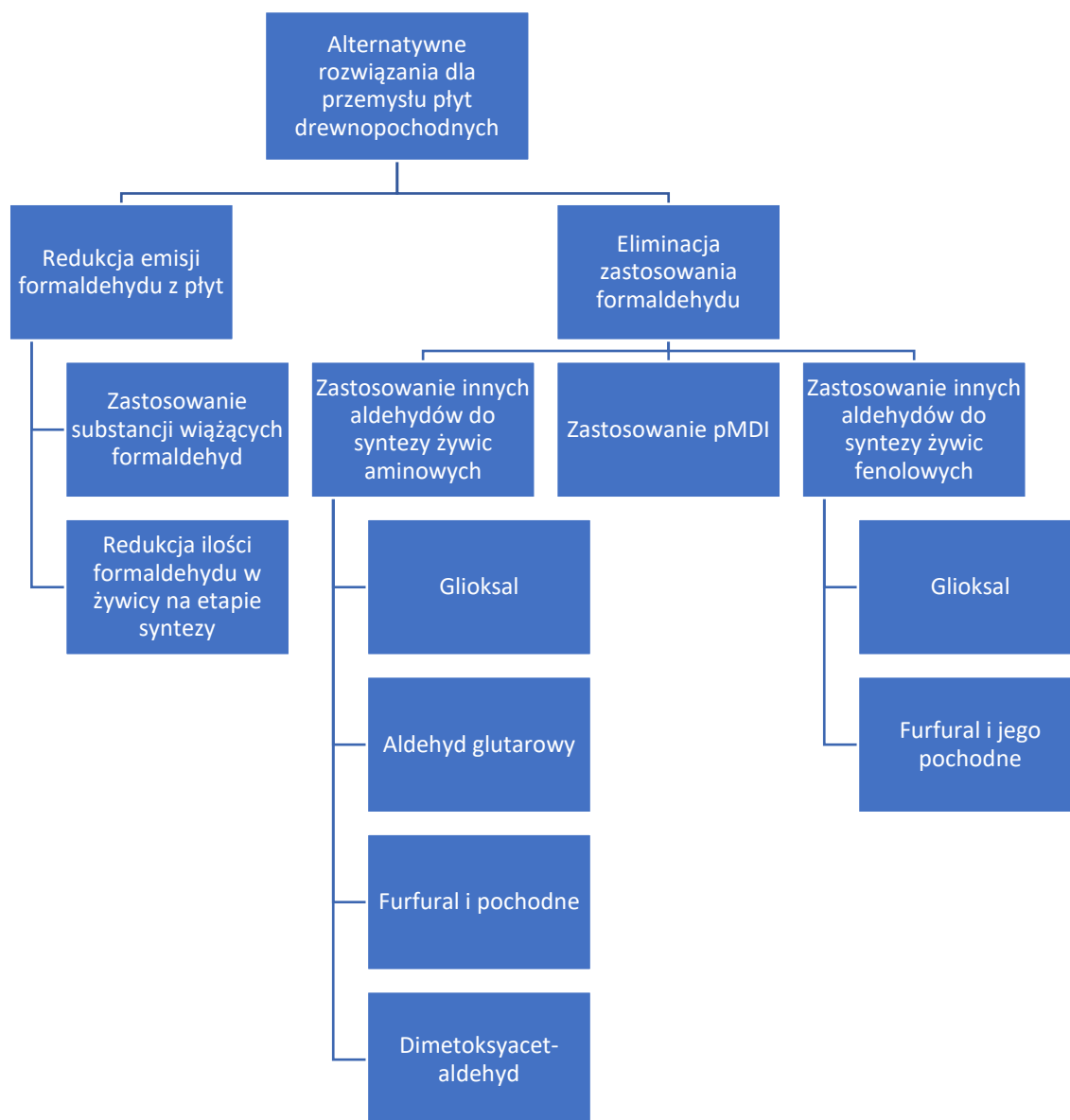
Konieczność ograniczenia lub wyeliminowania formaldehydu z produkcji różnego rodzaju wyrobów wynika z jego dużej toksyczności oraz obecności w produktach w postaci wolnej. Formaldehyd niezwiązany przedostaje się bezpośrednio do środowiska, natomiast formaldehyd związany uwalnia się w wyniku degradacji żywicy pod wpływem wysokiej wilgotności i temperatury. Przy coraz bardziej restrykcyjnych przepisach BHP, całkowita eliminacja formaldehydu i jego zastąpienie wydaje się jedną z najbardziej perspektywicznych metod ograniczenia obecności wolnego formaldehydu w gotowych produktach z drewna, choć ostatecznie ekonomiczność nowych spoiw

²⁰ Maslosh, V.Z.; Kotova, V.V.; Maslosh, O.V. Decreasing the Content of Free Formaldehyde in Urea-Formaldehyde Resins. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005, 78, 685.

²¹ Matyašovský, J.; Sedláčik, J.; Novák, I.; Jurkovič, P.; Duchovič, P. Lowering of formaldehyde emission from modified UF resin with collagen polymers. *Ann. WULS-SGGW For. Wood Technol.* 2015, 92, 284–289.

²² Kariuki, S.W.; Wachira, J.; Kawira, M.; Murithi, G. Formaldehyde Use and Alternative Biobased Binders for Particleboard Formulation: A Review. *J. Chem.* 2019, 5256897.

i dobre wyniki parametrów użyteczności technologicznej są decydującymi czynnikami we wprowadzaniu rozwiązań do praktyki przemysłowej²³. W poniższym rozdziale dokonano przeglądu alternatywnych rozwiązań dla branży płyt drewnopochodnych, które zestawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Zestawienie alternatywnych rozwiązań dla przemysłu płyt drewnopochodnych, opracowanie własne

²³ Solt, P.; Konnerth, J.; Gindl-Altmutter, W.; Kantner, W.; Moser, J.; Mitter, R.; Herwijnen, H.W.G. Technological Performance of Formaldehyde-Free Adhesive Alternatives for Particleboard Industry. Int. J. Adhes. Adhes. 2019, 94, 99–131.

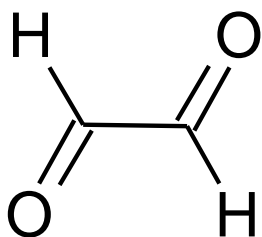
3.1. Żywice na bazie amin

Żywice aminowe są najważniejszym rodzajem spoiw w przemyśle płyt drewnopochodnych, stosowanym głównie do produkcji płyt wiórowych i płyt pilśniowych średniej gęstości. W literaturze ostatnich lat wskazuje się na możliwość wykorzystania alternatywnych aldehydów do syntezy różnego rodzaju żywic, przeznaczonych dla różnych gałęzi przemysłu, w tym także dla przemysłu płyt drewnopochodnych. Badania najczęściej skupiają się na wytwarzaniu płyt z zastosowaniem żywic bezformaldehydowych oraz ocenie ich właściwości wytrzymałościowych (Tab. 1).

Tabela 1. Zestawienie właściwości żywic bezformaldehydowych i płyt drewnopochodnych

Zamiennik formaldehydu	Właściwości żywicy	Właściwości płyty	Lit.
Glioksal	Wygląd jasnożółta ciecz Lepkość 41.0 mPa·s Sucha masa 54.7%	Wytrzymałość na ścinanie na sucho 0.90 MPa	33
Glioksal	Wygląd jasnożółta ciecz Lepkość 25.0 mPa·s Sucha masa 48.2%	Wytrzymałość na ścinanie na sucho 0.98 MPa	34
Glioksal	Wygląd jasnożółta ciecz Lepkość 65–500 mPa·s Sucha masa 48.8–51.6%	Wytrzymałość na ścinanie na sucho 0.70–0.93 MPa	35
Glioksal + aldehyd glutarowy	Lepkość 390–2890 mPa·s Sucha masa 48.5–49.0%	Wytrzymałość na ścinanie na sucho 0.59–0.76 MPa	36
Aldehyd glutarowy	Lepkość 1000 mPa·s Sucha masa 56.0–60.0%	Wytrzymałość na ścinanie 2.83–5.91 MPa	37

3.1.1. Glioksal



Nazwa: etano-1,2-dion, etanodial, aldehyd szczawiowy
CAS: 107-22-2
T. krystalizacji: 15 °C
T. wrzenia: 51 °C
Dostępny handlowo jako 40% roztwór wodny

Rys. 5. Struktura glioksalu

Ze względu na niską toksyczność, glioksal - najprostszy alifatyczny związek dikarbonylowy - jest potencjalnie doskonałym substytutem formaldehydu. Średnia dawka śmiertelna tego związku wynosi 3300 mg/kg (doustnie, szczur)²⁴. Przemysłowo otrzymywany był od lat 40-tych XX wieku w wyniku reakcji acetaldehydu z kwasem azotowym lub utleniania glikolu etylenowego powietrzem w fazie gazowej wobec katalizatora srebrowego lub miedziowego (metoda zbliżona do otrzymywania formaldehydu). Główni producenci glioksalu na świecie to: BASF, Silver Fern Chemical, Eastman Chemical, Dow Chemical Co., Huntsman Corp., Formosa Plastics Group, INEOS, ME Global B.V., Shell Chemicals, Reliance Industries, SINOPEC, Clariant, Alberta & Orient Glycol i Nan Ya Plastics Corp.

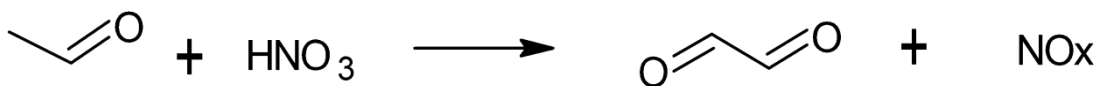
3.1.1.1. Przemysłowe metody otrzymywania glioksalu

3.1.1.1.1. Z acetaldehydu

Utlenianie acetaldehydu do glioksalu w obecności kwasu azotowego (Rys. 6) zostało opisane w 1875 roku, a jego przemysłowe wykorzystanie zostało opatentowane w 1942 roku²⁵. Reakcja jest prowadzona w sposób ciągły w temperaturze 40°C w fazie ciekłej. Maksymalna wydajność wynosi 70%. Po usunięciu nieprzereagowanego acetaldehydu otrzymuje się surowy roztwór glioksalu zanieczyszczony kwasami: octowym, mrówkowym i glioksalowym. Produkt oczyszcza się na żywicy jonowymiennej i zateża do 40% roztworu wodnego. Metoda ta jest stosowana do czasów obecnych, jednak brak jest nowszych doniesień literaturowych.

²⁴ Karpov, A.; Walsdorff, C.; Siemer, M.; Mattioda, G.; Blanc, A. Glyoxal. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2022.

²⁵ I. G. Farbenindustrie AG, BF 885931, 1942.



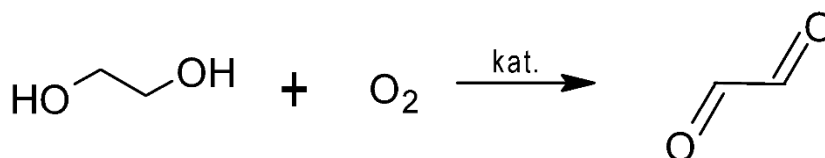
Rys. 6. Utlenianie acetaldehydu

Utlenianie acetaldehydu jest metodą niekorzystną pod względem wpływu na środowisko. W procesie tym powstają duże ilości tlenków azotu, głównie podtlenek azotu oraz tlenek azotu(II), które są uciążliwe w zagospodarowaniu i szkodliwe dla środowiska. Dodatkowo niska selektywność procesu powoduje, że metoda ta nie jest opłacalna.

Istnieje również możliwość przeprowadzenia reakcji acetaldehydu z tlenkiem selenu²⁶. W procesie tym otrzymuje się glioksal z wydajnością 84%, która jest wyższa niż w przypadku użycia kwasu azotowego. Selen może być ponownie utleniony nadtlakiem wodoru. Metoda ta nie została wdrożona do przemysłu.

3.1.1.1.2. Z glikolu etylenowego

Glioksal otrzymuje się również w reakcji glikolu etylenowego z powietrzem w obecności katalizatora (Rys. 7), którym przeważnie są srebro i/lub miedź na nośniku (obecnie stopy metali, tlenki metali)²⁷. Proces ten realizuje się w analogiczny sposób do sposobu otrzymywania formaldehydu z metanolu. Utlenianie prowadzi się w obecności katalizatora dehydrogenacji w temperaturze 400-600°C w reaktorze przepływowym. Wydajność procesu wynosi 70-80%. Głównym produktem ubocznym jest formaldehyd. W Tabeli 2 zestawiono doniesienia patentowe związane z tą metodą wraz z modyfikacjami jakie zostały wprowadzone w celu poprawy wydajności i konwersji.



Rys. 7. Utlenianie glikolu etylenowego

²⁶ Air Liquide, FR 2038575, 1969.

²⁷ J. F. Bohmfalk, R. W. McNamee and R. P. Barry, Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 786–794.

Tabela 2. Zestawienie patentów dotyczących procesu utleniania glikolu etylenowego do glioksalu

Patent	Katalizator	Modyfikacja	Temp., °C	Wydajność glioksalu	Pozostałość
US 2339282 (1944)	miedź- krzemionka -mangan	nawrót glikolu	275-350	65,50%	7,5% formaldehydu i kwasu mrówkowego
US 2339346 (1944)	miedź- krzemionka -mangan	halogenki organiczne	275-350	50%	8% formaldehydu
US 2339347 (1944)	miedź- krzemionka -mangan	---	275-350	16%	28,8% formaldehydu i kwasu mrówkowego
US 2339348 (1944)	miedź- krzemionka -mangan	promotor - srebro lub tlenki metali	275-350	50%	5% formaldehydu
DE 1967147 (1969)	srebro	promotor- fosforany	430	70%	konwersja 90,4%
GB 1272592 (1972)	miedź-cyna	promotor - fosforany	375	75%	konwersja 85%
GB 1272592 (1972)	miedź- srebro	promotor - fosforany	400	72%	konwersja 90,5%
GB 1272592 (1972)	srebro	promotor - fosforany	430	70%	konwersja 90,4%
US 4282374 (1981)	miedź	dodatek fosforanu trimetylu	300	67,00%	konwersja 85,5%
US 4503261 (1985)	srebro/mie dź	dodatek fosforanu trimetylu	600	77,30%	konwersja 99,9%
US 4814513 (1989)	miedź	dodatek fosforanu trimetylu	360	77,10%	konwersja 96,6%

3.1.1.1.3. Oczyszczanie mieszaniny poreakcyjnej

W patencie²⁸ szczegółowo opisano sposób postępowania z mieszaniną poreakcyjną. Mieszanina poreakcyjna obok produktu głównego – glioksalu, zawiera również nieprzereagowany glikol etylenowy, formaldehyd oraz wodę. Przygotowanie wodnego roztworu glioksalu z gorącego gazu reakcyjnego odbywa się w następujący sposób:

- ochłodzenie mieszaniny poreakcyjnej poniżej temperatury kondensacji glikolu etylenowego, ale powyżej punktu kondensacji glioksalu, dzięki czemu oddzielają się również wyżej wrzące niepożądane produkty uboczne takie jak: 2,3-dihydroksydioksan, aldehyd glikolowy, kwas glikolowy i inne wysokowrzące barwne zanieczyszczenia. Temperatura ta jest zależna od składu mieszaniny reakcyjnej i wynosi około 50 °C,
- usunięcie formaldehydu poprzez ogrzewanie mieszaniny do temperatury 90-105°C wraz z przedmuchem gazu obojętnego,
- usunięcie domieszek kwasów organicznych (głównie: kwas mrówkowy, kwas glikolowy i kwas glioksalowy) z wykorzystaniem żywic jonowymiennych (anionowych) z wolnymi grupami zasadowymi,
- zaleca się, aby oczyszczanie wodnego roztworu glioksalu przebiegało poniżej stężenia 50%. Wyższe stężenie glioksalu powoduje znaczny wzrost lepkości mieszaniny.

3.1.1.1.4. Inne surowce

Glioksal może być ponadto otrzymywany poprzez utlenianie etylenu w roztworze wodnym kwasu azotowego (V) w obecności soli palladu^{29,30} lub utlenianie powietrzem bądź tlenkiem selenu osadzonym na nośniku. Istnieją również metody polegające na utlenianiu acetylenu³¹ lub benzenu³² z ozonem. Te metody, z uwagi na ceny i dostępność surowców, nie są stosowane w przemyśle.

²⁸ Evonik LCL Ltd, GB 1272592, 1972.

²⁹ BASF, DE 1 166 173, 1962.

³⁰ BASF, DE 1 231 230, 1964.

³¹ Imperial Chemical Industries, GB 1 071 902, 1965.

³² Inmont Corp., US 3 637 860, 1968.

3.1.1.2. Zastosowanie gliksalu

Gliksal wykorzystywany jest przede wszystkim w przemyśle rafineryjnym jako środek sieciujący oraz odsiarczający. Pozostałe zastosowania to m.in. tekstylia, przemysł garbarski, kosmetyczny i produkcja papieru pakowego.

W kilku publikacjach opisane zostało zastosowanie gliksalu jako substytutu formaldehydu w produkcji spoiw do drewna. W 2014 roku Deng i in. zastosowali gliksal do przygotowania żywic gliksalowo-monometylolomocznikowych. Żywice te scharakteryzowano za pomocą spektroskopii FTIR i ^{13}C NMR oraz zbadano podstawowe właściwości i siłę wiązania wytworzonych płyt ze sklejki, potwierdzając, że mogą one być bezpośrednio stosowane jako materiał meblowy w suchych warunkach³³.

W 2014 roku Deng i in. zsyntetyzowali żywicę mocznikowo-gliksalową w warunkach słabo kwasowych i zbadali siłę wiązania w sklejce. Żywicę scharakteryzowano za pomocą spektrometrii mas (MAL-DI-TOF-MS) oraz opisano mechanizm jej powstawania. Wyniki wykazały, że wytworzona płyta może być bezpośrednio wykorzystana jako materiał do dekoracji wnętrz i produkcji mebli³⁴.

W wyniku innych prac w 2017 roku Deng i in. otrzymali żywice melaminowo-gliksalowe i scharakteryzowali ich strukturę za pomocą ^{13}C NMR i MALDI-TOF-MS. Zmierzono energię aktywacji sieciowania tych żywic i stwierdzono, że jest ona wyższa niż w przypadku żywic melaminowo-formaldehydowych, co może stanowić ograniczenie w praktycznym zastosowaniu jako spoiwa w przemyśle drzewnym³⁵.

W 2018 roku Xi i in. podali, że żywice melaminowo-gliksalowo-glutarowe mogą być wykorzystane w procesie wytwarzania płyt drewnopochodnych do zastosowań wewnętrznych i zewnętrznych³⁶. Żywice melaminowo-gliksalowe przygotowano w stosunku molowym 1:6 i dodano niewielkie ilości aldehydu glutarowego w celu

³³ Deng, S.; Du, G.; Li, X.; Xie, X. Performance, Reaction Mechanism, and Characterization of Glyoxal–Monomethylol Urea (G–MMU) Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 5421–5431.

³⁴ Deng, S.; Du, G.; Li, X.; Pizzi, A. Performance and Reaction Mechanism of Zero Formaldehyde-Emission Urea-Glyoxal (UG) Resin. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014, 45, 2029–2038.

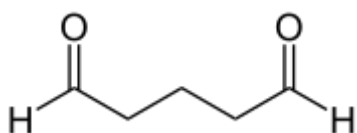
³⁵ Deng, S.; Pizzi, A.; Du, G.; Lagel, M.C.; Delmotte, L.; Abdalla, S. Synthesis, Structure Characterization and Application of Melamine-Glyoxal Adhesive Resins. *Eur. J. Wood Prod.* 2017, 76, 283–296.

³⁶ Xi, X.; Pizzi, A.; Amirou, S. Melamine–Glyoxal–Glutaraldehyde Wood Panel Adhesives without Formaldehyde. *Polymers* 2017, 10, 22.

poprawy wodoodporności płyt drewnopochodnych oraz zastosowano ciecz jonową jako utwardzacz. Strukturę żywicy opisano metodami analitycznymi (FTIR, MALDI).

Ponadto żywice aminowe są jednymi z najważniejszych środków do garbowania skór. W 2015 roku w miejsce konwencjonalnej żywicy melaminowej na bazie formaldehydu zastosowano żywicę melaminowo-glioksalową, charakteryzującą się lepszymi właściwościami garbującymi³⁷. Żywice mocznikowo-glioksalowe lub melaminowo-glioksalowe można również stosować do kapsułkowania związków lotnych, głównie zapachów³⁸.

3.1.2. Aldehyd glutarowy



Nazwa: pentano-1,5-dial, glutaraldehyd, glutaral

CAS: 111-30-8

T. topnienia: -33 °C (50% roztwór wodny)

T. wrzenia: 101–102 °C (50% roztwór wodny)

Dostępny handlowo jako 25, 50% oraz 75% roztwór wodny

Rys. 8. Struktura aldehydu glutarowego

Glutaraldehyd jest związkiem organicznym zawierającym pięć atomów węgla w łańcuchu oraz dwie grupy formylowe. Zwykle stosowany jest jako roztwór wodny, zawierający zbiór hydratów, pochodnych cyklicznych i produktów kondensacyjnych. Pierwszy raport o syntezie glutaraldehydu ukazał się w 1908 roku, ale po raz pierwszy komercyjnie został zastosowany około 30 lat temu³⁹.

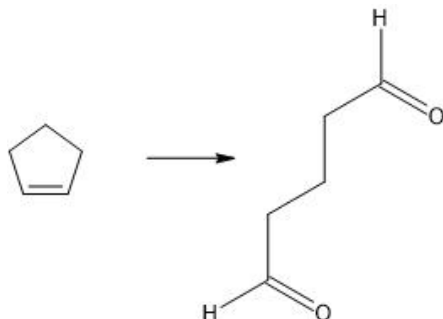
³⁷ Saleem, R.; Adnan, A.; Qureshi, F.A. Synthesis and Application of Eco-Friendly Amino Resins for Retanning of Leather under Different Conditions. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2015, 99, 8–15.

³⁸ Leon, G.; Paret, N.; Fankhauser, P.; Grenno, D.; Erni, P.; Ouali, L.; Berthier, D.L. Formaldehyde-Free Melamine Microcapsules as Core/Shell Delivery Systems for Encapsulation of Volatile Active Ingredients. *RSC Adv.* 2017, 7, 18962.

³⁹ <https://www.industrialchemicals.gov.au/sites/default/files/PEC3-Glutaraldehyde.pdf>
(dostęp 13.09.2024 r.)

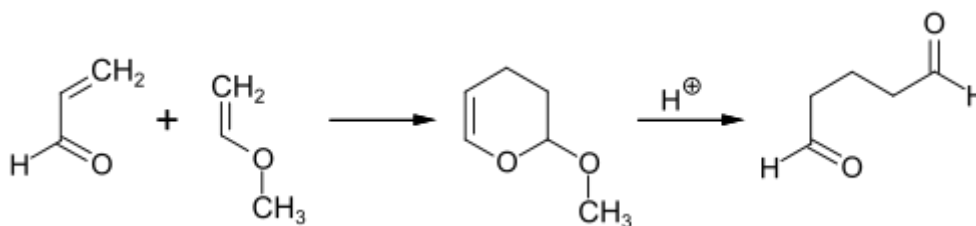
3.1.2.1. Metody otrzymywania aldehydu glutarowego

Aldehyd glutarowy jest wytwarzany na skalę przemysłową poprzez katalityczne utlenianie cyklopentenu (Rys. 9) za pomocą nadtlenku wodoru i w obecności katalizatorów heteropolikwasowych na bazie kwasu wolframowego⁴⁰.



Rys. 9. Utlenianie cyklopentenu

Alternatywnie można go wytworzyć w reakcji Dielsa-Aldera z akroleiną i eterami winylowym, po której następuje hydroliza (Rys. 10).



Rys. 10. Reakcja akroleiny z eterem winylowym

3.1.2.2. Zastosowanie aldehydu glutarowego

Glutaraldehyd jest stosowany przede wszystkim jako środek dezynfekujący, biocyd do uzdatniania wody, środek konserwujący w olejach przemysłowych oraz środek utrwalający w mikroskopii elektronowej i świetlnej oraz w histochemii.

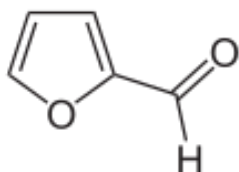
W 2010 roku Mamiński i in. opisali syntezę spoiwa bezformaldehydowego na bazie mocznika i aldehydu glutarowego. Stwierdzono, że do uzyskania zadowalającego działania jako kleju konieczne było zmieszanie z nano- Al_2O_3 ⁴¹.

⁴⁰ Furukawa, H.; Nakamura, T.; Inagaki H.; Nishikawa, E. Imai, Ch.; Misono, M. Oxidation of Cyclopentene with Hydrogen Peroxide Catalyzed by 12-Heteropoly Acids. Chemistry Letters 1988, 17:5, 877-880

⁴¹ Mamiński, M.Ł.; Król, M.E.; Grabowska, M. Simple Urea-Glutaraldehyde Mix Used as A Formaldehyde-Free Adhesive: Effect of Blending with Nano- Al_2O_3 . Eur. J. Wood Prod. 2011, 69, 505–506.

Zastosowanie żywic aminowych syntezowanych z wykorzystaniem aldehydu glutarowego jest bardziej zauważalne w przemyśle skórzanym. Do produkcji skór wykorzystuje się formaldehyd, co ostatecznie powoduje, że gotowy produkt przyczynia się do zwiększenia emisji wolnego formaldehydu. Obecnie przemysł garbarski stoi przed technicznym wyzwaniem, aby produkować skóry wysokiej jakości, spełniające standardy ekologiczne i bezpieczeństwa. Konceptje oznakowania ekologicznego wzbudziły świadomość konieczności produkcji skór niezawierających formaldehydu. W 2015 roku formaldehyd został zastąpiony aldehydem glutarowym⁴². Żywica melaminowa, zsyntezowana z zastosowaniem aldehydu glutarowego, z powodzeniem może być stosowana jako środek do garbowania skór, którego zadaniem jest nadawanie skórom wymaganych właściwości fizykochemicznych, w tym wytrzymałości na rozciąganie i rozdieranie.

3.1.3. Furfural i 5-hydroksymetylofurfural



Nazwa: 2-furaldehyd, furfural, furfurol, 2-formylofuran, aldehyd 2-furylowy

CAS: 98-01-1

T. topnienia: -36,5 °C

T. wrzenia: 169–163 °C

Rys. 11. Struktura furfuralu

Furfural jest związkiem organicznym zawierającym grupę aldehydową przyłączoną do pozycji 2 furanu. Furfural jest produktem odwodnienia cukrów, np. pochodzących z kolb kukurydzy, owsa czy otrębów pszennych. Nazwa furfural pochodzi od łacińskiego słowa *furfur* oznaczającego otręby i nawiązuje do źródła jego pochodzenia. Oprócz etanolu, kwasu octowego i cukru, furfural jest więc jedną z najważniejszych organicznych substancji chemicznych, które można otrzymać z naturalnych prekursorów.

⁴² Saleem, R.; Adnan, A.; Qureshi, F.A. Synthesis and Application of Formaldehyde Free Melamine Glutaraldehyde Amino Resin as An Effective Retanning Agent. Indian J. Chem. Technol. 2015, 22, 1–2.

3.1.3.1. Metody otrzymywania furfuralu i jego pochodnych

Furfural można otrzymać przez katalizowane kwasem odwodnienie cukrów 5-węglowych (pentoz), zwłaszcza ksylozy. Cukry te można otrzymać z pentozanów otrzymywanych z hemicelulozy obecnej w biomasie lignocelulozowej⁴³.

3.1.3.2. Zastosowanie furfuralu i jego pochodnych

Furfural jest surowcem chemicznym przekształcanym na drodze reakcji chemicznych w inne chemikalia (alkohol furfurylowy, alkohol tetrahydrofurfurylowy, furan i jego pochodne, np. metyloctetrahydrofuran), polimery, rozpuszczalniki, paliwa. Uwodornienie furfuralu pozwala uzyskać alkohol furfurylowy, który jest wykorzystywany w syntezie żywic furanowych, stosowanych do tworzenia termoutwardzalnych kompozytów, cementów, żywic odlewniczych i powłok. Sam furfural jest również rozpuszczalnikiem chemicznym.

5-Hydroksymetylofurfural jako pochodna furfuralu jest substancją chemiczną pochodzenia biologicznego o szerokim zakresie możliwych zastosowań, np. w produkcji rozpuszczalników, paliw, polimerów i klejów⁴⁴.

W 2018 roku zastosowano 5-hydroksymetylofurfural jako modyfikator poprawiający właściwości żywic melaminowo-glioksalowych. Przygotowaną żywicę przetestowano jako klej do sklejki i wykazano, że energia utwardzania - aktywacji żywicy jest niższa w porównaniu z niemodyfikowaną żywicą melaminowo-glioksalową⁴⁵.

W 2018 roku Zhou i in. opisali zastosowanie furfuralu jako substytutu formaldehydu w syntezie żywicy melaminowej. Bezformaldehydowa żywica

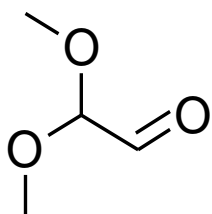
⁴³ Shuo Chen, Robert Wojcieszak, Franck Dumeignil, Franck Dumeignil, Eric Marceau, Sébastien Royer. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.* 2018, 118, 22, 11023–11117

⁴⁴ Thoma, C.; Konnerth, J.; Sailer-Kronlachner, W.; Rosenau, T.; Potthast, A.; Solt, P.; Herwijnen, W.G.H. Hydroxymethylfurfural and its Derivatives: Potential Key Reactants in Adhesives. *ChemSusChem* 2020, 13, 5408–5422.

⁴⁵ Xi, X.; Liao, J.; Pizzi, A.; Gerardin, C.; Amirou, S.; Delmotte, L. 5-Hydroxymethyl Furfural Modified Melamine Glyoxal Resin. *J. Adhes.* 2019, 96, 1167–1185.

melaminowa wykazała doskonałe wyniki w obróbce skóry⁴⁶. Dzięki sztywnemu pierścieniowi furanowemu zwiększono grubość i temperaturę skurczu skóry.

3.1.4. Dimetoksyetanal



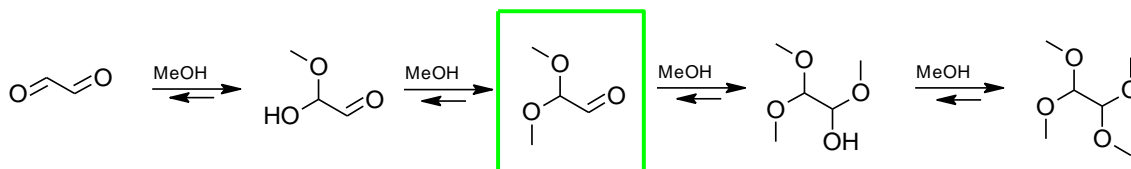
Nazwa: DME, dimetoksyacetaldehyd, 2,2'-metoksyacetaldehyd, acetal dimetylogliksalu
 CAS: 51673-84-8
 T. wrzenia: 102 °C
 Dostępny handlowo jako 60% roztwór wodny

Rys. 12. Struktura dimetoksyetanal

Kolejnym związkiem, który można zastosować w syntezie bezformaldehydowych żywic aminowych z wykorzystaniem melaminy lub mocznika, jest dimetoksyetanal. DME jest nielotnym i nietoksycznym aldehydem oraz pochodną gliksalu. DME można otrzymać w kontrolowanej reakcji metanolu z gliksalem w środowisku kwasowym. W porównaniu do gliksalu, w którym dwie sąsiadujące ze sobą grupy aldehydowe zapewniają bardzo wysoką reaktywność, DME wykazuje funkcjonalność formaldehydu zawierającego jedną grupę formylową. Podobnie jak formaldehyd, DME może reagować z melaminą i mocznikiem w podobnych zakresach pH, ale jego poziom reaktywności jest znacznie niższy.

3.1.4.1. Metody otrzymywania dimetoksyacetaldehydu

Acetalizacja gliksalu za pomocą metanolu prowadzi w pierwszej kolejności do powstania hemiacetalu, a następnie acetalu (Rys. 13). Podstawienie każdej kolejnej cząsteczki alkoholu jest trudniejsze, ponadto reakcja powstawania acetalu jest reakcją równowagową, co dodatkowo utrudnia otrzymanie pożądanego produktu.



Rys. 13. Acetalizacja gliksalu

⁴⁶ Zhou, J.B.; Li, P.L.; Jian-Fei, Z.; Liao, X.P.; Bi, S. Preparation of Formaldehyde-Free Melamine Resin Using Furfural as Condensation Agent and Its Retanning Performances Investigation. J. Am. Leather Chem. Assoc. 2018, 113, 198–206.

Dimetoksyacetaldehyd można otrzymać z gliksalu przy zastosowaniu siarczanu (VI) cyrkonu (II) jako katalizatora. Badania wykazały, że po 2 godzinach prowadzenia procesu otrzymano 68% DME oraz 11% diacetalu gliksalu i metanolu. Badania były prowadzone z co najmniej 7-krotnym nadmiarem alkoholu. Dodatkowo zauważono, że wydłużenie czasu reakcji prowadzi do spadku selektywności DME.

W patencie⁴⁷ z 2004 roku opisano metodę otrzymywania diacetali z aldehydów i ketonów, w których grupy karbonylowe sąsiadują ze sobą. Jako katalizator stosowany był kwas p-toluenosulfonowy. Autorzy pracy podają wydajność TME (TME – 1,1',2,2'-terametoksyetan) oraz DME, który jest jedynym produktem ubocznym. Najwyższą wydajność wynoszącą 92% otrzymano przy zastosowaniu 12-krotnego nadmiaru metanolu i czasie reakcji 8 godzin. Zastosowanie jedynie 4-krotnego nadmiaru alkoholu prowadzi do otrzymania TME z wydajnością 55%.

3.1.4.2. Zastosowanie dimetoksyacetaldehydu

Dimetoksyacetaldehyd jest przede wszystkim wykorzystywany jako dwuwęglowy odczynnik elektrofilowy w szerokim spektrum reakcji chemicznych.

W 2008 roku Despres i in. przedstawili syntezę żywicy melaminowo-mocznikowo-dimetoksyacetaldehydowej z wykorzystaniem kwasu gliksalowego⁴⁸. Zastosowanie kwasu gliksalowego podczas reakcji umożliwiło utworzenie oligomerów, zarówno na drodze kondensacji aldolowej, jak i kondensacji kwasu gliksalowego z dwiema cząsteczkami melaminy z wytworzeniem dimerów. Strukturę żywic określono za pomocą analizy MALDI-TOF i ¹³C NMR. Stwierdzono, że żywice te nie spełniały wymagań jakościowych, w związku z czym konieczny był dodatek izocyjanianu (pMDI) w celu spełnienia odpowiednich norm wytrzymałości mechanicznej płyt drewnopochodnych.

Syntezę żywic na bazie dimetoksyetanalu oraz badania nad ich zastosowaniem jako spoiwo do płyt opisali w 2010 roku Properzi i in. Stwierdzili oni, że wszystkie receptury spełniają wymagania aktualnych norm dla płyt wiórowych klasy P2 do zastosowań ogólnych. Autorzy wskazali na główne zalety DME, takie jak bezbarwność,

⁴⁷ Evonik Operations GmbH, EP 1 460 052, 2004.

⁴⁸ Despres, A.; Pizzi, A.; Vu, C.; Pasch, H. Formaldehyde-Free Aminoresin Wood Adhesives Based on Dimethoxyethanal. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 3908–3916.

niska toksyczność, łatwość użycia i wysoka stabilność w temperaturze pokojowej, ale także w wyniku badań stwierdzili, że należy zwiększyć reaktywność spoiwa, aby spełnić wymagania przemysłu drzewnego⁴⁹.

Żywice mocznikowo-dimetoksyetanowe i ich zastosowanie w przemyśle drzewnym zastało przedstawione w 2010 roku przez Despres i in. Żywice te nie spełniały wymagań technicznych ze względu na niższą reaktywność DME w stosunku do formaldehydu, dlatego, aby spełnić wymagania przemysłu, konieczny był dodatek 14% izocyjanianu (pMDI)⁵⁰.

3.2. Żywice na bazie fenoli, ligniny i tanin

Stosowane w przemyśle żywice fenolowe otrzymywane są głównie z fenolu oraz formaldehydu. Do produkcji płyt drewnopochodnych można stosować żywice fenolowe, zwłaszcza te wytwarzane z surowców naturalnych (garbniki lub ligniny)⁵¹ oraz aldehydów alternatywnych do formaldehydu. Istnieją również doniesienia literaturowe, że aldehydy pochodzące z ligniny mogą stanowić potencjalny zamiennik formaldehydu w syntezie żywic fenolowych.

3.2.1. Glioksal

Taniny to naturalne związki, które ze względu na obecność grup fenolowych mogą być stosowane jako substytut fenolu w syntezie żywic. W 2005 roku Ballerini i in. zsyntetyzowali żywice taninowo-glioksalowe, które zostały wykorzystane jako spoiwo w produkcji płyt drewnopochodnych. Stwierdzono, że w tym przypadku glioksal można zastosować jako utwardzacz, a właściwości mechaniczne płyt można poprawić poprzez dodatek polimerycznego izocyjanianu (pMDI)⁵².

Żywice można również otrzymać poprzez zastąpienie fenolu ligniną, która jest materiałem bezpieczniejszym i przyjaznym dla środowiska. Ligniny to tani materiał,

⁴⁹ Properzi, M.; Wieland, S.; Pichelin, F.; Pizzi, A.; Despres, A. Formaldehyde-Free Dimethoxyethanal-Derived Resins for Wood-Based Panels. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2010, 24, 1787–1799.

⁵⁰ Despres, A.; Pizzi, A.; Vu, C.; Delmotte, L. Colourless Formaldehyde-Free Urea Resin Adhesives for Wood Panels. *Eur. J. Wood Prod.* 2010, 68, 13–20.

⁵¹ Hemmilä, V.; Adamopoulos, S.; Karlsson, O.; Kumar, A. Development of Sustainable Bio-Adhesives for Engineered Wood Panels—A Review. *RSC Adv.* 2017, 7, 38604–38630.

⁵² Ballerini, A.; Despres, A.; Pizzi, A. Non-Toxic, Zero Emission Tannin-Glyoxal Adhesives for Wood Panels. *Holz. Roh. Werkst.* 2005, 63, 477–478.

zawierający grupy fenolowe, oraz będący przedmiotem wielu prac badawczych od lat 80. XX wieku^{53,54,55}.

W 2007 roku Mansouri i in. przedstawili syntezę spoiwa do drewna na bazie ligniny, przygotowanego bez formaldehydu, który zastąpiono gliksalem^{56,57}. Żyvice o takim składzie zapewniły dobre właściwości mechaniczne płyt drewnopochodnych i wykazały wystarczającą reaktywność.

Żyvice na bazie ligniny z wykorzystaniem gliksalu⁵⁸ zastały opisane przez Lei i in. w 2007 roku. Przetestowano wewnętrzną siłę wiązania w płytach drewnopochodnych i okazała się ona wystarczająco dobra, aby spełnić wymagania odpowiednich międzynarodowych norm dotyczących paneli do zastosowań wewnętrznych. Zadowolające właściwości płyt drewnopochodnych uzyskali także w 2007 roku Amaral-Labat i in. gdy do gliksalowanej ligniny lub taniny wprowadzili gliksalowaną mąkę sojową⁵⁹. W celu scharakteryzowania struktury żywicy na bazie ligniny i gliksalu wykorzystać można spektrometrię mas MALDI-TOF⁶⁰.

W 2018 roku Ang i in. zastosowali gliksalowaną alkaliczną żywicę ligninowo-fenolową w celu poprawy stabilności płyt wytworzonych z drewna gatunku Green jelutong (*Dyera costulata*)⁶¹. W 2019 roku Younesi-Kordkheili i in. zsyntetyzowali żywicę

⁵³ Nimz, H.H. Lignin-based adhesives. In: Wood Adhesives Chemistry and Technology; Pizzi, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1983; Volume 1, pp. 247–288.

⁵⁴ Newman, W.H.; Glasser, W.G. Engineering Plastics from Lignin, XII: Synthesis and Performance of Lignin Adhesives with Isocyanate And Melamine. *Holzforschung* 1985, 39, 345–353.

⁵⁵ Gardner, D.; Sellers, T., Jr. Formulation of a Lignin-Based Plywood. *For. Prod. J.* 1986, 36, 61–67.

⁵⁶ Mansouri, N.E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 1690–1699.

⁵⁷ Mansouri, N.E.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-Based Wood Panel Adhesives without Formaldehyde. *Holz. Roh. Werkst.* 2007, 65, 65–70.

⁵⁸ Lei, H.; Pizzi, A.; Du, G. Environment-Friendly, Mixed Tannin/Lignin Wood Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 107, 203–209.

⁵⁹ Amaral-Labat, G.A.; Pizzi, A.; Goncalves, A.R.; Celzard, A.; Rigolet, S. Environment-Friendly Soy Flour-Based Resins without Formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 624–632.

⁶⁰ Navarrete, P.; Pizzi, A.; Pasch, H.; Delmotte, L. Study on Lignin-Glyoxal Reaction by MALDI-TOF and CP-MAS 13C NMR. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012, 26, 1069–1082.

⁶¹ Ang, A.F.; Ashaari, Z.; Bakar, E.S.; Ibrahim, N.A. Possibility of Enhancing the Dimensional Stability of Jelutong (*Dyera costulata*) Wood Using Glyoxalated Alkali Lignin-Phenolic Resin as Bulking Agent. *Eur. J. Wood Prod.* 2018, 76, 269–282.

fenolowo-ligninowo-glioksalową oraz ocenili jej zastosowanie do produkcji płyt wiórowych poprzez ocenę właściwości fizycznych i mechanicznych płyt⁶². Do modyfikacji ligniny stosowano także ciecze jonowe, co w efekcie prowadziło do przyspieszenia czasu utwardzania i obniżenia temperatury utwardzania żywicy⁶³.

W 2019 roku Aziz i in. wykorzystali ligninę do syntezy żywicy, która została przygotowana z łupin orzecha kokosowego. Otrzymaną ligninę kraftową i ligninę sodową scharakteryzowano różnymi technikami, a następnie otrzymano żywicę z zastosowaniem gliksalu. Żywice te przeznaczone były do stosowania jako spoiwo do drewna⁶⁴. Opracowano także spoiwo do drewna z wykorzystaniem ligniny kenaf i gliksalu, które scharakteryzowano w 2019 roku⁶⁵.

W 2022 roku Siahkamari i in. zarówno fenol, jak i formaldehyd, ponownie zastąpili ligniną i gliksalem⁶⁶. Właściwości spoiwa ligninowo-glioksalowego były porównywalne z właściwościami klejów ligninowo-formaldehydowych i fenolowo-formaldehydowych. Żywica niezawierająca formaldehydu zapewniała stosunkowo wysoką siłę przylegania na sucho, ale niewystarczającą przyczepność na mokro.

3.2.2. Furfural, hydroksymetylofurfural i alkohol furfurylowy

W latach 80-tych XX wieku Pizzi i in. opisali żywice fenolowo-furfuralowe⁶⁷, które następnie scharakteryzowali różnymi metodami analitycznymi⁶⁸. W 2013 roku opisano

⁶² Younesi-Kordkheili, H.; Pizzi, A. Some of Physical and Mechanical Properties of Particleboard Panels Bonded with Phenol-Lignin-Glyoxal Resin. *J. Adhes.* 2019, 2019, 1–11.

⁶³ Younesi-Kordkheili, H. Ionic Liquid Modified Lignin-Phenol-Glyoxal Resin: A Green Alternative Resin for Production of Particleboards. *J. Adhes.* 2019, 95, 1075–1087.

⁶⁴ Aziz, N.A.; Latip, A.F.A.; Peng, L.C.; Latif, N.H.A.; Brosse, N.; Hashim, R.; Hussin, M.H. Reinforced Lignin-Phenol-Glyoxal (LPG) Wood Adhesives from Coconut Husk. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 141, 185–196.

⁶⁵ Hussin, M.H.; Aziz, A.A.; Iqbal, A.; Ibrahim, M.N.M.; Latif, N.H.A. Development and Characterization Novel Bio-Adhesive for Wood Using Kenaf Core (*Hibiscus cannabinus*) Lignin and Glyoxal. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 122, 713–722.

⁶⁶ Siahkamari, M.; Emmanuel, S.; Hodge, D.B.; Nejad, M. Lignin-Glyoxal: A Fully Biobased Formaldehyde-Free Wood Adhesive for Interior Engineered Wood Products. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022, 10, 3430–3441.

⁶⁷ Pizzi, A.; Orovan, E.; Cameron, F.A. The Development of Weather- and Boil-Proof Phenol-Resorcinol-Furfural Cold-Setting Adhesives. *Holz. Roh. Werkst.* 1984, 42, 467–472.

⁶⁸ Patel, R.D.; Patel, R.G.; Patel, V.S.; Pearce, E.M. Kinetic Investigation on the Curing of Phenol-Furfural Resin by Differential Scanning Calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 34, 2583–2589.

syntezę żywic taninowo-furfurylowo-alkoholowych⁶⁹. Dalsze badania przeprowadzili Dongre i in. w 2015 roku Zastosowali ligninę i furfural zamiast fenolu i formaldehydu do wytwarzania żywic w różnych warunkach, w celu znalezienia optymalnych⁷⁰.

Synteza żywicy fenolowej z zastosowaniem 5-hydroksymetylofurfuralu została zaproponowana w 2015 roku przez Zhang i in. Zastosowali oni przyjazny dla środowiska środek utwardzający (organosolv lub ligninę kraftową) oraz zbadali mechanizm i kinetykę utwardzania⁷¹. W 2016 roku Zhang i in. kontynuowali badania nad żywicą fenolowo-hydroksymetylofurfuralową. Żwicę utwardzali za pomocą heksametylenotetraaminy i stwierdzili, że można z jej wykorzystaniem wytwarzać ekologiczne kompozyty o zerowej emisji formaldehydu po ogrzaniu⁷². W kolejnych badaniach, w celu zastosowania bezpieczniejszych i bardziej ekologicznych surowców, fenol zastąpiono ligniną hydrolizowaną⁷³. Do sieciowania żywicy fenolowo-hydroksymetylofurfuralowej wykorzystano także eter diglicydylowy bisfenolu A⁷⁴.

Syntezę klejów fenolowo-formaldehydowych badali Cheng i in. W 2019 roku wykorzystując furfural jako środek sieciujący⁷⁵. Ponadto w 2019 roku Sui i in. opisali syntezę niezawierających formaldehydu biopochodnych fenolowych żywic rezolowych: fenol–furfural–glukoza, fenol–furfural i fenol–glukoza. Przedstawiono zastosowanie

⁶⁹ Abdullah, U.H.B.; Pizzi, A. Tannin-Furfuryl Alcohol Wood Panel Adhesives without Formaldehyde. *Eur. J. Wood Prod.* 2013, 71, 131–132.

⁷⁰ Dongre, P.; Driscoll, M.; Amidon, T.E.; BuJ.ovic, B. Lignin-Furfural Based Adhesives. *Energies* 2015, 8, 7897–7914.

⁷¹ Zhang, Y.; Yuan, Z.; Xu, C. Engineering Biomass into Formaldehyde-Free Phenolic Resin for Composite Materials. *AIChE J.* 2015, 61, 1275–1283.

⁷² Zhang, Y.; Nanda, M.; Tymchyshyn, M.; Yuan, Z.; Xu, C. Mechanical, Thermal, and Curing Characteristics of Renewable Phenol-Hydroxymethylfurfural Resin for Application in Bio-Composites. *J. Mater. Sci.* 2016, 51, 732–738.

⁷³ Zhang, Y.; Yuan, Z.; Mahmood, N.; Huang, S.; Xu, C. Sustainable Bio-Phenol-Hydroxymethylfurfural Resins Using Phenolated De-Polymerized Hydrolysis Lignin and Their Application in Bio-Composites. *Ind. Crops Prod.* 2016, 79, 84–90.

⁷⁴ Zhang, Y.; Ferdosian, F.; Yuan, Z.; Xu, C. Sustainable Glucose-Based Phenolic Resin and Its Curing with a DGEBA Epoxy Resin. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017, 71, 381–387.

⁷⁵ Cheng, Y.; Sui, G.; Liu, H.; Wang, X.; Yang, X.; Wang, Z. Preparation of Highly Phenol Substituted Bio-Oil–Phenol–Formaldehyde Adhesives with Enhanced Bonding Performance Using Furfural as Crosslinking Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 46995.

glukozy i jej przemianę do 5-hydroksymetylofurfuralu przy użyciu kwaśnego katalizatora, a także zasugerowano możliwy mechanizm powstawania żywicy⁷⁶.

3.2.3. Inne aldehydy

W 2016 roku Santiago-Medina i in. zsyntezowali klej na bazie tanin, pochodzących z kory sosnowej, i aldehydów pochodzących z ligniny - waniliny i dialdehydowej pochodnej waniliny. Strukturę oligomerów określono metodą spektrometrii mas z czasem przelotu i desorpcją laserowo-jonizacyjną wspomaganą matrycą (MALDI-TOF). Stwierdzono, że żywice te mogą być stosowane do produkcji płyt drewnopochodnych⁷⁷.

W 2016 roku Foyer i in. stosowali aldehydy aromatyczne pochodzące z depolimeryzacji lignin, takie jak 4-hydroksybenzaldehyd, wanilina i aldehyd syringowy. Aldehydy te zastosowano jako prekursorzy do syntezy bezformaldehydowych żywic fenolowych typu rezolowego. Nie były one wystarczająco reaktywne, dlatego opracowano metodę funkcjonalizacji⁷⁸. Dodatkowo, w 2016 roku Foyer i in. przedstawili metodę funkcjonalizacji mającą na celu przekształcenie prekursorów aldehydów na bazie ligniny, 4-hydroksybenzaldehydu i waniliny, w dwufunkcyjne i reaktywne prekursorzy aldehydów aromatycznych, które z powodzeniem zastosowano do syntezy żywic fenolowych typu rezolowego⁷⁹.

3.3. Żywice na bazie izocyjanianów

Spoiwa do drewna na bazie izocyjanianów stanowią odrębną grupę klejów, które z natury nie zawierają formaldehydu, są szeroko opisane w literaturze⁸⁰. Zastosowanie

⁷⁶ Sui, G.; Cheng, Y.; Yang, X.; Wang, X.; Wang, Z. Use of Sustainable Glucose and Furfural in the Synthesis of Formaldehyde-Free Phenolic Resole Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 47733.

⁷⁷ Santiago-Medina, F.J.; Foyer, G.; Pizzi, A.; Calliol, S.; Delmotte, L. Lignin-Derived Non-Toxic Aldehydes for Ecofriendly Tannin Adhesives for Wood Panels. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 70, 239–248.

⁷⁸ Foyer, G.; Chanfi, B.-H.; Virieux, D.; David, G.; Caillol, S. Aromatic Dialdehyde Precursors from Lignin Derivatives for the Synthesis of Formaldehyde-Free and High Char Yield Phenolic Resins. *Eur. Polym. J.* 2016, 77, 65–74.

⁷⁹ Foyer, G.; Chanfi, B.H.; Boutevin, B.; Caillol, S.; David, G. New Method for the Synthesis of Formaldehyde-Free Phenolic Resins from Lignin-Based Aldehyde Precursors. *Eur. Polym. J.* 2016, 74, 296–309.

⁸⁰ Pizzi, A.; Walton, T. Non-Emulsifiable, Water-Based Diisocyanate Adhesives for Exterior Plywood, Part 1: Novel Reaction Mechanisms and Their Chemical Evidence. *Holzforschung* 1992, 46, 541–547.

diizocyjanianu 4,4-difenylometanu (pMDI) w produkcji jest już znane i opisane⁸¹, jednak nadal istnieją możliwości modyfikacji, polegające przede wszystkim na opracowaniu klejów hybrydowych łączących żywice bezformaldehydowe oraz pMDI.

Dodatek pMDI może być stosowany do żywic mocznikowo-formaldehydowych^{82,83}. W 2018 roku Younesi-Kordkheili i Pizzi opisali wpływ pMDI na właściwości fizyczne i mechaniczne płyt wiórowych wykonanych z żywicy mocznikowo-glioksalowej. Stwierdzono, że dodatek pMDI znacząco przyspiesza czas żelowania i poprawia właściwości mechaniczne płyt wiórowych⁸⁴. pMDI dodawano także do żywic bezformaldehydowych na bazie ligniny (glioksalowanej ligniny kraftowej⁵⁹ i glioksalowanego lignosulfonianu wapnia^{56,57}).

4. Utwardzanie żywic

Aby nadać żywicy właściwości funkcjonalne, poddaje się ją procesowi sieciowania, w wyniku którego otrzymuje się produkt nierozpuszczalny i nietopliwy. Utwardzanie żywic to proces polegający na przestrzennym sieciowaniu polimerów, który odgrywa ważną rolę w procesie klejenia wiórów drzewnych, decydując o jakości i właściwościach wyrobów drewnopochodnych. Sam proces utwardzania jest egzotermiczny. Po wprowadzeniu utwardzacza do żywicy obserwowany jest wzrost lepkości układu. Następuje łączenie się cząsteczek w makrocząsteczki, obserwuje się również wzrost lepkości mieszaniny. Po pewnym czasie wzrost lepkości osiąga maksimum, a reakcja osiąga punkt żelu. Powstają struktury przestrzennie usieciowane, a uzyskany produkt staje się nietopliwy.

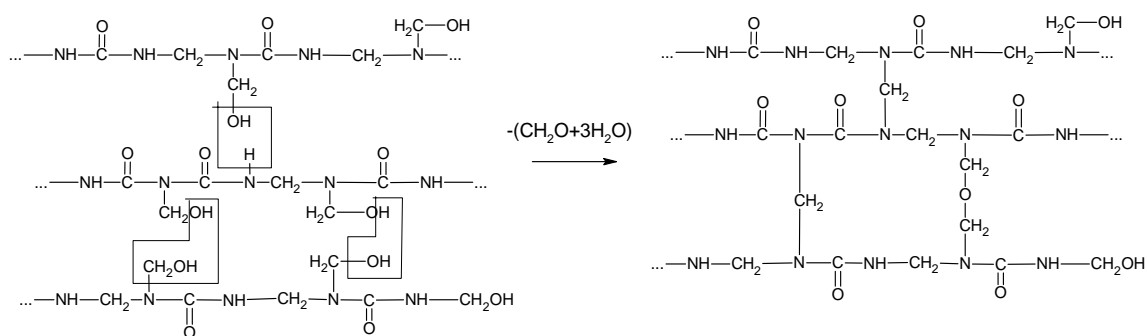
⁸¹ Pizzi, A.; Valenzuela, J.; Westermeyer, C. Non-Emulsifiables, Water-Based, Diisocyanate Adhesives for Exterior Plywood, Part 2: Industrial Application. *Holzforschung* 1993, 47, 69–72.

⁸² Simon, C.; George, B.; Pizzi, A. Copolymerization in UF/pMDI Adhesives Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 3681–3688.

⁸³ Mansouri, H.R.; Pizzi, A.; Leban, J.M. Improved Water Resistance of UF Adhesives for Plywood by Small pMDI Additions. *Holz. Roh. Werkst.* 2006, 64, 218–220.

⁸⁴ Younesi-Kordkheili, H.; Pizzi, A. Improving the Physical and Mechanical Properties of Particleboards Made from Urea–Glyoxal Resin by Addition of pMDI. *Eur. J. Wood Prod.* 2018, 76, 871–876.

Proces utwardzania żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF) polega na utworzeniu trójwymiarowej struktury (Rys. 14)⁸⁵. Reakcje kondensacji zachodzą pomiędzy sąsiadującymi strukturami polimerowymi, prowadząc do utworzenia mostków metylenowych i eterowych. Utwardzanie żywic melaminowo-formaldehydowych (MF) przebiega w podobny sposób do utwardzania żywic UF. Reakcja sieciowania żywic MF wymaga minimalnej temperatury 65°C. Żywice MF mogą polimeryzować w niższych temperaturach wspomagane przez katalizę mocnym kwasem, ale wiązania są wtedy bardziej nietrwałe, a wytrzymałość na ścinanie wytworzonych płyt drewnopochodnych jest również niewystarczająca.



Rys. 14. Proces utwardzania żywicy mocznikowo-formaldehydowej⁸⁵

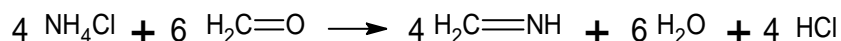
Istotą procesu utwardzania jest zwiększenie kwasowości spoiwa. Utwardzaczem powinna być więc substancja o pH kwasowym lub substancja zdolna do wydzielania kwasu po zmieszaniu z żywicą. Jeśli sam utwardzacz jest substancją silnie kwaśną i po jego dodaniu pH roztworu kleju spada zbyt szybko, nastąpić może zjawisko zbyt szybkiego utwardzenia żywicy.

Przykładem utwardzacza, po zastosowaniu którego wydziela się substancja kwasowa, jest chlorek amonu. Chlorek amonu, który może reagować chemicznie z formaldehydem, tworząc substancję kwasową przyspieszającą utwardzanie żywicy, jest najczęściej stosowany jako utwardzacz żywicy UF.⁸⁶ Powszechnie uważa się, że w wyniku reakcji chlorku amonu z wolnym formaldehydem w żywicy UF podczas

⁸⁵ Dongbin, F.; Jianzhang, L.; An, M. Curing Characteristics of Low Molar Ratio Urea-Formaldehyde Resins. *J. Adhes. Interface* 2006, 7, 4.

⁸⁶ Bekhta, P.; Sedliačik, J.; Saldan, R.; Novák, I. Effect of Different Hardeners for Urea-Formaldehyde Resin on Properties of Birch Plywood. *Acta Fac. Xylogiae* 2016, 58, 65–72.

utwardzania powstaje kwas chlorowodorowy (Rys. 15), co powoduje przyspieszenie reakcji kondensacji. Reakcja chemiczna prezentuje się następująco:



Rys. 15. Reakcja chlorku amonu z formaldehydem

4.1. Utwardzacz żywic aminowych formaldehydowych

Najczęściej stosowanym utwardzaczem żywic aminowych formaldehydowych jest chlorek amonu. Jest to odczynnik stosunkowo niedrogi, ale powoduje, że warstwa klejąca jest bardziej krucha⁸⁷. Jako utwardzacz żywic mocznikowo-formaldehydowych, podczas wytwarzania płyt na gorąco, można stosować także: krzemofluorek amonu, siarczan amonu, chlorek cynku i inne sole kwaśne⁸⁸. Niedostateczna ilość utwardzacza lub jego nadmiar prowadzi do pogorszenia właściwości roztworów klejących, a w efekcie do pogorszenia wytrzymałości sklejaných kompozycji.

4.2. Utwardzacz żywic aminowych bezformaldehydowych

Sole amonowe, które są jednym z najważniejszych i najskuteczniejszych typów katalizatorów stosowanych do utwardzania żywic aminowych, nie znalazły zastosowania do utwardzania żywic bezformaldehydowych. Stwierdzono, że żywica melaminowo-glioksalowa nie uległa utwardzaniu w temperaturze 100°C nawet w obecności utwardzacza, którym był NH₄Cl³⁵. Z kolei w przypadku zastosowania azotanu chromu do utwardzenia żywic melaminowo-glioksalowych konieczne było osiągnięcie temperatury wynoszącej 150°C w czasie 3 min³⁶. Wykazano, że problemy występujące podczas utwardzania żywic wynikają z wyższej energii aktywacji sieciowania żywic melaminowo-glioksalowych w porównaniu z żywicami melaminowo-formaldehydowymi. Odpowiednie czasy utwardzania można było osiągnąć jedynie w temperaturach wyższych niż 150°C. W przypadku branży płyt drewnopochodnych warunki te są zbyt ekstremalne, gdyż maksymalna temperatura osiągnięta w rdzeniu przygotowywanej płyty wiórowej nie powinna przekraczać 110–120°C.

⁸⁷ Bekhta, Pavlo & Sedliacik, J. & Saldan, Roman & Novak, Igor. Effect of different hardeners for urea-formaldehyde resin on properties of birch plywood. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen* 2016, 58. 65-72.

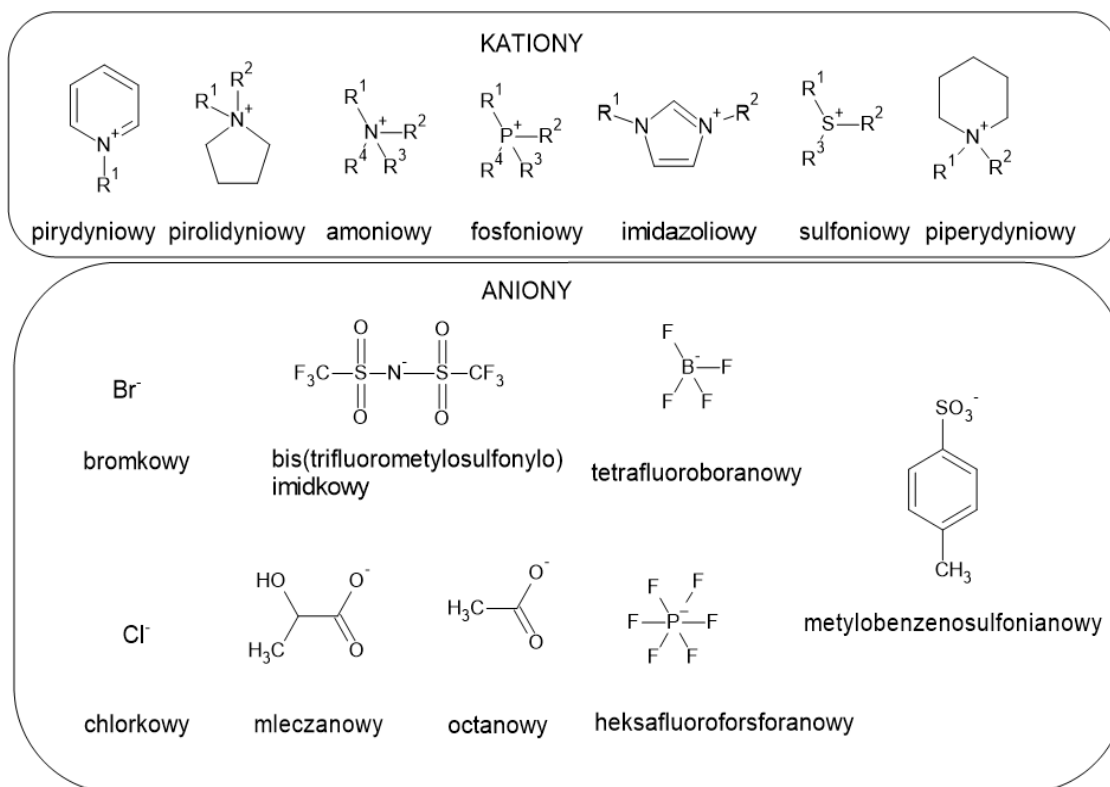
⁸⁸ Kantieva, E.V.; Ponomarenko, L.V.; Starodubov, A.S. Monitoring hardeners of low toxic urea-formaldehyde resins. *Journal of Physics: Conference Series* 2020, 1679, 042088

Aby rozwiązać problem dużej energii aktywacji podczas utwardzania żywic, w ostatnich latach podjęto próbę zastosowania kwaśnych cieczy jonowych w celu obniżenia temperatury utwardzania żywic i poprawy ich zdolności wiązania.

4.3. Ciecze jonowe jako utwardzacze żywic aminowych i epoksydowych

Ciecze jonowe (ILs) to chemiczne związki organiczne, będące solami składającymi się wyłącznie z organicznych kationów i nieorganicznych lub organicznych anionów, dla których umownie temperatura topnienia jest niższa niż temperatura wrzenia wody⁸⁹. Najczęściej związki te składają się z kationów organicznych, np. amonowego, sulfonowego, imidazolowego, triazolowego, pirydynowego, fosfoniowego, pirazoliowego, guanidynowego, również z różnymi grupami podstawnikowymi. Typowe aniony w cieczach jonowych obejmują: tetrafluoroboran, heksafluorofosforan, trifluorometanosulfonian, dicyjanamid, wodorosiarczan i inne. Niesymetryczna struktura jonów składowych sprawia, że różnią się one od konwencjonalnych soli, takich jak chlorek sodu. Przykłady kationów i anionów, które mogą tworzyć strukturę cieczy jonowej, przedstawiono na Rys. 16.

⁸⁹ Gagandeep, K.; Harsh, K.; Meenu, S. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids* 2022, 351, 118556.



Rys. 16. Przykłady kationów i anionów tworzących cieczy jonowe, opracowanie własne

Ciecze jonowe uważane są za substancje projektowalne. Potencjał cieczy jonowych jest prawie nieograniczony, ponieważ można je zaprojektować zgodnie z konkretnym zastosowaniem⁹⁰. Właściwości można zmienić poprzez zmianę kationu/anionu, funkcjonalizację grup alkilowych czy zmianę grup podstawnikowych. Interesujące właściwości cieczy jonowych obejmują nielotność, niską prężność pary, niepalność, wysoką stabilność termiczną, a także dobrą przewodność elektryczną. Niska prężność par oraz nielotny charakter sprawiają, że ciecze jonowe mogą być klasyfikowane jako „zielone” rozpuszczalniki, prowadząc tym samym do wyeliminowania z wykorzystania szkodliwych i toksycznych chemikaliów w wielu procesach.

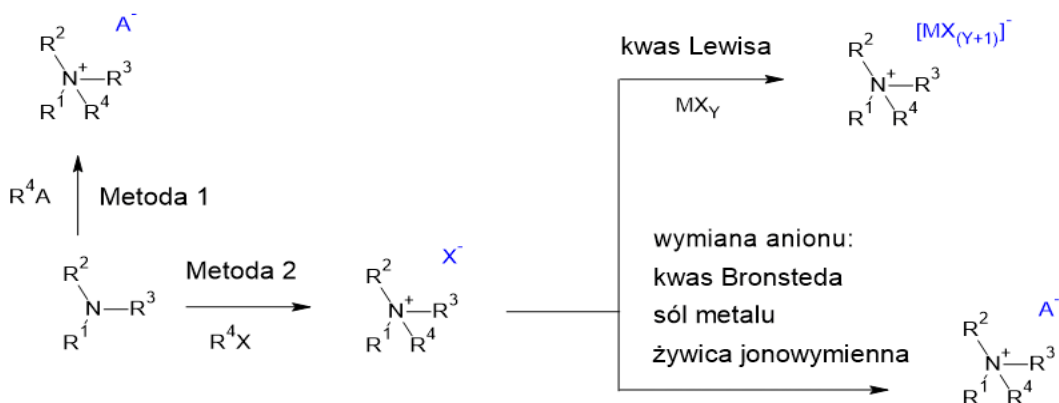
Ze względu na swoje wszechstronne właściwości ciecze jonowe mogą znaleźć zastosowanie w procesach przemysłowych w szerokim zakresie, szczególnie jako zamienniki konwencjonalnych katalizatorów czy rozpuszczalników. Stwierdzono, że

⁹⁰ Greer, A.J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* 2020, 25, 5207.

mogą znaleźć zastosowanie w dziedzinach, takich jak elektrochemia, nanotechnologia, chemia analityczna, procesy ekstrakcji i wielu innych.

4.3.1. Synteza cieczy jonowych

Synteza cieczy jonowych może być przeprowadzona na dwa sposoby⁹¹. W przypadku metody jednoetapowej produkt powstaje w wyniku bezpośredniej reakcji chemicznej, np. zasady Lewisa, najczęściej aminy, z czynnikiem czwartorzędowym. W metodzie dwuetapowej w pierwszej kolejności otrzymuje się prekursor cieczy jonowej, najczęściej czwartorzędowy halogenek amoniowy. Drugi etap można przeprowadzić dwoma sposobami: poprzez bezpośrednią reakcję soli halogenkowej z kwasem Lewisa lub za pomocą metatezy anionu, polegającej na reakcji prekursora z kwasem Brønsteda, solą metalu, czy w wyniku wymiany anionu na złoże jonowymiennym. Opisane metody syntezy cieczy jonowych przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Metody syntezy cieczy jonowych⁹¹

4.3.2. Zastosowanie cieczy jonowych w przemyśle

Istnieje wiele badań, odkryć i patentów w dziedzinie cieczy jonowych, ale ich komercyjne wykorzystanie jest nadal dość ograniczone⁹². Wynika to z konieczności prowadzenia znacznie bardziej zaawansowanych badań aplikacyjnych, skupiających się na efektywnym wykorzystaniu potencjału cieczy jonowych w różnych gałęziach

⁹¹ P. Wasserscheid and W. Keim, "Ionic liquids—new "solutions" for transition metal catalysis," *Angewandte Chemie International Edition* 2000, 39, 21, 3773–3789.

⁹² Greer, A.J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* 2020, 25, 5207.

przemysłu oraz opracowaniu sposobu zarządzania odpadami zawierającymi cieczami jonowymi, w tym technologii recyklingu.

Najważniejsze zastosowania cieczy jonowych zestawiono na Rys. 18. Szeroka gama projektowalnych właściwości sprawia, że ciecze jonowe potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w dziedzinach chemii, biochemii, farmacji czy medycyny. Wykazują one ogromny potencjał zastosowania jako katalizatory⁹³ oraz rozpuszczalniki. Zastosowanie cieczy jonowych w syntezie, katalizie i elektrokatalizie cieszy się coraz większym zainteresowaniem, ze względu na to, że może ono prowadzić do poprawy wydajności katalitycznej i przyczynić się do bezpośredniej produkcji wartościowych substancji chemicznych. Ciecze jonowe mogą być stosowane jako media reakcyjne w procesach chemicznych, takich jak reakcje hydroksylacji, hydroformylowanie, reakcje biokatalityczne oraz enzymatyczne. Co więcej, w dziedzinie farmacji i biochemii⁹⁴ zastosowanie cieczy jonowych może przyczynić się do rozwiązania problemów słabej rozpuszczalności leków, ich niestabilnej postaci krystalicznej, słabej aktywności biologicznej oraz niskiej wydajności dostarczania⁹⁵. Ciecze jonowe mogą być również stosowane jako substancje aktywne dzięki obecności w strukturze jonów o właściwościach biologicznych, np. antybakteryjnych, przeciwgrzybiczych i innych. Ze względu na wysoką stabilność termiczną i zróżnicowaną polarność ciecze jonowe można również wykorzystać do wytwarzania faz stacjonarnych w chromatografii gazowej oraz jako modyfikatory faz ruchomych lub faz stacjonarnych w chromatografii cieczowej.

Kolejną istotną dziedziną zastosowania cieczy jonowych jest elektrochemia. Ciecze jonowe mogą być wykorzystane jako elektrolity w urządzeniach do magazynowania energii⁹⁶, zwiększając ponadto wydajność tych urządzeń. Inne elektrochemiczne zastosowania obejmują ogniwa paliwowe, panele słoneczne

⁹³ Gholinejad, M.; Zareh, F.; Sheibani, H.; Nájera, C.; Yus, M. Magnetic ionic liquids as catalysts in organic reactions. *J. Mol. Liq.* 2022, 367, 120395–120441.

⁹⁴ Egorova, K.S.; Gordeev, E.G.; Ananikov, V.P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. *Chem. Rev.* 2017, 117, 7132–7189.

⁹⁵ Shukla, M.K.; Tiwari, H.; Verma, R.; Dong, W.L.; Azizov, S.; Kumar, B.; Pandey, S.; Kumar, D. Role and Recent Advancements of Ionic Liquids in Drug Delivery Systems. *Pharmaceutics* 2023, 15, 702.

⁹⁶ Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016, 55, 500–513.

i superkondensatory⁹⁷. Ciecze jonowe o szerokiej stabilności elektrochemicznej mogą być wykorzystane jako medium dla procesów elektroosadzania niektórych metali oraz w różnych typach sensorów elektrochemicznych.

Ciecze jonowe łatwo ulegają adsorpcji na powierzchniach metalowych, tworząc na nich warstwy. Uważa się, że adsorpcja powierzchniowa i długie łańcuchy alkilowe typowo obecne w kationie powodują tworzenie się stosunkowo grubych warstw, które prowadzą do zmniejszenia tarcia i zużycia, zwłaszcza zużycia smarowania granicznego. Wykazano, że płynne smary zawierające ciecze jonowe mają lepsze właściwości niż smary dostępne na rynku⁹⁸.

Chemia	Elektrochemia	Analityka	Inżynieria
<ul style="list-style-type: none"> • Katalizatory • Rozpuszczalniki • Wielofazowe reakcje i ekstrakcje 	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrolity w bateriach • Ogniwa paliwowe • Panele słoneczne 	<ul style="list-style-type: none"> • Matryce w spektrometrii mas • Wypełnienia kolumn GC • Fazy stacjonarne HPLC 	<ul style="list-style-type: none"> • Smary • Plastyfikatory • Środki dyspergujące • Membrany i sensory

Rys. 18. Zastosowanie cieczy jonowych, opracowanie własne

4.3.3. Zastosowanie cieczy jonowych do utwardzania żywic epoksydowych

W 2003 roku Kowalczyk i Spychaj po raz pierwszy zastosowali ciecz jonową tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][BF₄] do utwardzania żywicy epoksydowej⁹⁹. W 2009 roku Rahmathullah i in. badali zastosowanie dicyjanamidu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [EMIM][N(CN)₂] w procesie sieciowania żywicy

⁹⁷ Xue, B.; Wu, X.; Guo, Y.; Zhang, C.; Qian, W.; Zhang, L. Ionic liquids applications in flow batteries. J. Electrochem. Soc. 2022, 169, 080501.

⁹⁸ Ali MKA, Abdelkareem MAA, Chowdary K, Ezzat MF, Kotia A, Jiang H. A review of recent advances of ionic liquids as lubricants for tribological and thermal applications. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 2023, 237(1), 3-26.

⁹⁹ Kowalczyk, K.; Spychaj, T. Ionic Liquids as Convenient Latent Hardeners of Epoxy Resins. Polimery 2003, 48, 833.

epoksydowej¹⁰⁰. W 2011 roku potwierdzono, że jodek N,N'-dioktadecyloimidazoliowy [DODIM]I może sprzyjać sieciowaniu pre-polimeru epoksydowego bez obecności zewnętrznego utwardzacza¹⁰¹. W 2012 roku zbadano zastosowanie chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [EMIM]Cl oraz mieszaniny eutektycznej imidazolu i chlorku choliny w sieciowaniu żywicy epoksydowej¹⁰², a także zbadano pięć ciekłych soli imidazoliowych - [BMIM][BF₄], dicyjanamid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][N(CN)₂] oraz sole 1-decylo-3-metyloimidazoliowe: chlorek [DMIM]Cl, tetrafluoroboran [DMIM][BF₄] i dicyjanoamid [DMIM][N(CN)₂]¹⁰³. W 2019 roku opisano proces sieciowania żywicy epoksydowej za pomocą samego [BMIM][BF₄] oraz w połączeniu z konwencjonalnymi utwardzaczami. Ciecz jonowa przyspieszała proces utwardzania w obecności aminy aromatycznej i poprawiała stabilność termiczną układu¹⁰⁴. W 2020 roku do utwardzania żywicy epoksydowej zastosowano chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM]Cl oraz zbadano mieszalność, morfologię, właściwości termomechaniczne i hydrofilowość powierzchni przed i po teście przyspieszonego starzenia¹⁰⁵.

¹⁰⁰ Rahmathullah, A.M.; Jeyarajasingam, A.; Merritt, B.; Van Ledingham, M.; McKnight, S.H.; Palmese, G.R. Room Temperature Ionic Liquids as Thermally Latent Initiators for Polymerization of Epoxy Resins. *Macromolecules* 2009, 42, 3219.

¹⁰¹ Soares, B.G.; Livi, S.; Duchert-Rumeau, J.; Gerard, J.F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* 2011, 296, 826.

¹⁰² Maka, H.; Spychaj, T. Epoxy Resin Crosslinked with Conventional and Deep Eutectic Ionic Liquids. *Polimery* 2012, 57, 6.

¹⁰³ Mąka, H.; Spychaj, T.; Pilawka, R. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 5197–5206.

¹⁰⁴ Carvalho, A.P.A.; Santos, D.F.; Soares, B.G. Epoxy/Imidazolium-Based Ionic Liquid Systems: The Effect of the Hardener on the Curing Behavior, Thermal Stability, and Microwave Absorbing Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 48326.

¹⁰⁵ Harikrishnan, P.; Sanjay, M.R.; Senthilkumar, K.; Sabarish, R.; Nishar, H.; Suchart, S.; Jyotishkumar, P. Accelerated Weathering Studies of Bioepoxy/Ionic Liquid Blends: Influence on Physical, Thermo-Mechanical, Morphology and Surface Properties. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 025302.

4.3.4. Zastosowanie cieczy jonowych do utwardzania żywic aminowych bezformaldehydowych

Zastosowanie kwaśnej cieczy jonowej Brønsteda jako nowego katalizatora do żywic mocznikowo-gliksalowych badali Younesi-Kordkheili i Pizzi w 2016 roku¹⁰⁶. W różnych ilościach stosowano wodorosiarczany N-metylo-2-pirolidonu [HNMP][HSO₄]¹⁰⁷. Następnie wytworzono płyty drewnopochodne i zmierzono ich właściwości. Wyniki wykazały, że ciecz jonową można skutecznie stosować jako katalizator żywic mocznikowo-gliksalowych. Płyty wiórowe charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do produktów wytwarzanych z użyciem NH₄Cl, a co najważniejsze, czas żelowania ulegał przyspieszeniu wraz ze wzrostem zawartości cieczy jonowej.

W 2018 roku badano również dodatek wodorosiarczany N-metylo-2-pirolidonu jako utwardzacza adhezyjnego do żywic melaminowo-gliksalowo-glutaraldehydowych. Strukturę chemiczną żywic opisano stosując instrumentalne techniki analityczne. Przedstawiono także rolę cieczy jonowych. Stwierdzono, że ciecze jonowe katalizują utwardzanie żywic aminowych, co powoduje obniżenie temperatury utwardzania, a także energii aktywacji utwardzania. Katalizują także reakcję aldehydów, prowadzącą do kondensacji aldolowej. Związki te przyczyniają się również do demetylacji ligniny drewna⁴².

W 2018 roku Xi i in. opisali syntezę żywicy melaminowo-gliksalowej modyfikowanej 5-hydroksymetylofurfuralem oraz przygotowanie i ocenę płyty drewnopochodnej. Jako utwardzacz zastosowano ciecz jonową [HNMP][HSO₄] w ilości 5% wagowych suchej masy żywicy. Przygotowana sklejka charakteryzowała się dobrą wodoodpornością i przyczepnością⁴⁵.

¹⁰⁶ Younesi-Kordkheili, H.; Pizzi, A. Acid Ionic Liquids as a New Hardener in Urea-Glyoxal Adhesive Resins. *Polymers* 2016, 8, 57.

¹⁰⁷ Younesi-Kordkheili, H.; Pizzi, A. Ionic Liquids as Enhancers of Urea-Glyoxal Panel Adhesives as Substitutes of Urea-Formaldehyde Resins. *Eur. J. Wood Prod.* 2017, 5, 481–483.

4.4. Utwardzacze nieformaldehydowe do żywic taninowych/garbnikowych (metylowane nitroparafiny, heksamina)

Żywice na bazie tanin/garbników są często sieciowane formaldehydem w reakcji polikondensacji, aby mogły pełnić funkcję spoiwa do drewna. Formaldehyd można zastąpić innymi substancjami chemicznymi, które są mniej toksyczne i nie wydzielają toksycznych oparów. W 2001 roku Trosa i Pizzi opisali zastosowanie metylowanych nitroparafin jako utwardzacza żywicy na bazie garbników¹⁰⁸. Kolejną metodą umożliwiającą wykorzystanie tanin w produkcji płyt drewnopochodnych jest ich autokondensacja¹⁰⁹.

Spoiwa taninowo/garnikowo-heksaminowe (heksametylenotetraaminy) są jednymi z najpopularniejszych systemów bezformaldehydowych, a więc kleje te nie uwalniają formaldehydu w reakcjach rozkładu. Wykazano, że wyroby drewnopochodne otrzymane przy użyciu żywic garbnikowo-heksaminowych spełniają wymagania specyfikacji norm jakościowych zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych^{110,111}. Niemniej jednak prowadzono dalsze badania. W 2006 roku Pichelin i in. opisał zastosowanie heksaminy do utwardzania żywic garbnikowych mimozy¹¹². W 2010 roku Moubarik i in. wytworzyli syntetyczne spoiwa ze skrobi kukurydzianej i garbników bez użycia formaldehydu jako utwardzacza, który zastąpiono heksaminą. Płyta drewnopochodna, wytworzona z wykorzystaniem tych żywic, wykazywała doskonałe właściwości mechaniczne¹¹³.

¹⁰⁸ Trosa, A.; Pizzi, A. A No-Aldehyde Emission Hardener for Tannin-Based Wood Adhesives. *Holz. Roh. Werkst.* 2001, 59, 266–271.

¹⁰⁹ Pizzi, A. *Wood Products And Green Chemistry. Ann. For. Sci.* 2016, 73, 185–203.

¹¹⁰ Pizzi, A. *Chemistry and Technology of Cold- And Thermosetting Tannin-Based Exterior Wood Adhesives. Praca Doktorska, University of the Orange Free State, Bloemfontein, South Africa, 1978.*

¹¹¹ Pichelin, F.; Kamoun, C.; Pizzi, A. Hexamine Hardener Behaviour—Effects on Wood Glueing, Tannin And Other Wood Adhesives. *Holz. Roh. Werkst.* 1999, 57, 305–317.

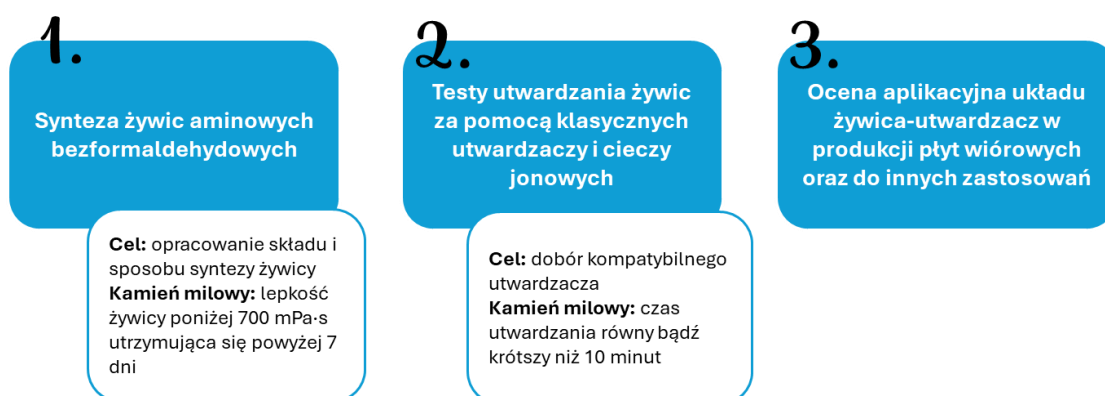
¹¹² Pichelin, F.; Nakatani, M.; Pizzi, A.; Wieland, S.; Despres, A.; Rigole, S. Structural Beams from Thick Wood Panels Bonded Industrially with Formaldehyde-Free Tannin Adhesives. *Forest Prod. J.* 2006, 56, 31–36.

¹¹³ Moubarik, A.; Allal, A.; Pizzi, A.; Charrier, F.; Charrier, B. Characterization of a Formaldehyde-Free Cornstarch-Tannin Wood Adhesive for Interior Plywood. *Eur. J. Wood Prod.* 2010, 68, 427–433.

III. Cel pracy i teza badawcza

Doniesienia literaturowe wskazują, że możliwe jest wyeliminowanie formaldehydu ze składu żywic aminowych dzięki zastosowaniu innych aldehydów. Na podstawie wykonanego przeglądu można stwierdzić, że najbardziej obiecującymi substytutami formaldehydu są glioksal, aldehyd glutarowy, dimetoksyetanal i furfural. Zamienniki te charakteryzują się jednak gorszą reaktywnością, w związku z czym istnieją trudności zarówno z doбором odpowiedniego, kompatybilnego utwardzacza dla żywic bezformaldehydowych oraz z ich negatywnym wpływem na właściwości mechaniczne i wytrzymałościowe płyt drewnopochodnych wytworzonych z ich udziałem.

Głównym celem badawczym mojej pracy doktorskiej było opracowanie bezformaldehydowej żywicy aminowej oraz dobór kompatybilnego do niej utwardzacza. Pracę podzieliłam na trzy zadania badawcze (Rys. 19).



Rys. 19. Zadania badawcze oraz cele pracy doktorskiej

Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego jako zamienniki formaldehydu wybrałam do badań glioksal, aldehyd glutarowy oraz dimetoksyacetaldehyd. Celem pierwszego zadania badawczego było opracowanie składu i sposobu syntezy żywicy w taki sposób, aby otrzymana żywica była jednorodna i stabilna. Przyjęłam, że stabilność żywicy bezformaldehydowej zostanie wyrażona jako czas zachowania lepkości, która powinna wynosić poniżej 700 mPa·s i utrzymywać się co najmniej 7 dni. W drugim zadaniu badawczym, żywice spełniające ten warunek poddawałam testom utwardzania w pierwszej kolejności za pomocą utwardzaczy powszechnie stosowanymi do utwardzania aminowych żywic formaldehydowych. Mając na uwadze opisany w literaturze pozytywny wpływ wodorosiarczanu N-metylopirolidonu na utwardzenie żywicy melaminowo-glioksalowo-glutarowej

postanowiłam równolegle przeprowadzić testy utwardzania opracowanych przeze mnie żywic za pomocą różnych cieczy jonowych oraz mieszanin eutektycznych. Celem moich badań w ramach tego zadania było uzyskanie układu żywicy z utwardzaczem, którego czas utwardzania wynosić będzie poniżej 10 min.

Założyłam, że w wyniku realizacji dwóch pierwszych zadań badawczych możliwe będzie wytypowanie układu bezformaldehydowej żywicy z utwardzaczem, który spełnia wszystkie założone kamienie milowe i który zostanie poddany ocenie aplikacyjnej. Planowałam, że opracowany w ramach projektu doktorskiego układ znajdzie zastosowanie jako spoiwo do klejenia wiórów drzewnych w procesie produkcji płyt wiórowych w miejsce obecnie stosowanych klejów na bazie żywic izocyjanianowych oraz formaldehydowych.

Z uwagi na wdrożeniowy charakter pracy doktorskiej, celem było również przygotowanie oraz zgłoszenie do ochrony patentowej opracowanego rozwiązania w zakresie składu i sposobu syntezy bezformaldehydowych żywic aminowych.

IV. Część doświadczalna

1. Materiały i odczynniki

1.1. Synteza żywic bezformaldehydowych

Tabela 3. Surowce do syntezy żywic

Reagent	Producent	Nr CAS	Masa molowa (g/mol)	Gęstość w 20°C (g/ml)	Temp. top. (°C)	Temp. wrzenia (°C)
Aceton	Cz.d.a., Chempur	67-64-1	58,08	0,78	-95	56
Aldehyd glutarowy	50% rr, Chempur	111-30-8	100,12	1,01	-	188
Aldehyd octowy	97%, Acros	75-07-0	44,05	0,78	-123	20
Bezwodnik ftalowy	99%, Acros	85-44-9	148,12	1,55	130-132	295
Bezwodnik maleinowy	99%, TCI	108-31-6	98,06	1,48	51-54	200-202
1,4-Butanodiol	99%, Acros	110-63-4	90,12	1,01	16	230
Cykloheksanon	Cz., Chempur	108-94-1	98,14	0,95	-31	155-156
Dimetoksyacetaldehyd	60% rr, Sigma Aldrich	51673-84-8	104,10	1,15	-	102
Etanol	Cz.d.a., Chempur	64-17-5	46,07	0,79	-114	78
Gliceryna	Cz.d.a., Chempur	56-81-5	92,09	1,26	18-20	290
Glikol dietylenowy	Cz.d.a., Chempur	111-46-6	106,12	1,19	-10	244-246
Glikol propylenowy	Cz.d.a., Chempur	57-55-6	76,09	1,04	-60	184-189
Gliksal	40% rr, Chempur	107-22-2	58,04	1,14	-	50-51
Kwas azotowy (V)	20% rr, Chempur	7697-37-2	63,01	1,51	-42	83
Kwas glioksalowy	50% rr, Sigma Aldrich	298-12-4	74,04	1,33	-93	111
Kwas octowy	20% rr, Chempur	64-19-7	60,05	1,05	17	118
Kwas siarkowy (VI)	20% rr, Chempur	7664-93-9	98,08	1,83	10	337
Kwas solny	20% rr, Chempur	7647-01-0	36,46	1,16	-32	62
Melamina	ZA Puławy	108-78-1	126,12	1,57	350 (rozkład)	Subl.
Metanol	Cz.d.a., Chempur	67-56-1	32,04	0,79	-98	64
Mocznik	Cz.d.a., Chempur	57-13-6	60,06	1,34	132	-
Wodorotlenek sodu	Cz.d.a., CHEMED	1310-73-2	40,00	2,13	318-323	1388-1390

1.2. Utwardzanie żywic bezformaldehydowych

Tabela 4. Klasyczne utwardzacze

Reagent	Producent	Nr CAS	Masa molowa (g/mol)	Gęstość w 20°C (g/ml)	Temp. top. (°C)	Temp. wrzenia (°C)
amoniak r-r 30%	30% rr, Chempur	7664-41-7	17,03	0,00	-78	-33
chlorek amonu r-r wodny nas.	Cz.d.a., Chempur	12125-02-9	53,49	1,52	350 (rozkład)	-
dietyloamina	Cz.d.a., Chempur	109-89-7	73,14	0,70	-50	55
kwasy cytrynowy r-r 20%	Cz.d.a., Chempur	77-92-9	192,12	1,67	153 (rozkład)	175 (rozkład)
kwasy glioksalowy r-r 50%	50% rr, Sigma Aldrich	298-12-4	74,04	1,33	-93	111
kwasy maleinowy r-r 20%	Cz.d.a., Chempur	110-16-7	116,1	1,59	>135	-
monoetanolamina	99,5%, Pol-Aura	141-43-5	61,08	1,0	10-11	170-171
RSM32 (Azot N całkowity - 32%)	Grupa Azoty	Azotan amonu (CAS 6484-52-2) + Mocznik (CAS 57-13-6)	-	-	0	>100
siarczan amonu r-r 30%	Cz.d.a., Chempur	7783-20-2	132,14	1,77	280 (rozkład)	-
utwardzacz MELA	ICSO	-	-	-	-	-
utwardzacz URE	ICSO	-	-	-	-	-
wodorotlenek sodu r-r 25%	CHEMED	1310-73-2	40,00	2,13	318-323	1388-1390
wodorowęglan sodu r-r wodny nas.	Cz.d.a., Pol-Aura	144-55-8	84,01	2,20	50	-

Lista testowanych cieczy jonowych, wraz ze strukturami, zamieszczona została w rozdziale 2.2. Ciecze jonowe IL1-3 zostały zakupione, IL4-6 zostały zsyntezowane w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia”, a IL7-36 oraz mieszaniny eutektyków z cieczami jonowymi ILE1-3 przekazane przez Poznański Park Naukowo-Technologiczny w ramach współpracy naukowej.

2. Metodyka badań

2.1. Synteza żywic bezformaldehydowych i testy utwardzania

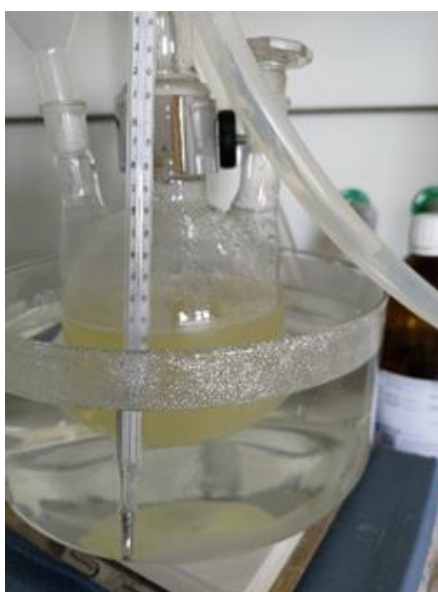
2.1.1. Synteza żywic bezformaldehydowych

W ramach projektu doktorskiego prowadziłam syntezę bezformaldehydowych żywic mocznikowo-melaminowych na bazie innych związków chemicznych niż formaldehyd, głównie dobrze dostępnych oraz mniej toksycznych aldehydów, takich jak aldehyd szczawiowy, glutarowy oraz 2,2'-dimetoksyacetaldehyd. Badania skupiały się na

opracowaniu metody syntezy żywic w skali laboratoryjnej, polegającej na doborze surowców oraz warunków w celu uzyskania stabilnych produktów o odpowiedniej lepkości, spełniającej wymagania zdefiniowane w kamieniach milowych.

Zestaw reakcyjny do syntezy żywic składał się ze szklanego reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę i termoparę (Fot. 1). Temperaturę utrzymywałam przy pomocy laboratoryjnego płaszcza grzewczego. 40% roztwór wodny gliksalu i/lub inne zamienniki formaldehydu umieszczałam w reaktorze i ustalałam pH na oczekiwanym poziomie. Następnie wprowadzałam melaminę lub/i mocznik i mieszaninę ogrzewałam w określonej temperaturze przez określony czas, po czym schładzałam do temperatury pokojowej. Jako produkt uzyskiwałam żywice, które bez dodatkowego wydzielenia lub oczyszczania poddawałam testom utwardzania.

Przeprowadzone próby syntezy, z zastosowanymi ilościami reagentów oraz parametrami, zestawiałam w tabelach w rozdziale V. Wyniki badań i dyskusja. Przykładowy szczegółowy przepis syntezy żywicy MG9, zgodny z danymi przedstawionymi w Tabeli 5: 79,80 g 40% wodnego roztworu gliksalu umieściłam w kolbie trój szyjnej i ustaliłam pH na poziomie 4-5. Następnie wprowadziłam 12,61 g melaminy i mieszaninę ogrzewałam w temperaturze 60°C przez 60 minut, po czym schłodziłam ją do temperatury pokojowej. Po przeniesieniu produktu z reaktora, obserwowałam jednolitość i barwę żywicy, a następnie oznaczałam suchą masę i lepkość dynamiczną.



Fot. 1. Zestaw do syntezy żywic

2.1.2. Utwardzanie żywic bezformaldehydowych

W przypadku uzyskania żywicy stabilnej oraz o odpowiedniej lepkości poddawałam ją utwardzaniu zgodnie z metodologią opracowaną w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia”. Metoda ta polegała na testach utwardzania próbek układu żywica-utwardzacz umieszczonego w aluminiowym opakowaniu (Fot. 2). Odważałam próbki bezformaldehydowych żywic o masie 5 g (lista żywic w Tabeli 20), po czym do aluminiowego opakowania wprowadzałam utwardzacz (lista stosowanych utwardzaczy w Tabelach 22, 23, 24) w ilości z zakresu 5-50% i poddawałam utwardzaniu w suszarce laboratoryjnej w temperaturze z zakresu 120-160°C przez 10 minut. Czas utwardzania określony został jako kamień milowy do osiągnięcia w pracy doktorskiej. Szczegółowe wyniki zawierające stosowane parametry oraz rezultaty zestawiałam w rozdziale V. Wyniki badań i dyskusja w Tabelach 23 i 26.



Fot. 2. Bezformaldehydowa żywica utwardzona według metodyki Ł-ICSO „Blachownia”

2.2. Metody analityczne badania żywic bezformaldehydowych

2.2.1. Właściwości fizykochemiczne

Właściwości żywic bezformaldehydowych charakteryzowałam poprzez oznaczenie parametrów istotnych technologicznie: odczynu pH (według normy PN-EN 1245:2011), lepkości dynamicznej (według normy PN-EN 12092:2004, temp. 25°C, wrzeciono 21, obroty 50/min), zawartości suchej masy (według normy PN-EN ISO 3251:2019-07), barwy oraz stabilności (poprzez obserwację zmiany lepkości w czasie).

2.2.2. Analiza termiczna (termograwimetria TG i skaningowa kalorymetria różnicowa DSC)

Do oceny zachodzących przemian fizykochemicznych wykorzystano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) wraz z termograwimetrią (TG), które zostały wykonane

przez Grupę Badawczą Analityka w Ł – ICSO „Blachownia”. Te badania pozwoliły na określenie temperatur, w których zachodzą procesy sieciowania i rozkładu otrzymanych żywic. Stosowano różnicowy kalorymetr skaningowy Mettler Toledo DSC-822e nr II/002/BA-AE i termowagę Mettler Toledo TGA 2 nr II/010/BA-AE w systemie termoanalitycznym STA.

Pomiary TG dla $m_s \sim 20$ mg próbki analitycznej wykonywano w naczynku pomiarowym Pt 70 ml w zakresie temperatury 30-800°C, przy szybkości ogrzewania 10°C/min, w dynamicznej (100 ml/min) atmosferze azotu lub powietrza.

Pomiary DSC dla $m_s \sim 10$ mg próbki analitycznej wykonywano w naczynku pomiarowym Al 40 ml z perforowaną przykrywką ($F = 0,5$ mm), w dynamicznej (50 ml/min) atmosferze azotu w zakresie temperatur 0-300°C przy szybkości ogrzewania 10°C/min.

2.2.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Badania strukturalne dla wybranych próbek żywic przeprowadziłam techniką transmisyjną (FTIR) za pomocą spektrometru Digilab Excalibur FTS 3000 Mx (Fot. 4) na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie podczas stażu naukowego. Rejestrację widm IR prowadziłam w zakresie liczb falowych 4000-400 cm^{-1} ustalając rozdzielczość równą 4 cm^{-1} i liczbę skanów 32. Interferogramy z 32 skanów zostały uśrednione do jednego widma. Rejestracja widm IR techniką transmisyjną wymagała sporządzenia pastylek z 200 mg czystego bromku potasu KBr (Fot. 3).



Fot. 3, 4. Prasa do przygotowania pastylek oraz spektrometr

2.2.4. Spektroskopia Ramana z transformacją Fouriera (FT-Raman)

Badania strukturalne metodą spektroskopii ramanowskiej przeprowadzono na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w celu uzupełnienia badań spektroskopii w podczerwieni. Widma Ramana rejestrowano z użyciem spektrometru Ramana z transformacją Fouriera - WITec Alpha 300 M+ (Fot. 5). Systemy wykorzystują laser 488, siatka 600 szczelin/milimetr, pomiar: 2s x5 akumulacji oraz laser 785, siatka 300 szczelin/milimetr, pomiar: 2s x5 akumulacji. Rejestrację widm prowadzono w zakresie liczb falowych dla 488 do zakresu 150-4000 cm^{-1} , dla 785 do zakresu $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$. Rejestracja widm techniką FT-Raman nie wymagała specjalnego przygotowywania próbki do badań.



Fot. 5. Spektrometr Ramana

2.3. Ocena aplikacyjna – spoiwo do produkcji płyt drewnopochodnych

Ocena aplikacyjna zastosowania wybranych żywic bezformaldehdowych do wytwarzania płyt wiórowych została wykonana przez Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny (Ł – PIT). Badania polegały na wytworzeniu płyt wiórowych z zastosowaniem przekazanych żywic (zgodnie z opisem w punkcie 2.3.1.) oraz oznaczeniu parametrów wytrzymałościowych otrzymanych płyt (zgodnie z opisem w 2.3.2).

2.3.1. Wytworzenie płyt wiórowych

Do produkcji płyty wiórowej wykorzystano standardowe wióry przemysłowe o wielkości frakcji 8/2 mm. Przeprowadzono charakterystykę wiórów drzewnych, określając wilgotność, gęstość nasypową i skład frakcyjny wiórów po sortowaniu. Na podstawie kompleksowej analizy właściwości surowców drzewnych i żywic klejowych w ł – PIT ustalono wstępne parametry technologiczne, a w kolejnym etapie podjęto próby wytworzenia płyt drewnopochodnych z ich udziałem. Przeprowadzono prace nad dobozem sposobu dozowania kompozycji klejowej do wiórów drzewnych oraz dobozem optymalnych parametrów (w tym m.in. temperatury, czasu prasowania i stopnia zaklejenia) procesu wytwarzania materiałów drewnopochodnych. Na wysuszone do wilgotności 1-2% wióry drzewne naniesiono układ wiążący, składający się z żywicy i wytypowanego utwardzacza, następnie formowano kobierzec i prasowano na gorąco pod ciśnieniem. Zastosowano zmienne parametry procesu: temperatura z zakresu 170-200°C, współczynnik czasu pracowania 8-20 s/mm, stopień zaklejenia 12-20%.

2.3.2. Badania właściwości płyt wiórowych

Zbadano standardowe właściwości mechaniczne i fizykochemiczne istotne z uwagi na rodzaj i przeznaczenie wytworzonego materiału drewnopochodnego. Dla płyty wiórowej, zgodnie z wymaganiami technicznymi normy PN-EN 312:2011, w ł – PIT oznaczono wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy zginaniu, wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty, oraz spęcznienie i nasiąkliwość po moczeniu w wodzie. Wykonano również badania właściwości higienicznych, w tym zawartości formaldehydu wg normy PN-EN ISO 12460-5: 2016-02, emisji formaldehydu według normy PN-EN 717-1:2006 oraz badanie emisji lotnych związków organicznych według norm ISO 16000-6:2011 oraz ISO 16000-9:2009.

2.4. Ocena aplikacyjna – termorefleksyjne powłoki do okuć metalowych

2.4.1. Przygotowanie powłok na płytkach metalowych

Wybrane bezformaldehydowe żywice wykorzystałam do wytworzenia termorefleksyjnych powłok do okuć metalowych. Do 10 g bezformaldehydowej żywicy wprowadziłam 30 % wag. mikrosfer szklanych pełnych o granulacji 63-212 mikrometrów (dostawca P.P.H. REWA) oraz nanosiłam utworzoną zawiesinę na blaszkę metalową w postaci warstwy poprzez wylanie i wyrównanie powierzchni za pomocą rakla. Po

utwardzeniu dokonywałam wstępnej oceny wyglądu powłoki w świetle dziennym, natomiast w czasie prowadziłam obserwację zmian polegających na kruszeniu powłoki czy utracie przyczepności do metalu. Dla najlepszych powłok w Łukasiewicz – Instytucie Inż. Materiałów Polimerowych i Barwników przeprowadzono ocenę właściwości termorefleksyjnych.

2.4.2. Badania właściwości termorefleksyjnych powłok

Ocena właściwości termorefleksyjnych, po przygotowaniu powłok w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia”, została przeprowadzona przez Łukasiewicz – Instytut Inż. Materiałów Polimerowych i Barwników.

Pomiar współczynnika odbicia promieniowania słonecznego w zakresie od 250 nm do 2500 nm wykonano za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru Jasco V-670, typ UV/VIS/NIR, z kulą całkującą 150 mm. Wartość całkowitego współczynnika obliczono według ASTM E903 na podstawie wartości energii napromienienia dla poszczególnych długości fali przyjętych z tablic zawierających rozkłady widmowe hemisferycznego promieniowania słonecznego (promieniowanie bezpośrednie i rozproszone) zamieszczonych w normie ASTM G173-03.

2.5. Ocena aplikacyjna – masy formierskie dla odlewnictwa

2.5.1. Wytwarzanie mas formierskich

Ocena aplikacyjna została przeprowadzona z Zespołem Prof. Beaty Grabowskiej na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie podczas stażu naukowego. Masy formierskie przygotowaliśmy poprzez wymieszanie piasku kwarcowego Grudzeń Las i materiału wiążącego – żywicy w określonej ilości i ewentualnie utwardzacza. Do przygotowania mas wykorzystaliśmy mieszarkę laboratoryjną (Fot. 6). Masy formierskie utwardzaliśmy termicznie w suszarce w określonej temperaturze otrzymując kształtki walcowe oraz ósemkowe. Na Wydziale Odlewniczym przeprowadzono również testy utwardzania mas za pomocą strzelarki laboratoryjnej stosując przedmuch gorącym powietrzem.



Fot. 6. Mieszarka laboratoryjna

2.5.2. Badania wytrzymałości na rozciąganie

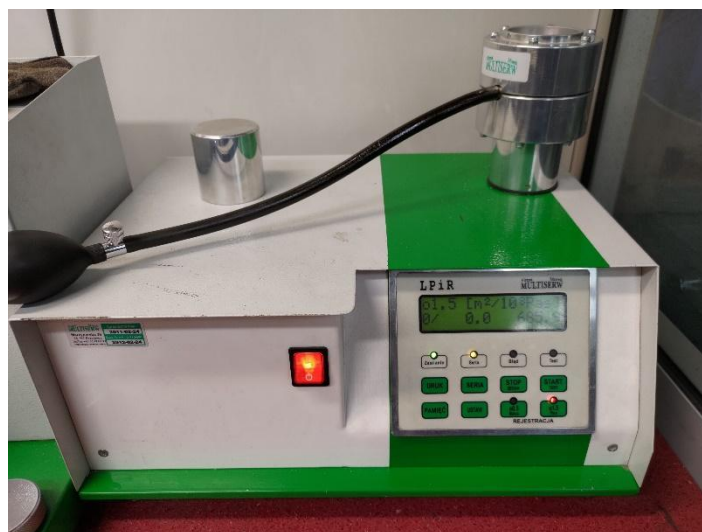
Badania wykonane zostały na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie podczas stażu naukowego. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzaliśmy na uniwersalnym aparacie do oznaczania właściwości wytrzymałościowych typu LRu-2e firmy Multiserw Morek (Fot. 7). Kształtka ósemkowa mocowana była w zestawie odpowiednich uchwytów (górny i dolny) do rozciągania poprzez dociśnięcie uchwytu dolnego nakrętką regulującą. Po ustawieniu na panelu sterowania odpowiedniego zakresu pomiarowego rozpoczynaliśmy pomiar. Po zniszczeniu (rozerwaniu) kształtki wynik oznaczenia odczytywany był bezpośrednio z wyświetlacza panelu sterowania.



Fot. 7. Aparat do oznaczania właściwości wytrzymałościowych

2.5.3. Badania przepuszczalności

Badania wykonane zostały na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie podczas stażu naukowego. Pomiar przepuszczalności został przeprowadzony metodą pospieszną na standardowych kształtkach walcowych przy użyciu elektrycznego aparatu typu LPiR1 (WADAP) z użyciem dysz (Fot. 8). Kształtki walcowe umieszczaliśmy w specjalnej tulejce zawierającej wewnątrz nadmuchiwaną uszczelkę gumową dociskaną do pobocznicy utwardzonej kształtki powietrzem sprężonym za pomocą pompki ręcznej. Po zamontowaniu tulejki z kształtką walcową w aparacie, całość uszczelnialiśmy pokrętkiem zaciskowym. Po dokonaniu pomiaru odczytywaliśmy na skali aparatu wartość przepuszczalności.



Fot. 8. Aparat do pomiaru przepuszczalności

2.5.4. Badania ścieralności

Badania wykonane zostały na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie podczas stażu naukowego. Ścieralność oznaczaliśmy na aparacie produkcji Huty Stalowa Wola (Fot. 9). Badana kształtka walcowa była ważona z dokładnością do 0,001 g. Następnie kształtkę osadzaliśmy w uchwycie aparatu i przez włączenie silnika urządzenia wprowadzaliśmy ją w ruch obrotowy. Po odblokowaniu zasuwki zamykającej otwór, czekaliśmy aż cały śrut spadnie na obracającą się kształtkę. Po wyłączeniu silnika i wyjęciu kształtki z uchwytu, ponownie ważyliśmy ją z dokładnością do 0,001 g. Ścieralność wyrażona została w % obliczając ubytek masy.



Fot. 9. Aparat do pomiaru ścieralności

2.5.5. Badania gazotwórczości

Badania wykonane zostały na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pomiary gazotwórczości wykonano według metodyki, która pozwala na określenie poziomu (objętości) i kinetyki emisji wydzielanych gazów podczas

procesu zalewania formy ciekłym stopem metalicznym zgodnie z patentem PL 224705 B1.

2.5.6. Badania BTEX

Badania wykonane zostały na Wydziale Odlewniczym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Identyfikację BTEX przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego TRACE Ultra firmy Thermo Scientific, wyposażonego w kolumnę chromatograficzną RTX 5MS (ResteK) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Wewnętrzny wzorzec stanowiła mieszanina rozpuszczonych w eterze dietylowym związków BTEX sporządzona w odpowiednim stosunku wagowym.

V. Wyniki badań i dyskusja

1. Bezformaldehydowe żywice aminowe – synteza

W ramach projektu doktorskiego prowadziłam syntezę bezformaldehydowych żywic mocznikowo-melaminowych na bazie innych związków chemicznych niż formaldehyd, głównie dobrze dostępnych oraz mniej toksycznych aldehydów, takich jak glioksal, aldehyd glutarowy i 2,2'-dimetoksyacetaldehyd, wybranych na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego. W trakcie badań pracowałam nad dobozem warunków syntezy oraz składu surowcowego. Reakcje prowadziłam w szklanym reaktorze o pojemności 250 ml wyposażonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę i termoparę. Ogólny sposób syntezy polegał na wprowadzeniu do reaktora glioksalu i/lub innych zamienników formaldehydu. Po ustaleniu pH na oczekiwanym poziomie do reaktora wprowadzałam melaminę lub/i mocznik i kolejno mieszaninę ogrzewałam w określonej temperaturze przez określony czas, po czym schładzałam do temperatury pokojowej. Ilości reagentów oraz warunki syntezy zestawiałam w tabelach umieszczonych w niniejszym rozdziale.

Wstępnym kryterium oceny wyniku syntezy była wizualna stabilność żywicy. Oceniałam jednorodność żywicy po syntezie oraz obserwowałam zmiany wizualne oraz zmianę lepkości, którą oznaczałam po 3 oraz 7 dniach. Celem badań było opracowanie składu i sposobu syntezy w taki sposób, aby osiągnąć założony kamień milowy tzn. stabilność żywicy bezformaldehydowej wyrażoną jako czas zachowania lepkości poniżej 700 mPa·s wynoszący co najmniej 7 dni. W wyniku badań uzyskałam zarówno szereg stabilnych i klarownych produktów, jak i niestabilnych, rozwarstwionych i niespełniających podstawowych wymagań jakościowych.

Poniższy rozdział podzieliłam na podrozdziały pod względem typu syntezowanych żywic tzn. surowców stosowanych do syntezy. W tabelach zestawiałam ilości reagentów, warunki syntezy oraz wyniki podstawowych badań właściwości żywicy (lepkość dynamiczna po 3 dniach oraz sucha masa), zaznaczając w ostatnich wierszach w tabelach spełnianie (+) bądź niespełnianie (-) postawionego kamienia milowego przez daną żywicę.

1.1. Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glioksalowe i mocznikowo-glioksalowe

Początkowo prowadziłam syntezy z wykorzystaniem amin – melaminy oraz mocznika – oraz glioksalu jako zamiennika formaldehydu. Wyniki przeprowadzonych prób zebrano w Tabeli 5.

Pierwsze próby przeprowadziłam stosując zmienną ilość surowców oraz prowadząc reakcje w 60°C przez 60 min. Odczyn ustalałam poprzez dodatek odpowiedniej ilości 20% roztworu wodorotlenku sodu lub kwasu siarkowego (VI).

Otrzymane żywice o małej zawartości glioksalu nie były stabilne. W przypadku prób o stosunku molowym melaminy do glioksalu równym 1:2,5 oraz 1:3,0 (MG1 oraz MG2) żywica zżelowiała w ciągu kilku minut po wprowadzeniu melaminy w 60°C i jej rozpuszczeniu. Zwiększenie ilości glioksalu (MG3) pozwoliło uzyskać stabilną żywicę w podwyższonej temperaturze, natomiast po ochłodzeniu żywica ta przybrała postać białego ciała stałego. Stabilną żywicę uzyskałam dopiero w przypadku zastosowania stosunku molowego melaminy do glioksalu równego 1:4,5 (MG4). Uzyskana próba była jednorodna, jednak o wysokiej lepkości. Zarówno skrócenie czasu reakcji do 30 minut (MG5), jak i zwiększenie do 120 minut, prowadziło do otrzymania niestabilnej i niejednorodnej żywicy. Żywica melaminowo-glioksalowa o stosunku molowym 1:5,0 była jednorodna, koloru słomkowego, o podwyższonej lepkości oraz ograniczonej rozpuszczalności w wodzie (MG6). W kolejnej próbie zrezygnowałam z dodatku NaOH, pozostawiając pH na poziomie 3-4 wynikające z pH wyjściowego surowców. Uzyskana żywica była niestabilna oraz niepłynna (MG7). Podwyższenie pH do 9 poprzez zwiększenie dodatku roztworu wodorotlenku sodu (MG8) pozwoliło uzyskać produkt o wysokiej lepkości, ale nadal płynny. Ponowne zwiększenie ilości glioksalu do stosunku molowego 1:5,50 prowadziło do uzyskania klarownej i stabilnej żywicy melaminowej, zarówno w pH 4-5 (MG9) oraz pH 9 (MG10). Podobny wynik uzyskałam z wykorzystaniem stosunku molowego 1:6,00 oraz w pH 4-5 (MG11). Dla wspomnianego stosunku molowego surowców przetestowałam dodatek kwasu siarkowego (VI) w celu ustalenia pH na poziomie 3, otrzymany produkt nie był stabilny (MG12).

Tabela 5. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-gliksalowych

	MG1	MG2	MG3	MG4	MG5	MG6	MG7	MG8	MG9	MG10	MG11	MG12
Stosunki molowe												
Melamina: Gliksal	1:2,50	1:3,00	1:4,00	1:4,50	1:4,50	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:5,50	1:5,50	1:6,00	1:6,00
Skład wag.												
Melamina [%]	25,80	22,46	17,85	16,19	16,19	14,81	14,81	14,81	13,65	13,65	12,65	12,66
Gliksal 40% [%]	74,20	77,54	82,15	83,81	83,31	85,19	85,19	85,19	86,35	86,35	87,35	87,34
Warunki												
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	60 min	60 min	60 min	60 min	30 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min
pH	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 3-4	pH 9	pH 4-5	pH 9	pH 4-5	pH 3
Stabilność												
Po 3 dniach	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Po 7 dniach	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Oznaczenia												
Sucha masa [%]	-	-	-	52,78	-	52,70	-	48,16	50,29	50,18	48,25	-
Lepkość [cP]	-	-	-	428	-	430	-	350	418	398	368	-
Kamienie milowe	-	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	-

Przeprowadziłam wstępne próby syntezy żywic mocznikowo-glioksalowych (Tabela 6), stosując zmienne ilości reagentów. Uzyskane próby były jednorodne, płynne o barwie herbaty, nie były jednak stabilne - po czasie 7 dni zaobserwowałam pojawienie się osadu, w niektórych przypadkach nawet po kilkunastu godzinach (MoG3). Ze względu na powyższe wyniki i utratę stabilności żywic bazujących na moczniku w czasie postanowiłam w kolejnych próbach skupić się na wykorzystaniu melaminy.

Tabela 6. Wyniki syntez żywic mocznikowo-glioksalowych

	MoG1	MoG2	MoG3	MoG4
Stosunki molowe Mocznik: Glioksal	1:1,40	1:1,10	1:0,55	1:1,37
Skład wag. Mocznik [%] Glioksal 40% [%]	22,81 77,19	27,27 72,73	42,86 57,14	23,24 76,76
Warunki Temperatura [°C] Czas [min] pH	75°C 120+60 min pH 4-5	75°C 120+60 min pH 4-5	75°C 120+60 min pH 4-5	75°C 120+60 min pH 4-5
Stabilność Po 3 dniach Po 7 dniach	+ - -	+ - -	- - -	+ - -
Kamienie milowe	-	-	-	-

1.2. Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glutarowe

Kolejno podjęłam szereg prób syntezy żywicy melaminowej z zastosowaniem aldehydu glutarowego (Tabela 7). Stosunek molowy melaminy do aldehydu glutarowego we wstępnej próbie wynosił 1:4,00 (MGI1). Po wprowadzeniu melaminy do mieszaniny reakcyjnej w 60°C próba była klarowna, a po 10 minutach i osiągnięciu temperatury 80°C zaczęła mętnieć i po chwili zżelować. Mimo obniżenia temperatury w kolejnym doświadczeniu (MGI2) do 60°C po 10 minutach ogrzewania mieszanina również zżelować. W kolejnych próbach zwiększyłam ilość stosowanego aldehydu. Po 45 min ogrzewania zaobserwowałam zmętnienie oraz zżelowanie żywicy (MGI3). Pomimo zwiększenia pH do 8 w kolejnej próbie (MGI4), po dodaniu melaminy mieszanina przez cały czas prowadzenia reakcji była mętna i biała. W następnych doświadczeniach postanowiłam skrócić czas ogrzewania. Po 30 minutach mieszanina reakcyjna była nadal klarowna i płynna (MGI5), jednak zmętniała w trakcie chłodzenia do temperatury pokojowej. Ponowne skrócenie czasu (MGI6) prowadziło również do uzyskania

niestabilnej żywicy. Zwiększenie ilości aldehydu glutarowego (MGI7) pozwoliło otrzymać produkt stabilny przez 48 godzin, który jednak ostatecznie uległ samoistnemu żelowaniu. W kolejnych doświadczeniach reakcje prowadziłam zarówno w niższym (MGI8) oraz wyższym pH (MGI9), uzyskane próby ponownie były niestabilne.

Tabela 7. Wyniki syntez żywic melaminowo-glutarowych

	MGI1	MGI2	MGI3	MGI4	MGI5	MGI6	MGI7	MGI8	MGI9
Stosunek molowy									
Mel.:	1:4,00	1:4,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:6,00	1:6,00	1:6,00
Aldehyd glutarowy									
Skład wag.									
Mel. [%]	13,61	13,61	11,19	11,19	11,19	11,19	9,50	9,50	9,50
Ald. glutarowy 50% [%]	86,39	86,39	88,81	88,81	88,81	88,81	90,50	90,50	90,50
Warunki									
Temp. [°C]	90°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	60 min	60 min	60 min	60 min	30 min	10 min	10 min	10 min	10 min
pH	pH 4	pH 4	pH 5	pH 8	pH 5	pH 5	pH 4,5	pH 3	pH 8
Stabilność									
Po 3 dniach	-	-	-	-	-	-	+/-	-	+/-
Po 7 dniach	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kamienie milowe									
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1.3. Bezformaldehydowe żywice melaminowo-glioksalowo-glutarowe

Następnie przeprowadziłam syntezę żywic melaminowo-glioksalowo-glutarowych (Tabela 8). W przypadku dwóch pierwszych prób (MGG1 i MGG2) efektem syntez było otrzymanie klarownych produktów o niskiej lepkości, które ostatecznie w czasie 7 dni stały się niejednorodne. Wynikiem zwiększenia udziału aldehydu glutarowego w mieszaninie reakcyjnej było również uzyskanie jednorodnych prób, natomiast już podczas chłodzenia produkt stał się mętny (MGG3) lub zaobserwowałam duży wzrost lepkości (MGG4). Poprawę stabilności uzyskałam po zwiększeniu udziału glioksalu przy jednoczesnym obniżeniu zawartości stosowanego aldehydu glutarowego (MGG5), jednak przed upływem 7 dni żywica zmętniała i stała się niejednorodna.

Tabela 8. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-glutarowych

	MGGI1	MGGI2	MGGI3	MGGI4	MGGI5
Stosunki molowe					
Mel.: Glioksal	1:5,00	1:5,00	1:3,26	1:4,13	1:5,50
Mel.: Ald. glutarowy	1:0,87	1:0,87	1:1,18	1:1,50	1:0,41
Skład wag.					
Melamina [%]	12,29	12,29	15,10	12,30	12,53
Glioksal 40% [%]	70,72	70,72	56,62	58,42	79,31
Ald. glutarowy 50% [%]	16,98	16,98	28,28	29,28	8,16
Warunki					
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	10 min	60 min	10 min	10 min	60 min
pH	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5
Stabilność					
Po 3 dniach	+	+	-	+/-	+
Po 7 dniach	-	-	-	-	-
Kamienie milowe					
	-	-	-	-	-

1.4. Inne bezformaldehydowe żywice melaminowe (glioksal/glutarowy + inne)

Kolejno podjęłam próbę syntezy bezformaldehydowych żywic melaminowych z zastosowaniem dodatku innych związków (Tabela 9). Wykorzystanie w kolejnych próbach bezwodnika ftalowego (MV2) oraz maleinowego (MV1) jako dodatku do mieszaniny glioksalu i aldehydu glutarowego prowadziło do uzyskania klarownych żywic o bardzo dużej tolerancji wodnej, które utraciły jednorodność w przeciągu 7 dni.

Rozpoczęłam od syntezy żywicy melaminowo-cykloheksanonowej, jednak obydwa warianty zakończyły się niepowodzeniem (MV3 i MV4). Po 1 godzinie próby były niejednorodne, po zwiększeniu temperatury do 120°C nadal nie zaobserwowałam zainicjowania reakcji. Żadnych oznak reakcji nie zaobserwowałam również w kolejnym doświadczeniu (MV5) pomiędzy melaminą a acetonem. W następnej próbie zastosowałam mieszaninę glioksalu i cykloheksanonu o pH 8 (MV6). Powolne wprowadzenie melaminy i ogrzewanie przez 1 godzinę prowadziło do uzyskania żywicy utrzymującej jednorodność przez 5 dni.

Tabela 9. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-glutarowych

	MV1	MV2	MV3	MV4	MV5	MV6
Stosunki molowe						
Mel.: Glioksal	1:5,00	1:4,13	-	-	-	1:1,50
Mel.: Ald. glutarowy	1:0,87	1:1,50	-	-	-	-

Mel.: Cykloheksanon	-	-	1:4,66	1:4,66	-	1:0,96
Mel.: Bezw. malein.	1:0,32	-	-	-	-	-
Mel.: Bezw. ftalowy	-	1:0,21	-	-	-	-
Mel.: Aceton	-	-	-	-	1:5,00	-
Skład wag.						
Melamina [%]	11,93	11,93	21,62	21,62	30,28	28,80
Glioksal 40% [%]	68,63	56,70	-	-	-	49,69
Ald. glut. 50% [%]	16,48	28,42	-	-	-	-
Cykloheksanon [%]	-	-	78,38	78,38	-	21,51
Bezw. malein. [%]	2,97	-	-	-	-	-
Bezw. ftalowy [%]	-	2,94	-	-	-	-
Aceton [%]	-	-	-	-	69,72	-
Warunki						
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C -> 155°C	90°C -> 120°C	55°C	60-70°C
Czas [min]	25 min	20 min	60+60 min	60+60 min	60 min	60 min
pH	pH 4	pH 4	pH 3	pH 8-9	pH 7-8	pH 7-8
Stabilność						
Po 3 dniach	+	+	-	-	-	+
Po 7 dniach	-	-	-	-	-	-
Kamienie miłowe	-	-	-	-	-	-

1.5. Żywice melaminowo-dimetyksyacetaldehydowe

1.5.1. Żywice melaminowo-dimetoksyacetaldehydowe

Kolejnym aldehydem, który zastosowałam jako zamiennik formaldehydu, był dimetoksyacetaldehyd. Warunki wstępnych syntez ustalone zostały na podstawie dostępnych danych literaturowych. Reakcję prowadziłam dwuetapowo, w drugim etapie wprowadzając dodatek kwasu. Początkowo, zgodnie z literaturą, stosowałam kwas glioksalowy, a w kolejnych doświadczeniach również inne reagenty.

Wszystkie próby otrzymania żywic melaminowo-dimetoksyacetaldehydowych zakończyły się niepowodzeniem (Tabela 10) – uzyskane żywice nie były stabilne. Melaminę i dimetoksyacetaldehyd poddawałam reakcji w pierwszym etapie, a ich stosunek molowy wynosił odpowiednio 1:2,00. W drugim etapie wprowadzałam kwas glioksalowy i kontynuowałam ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w ustalonej temperaturze. Prowadząc reakcję w pH około 9 (MD1), ustalonym poprzez dodatek niewielkiej ilości roztworu wodorotlenku sodu, w trakcie ogrzewania nastąpiła utrata klarowności mieszaniny, a ostatecznie powstała emulsja o dużej lepkości. Przeprowadziłam również reakcję bez dodatku kwasu glioksalowego (MD2), wynik był zbliżony do poprzedniego. Skrócenie czasu drugiego etapu w kolejnej próbie (MD5) nie

wpłynęło pozytywnie na efekt końcowy, otrzymany produkt był emulsją o wysokiej lepkości. Stabilnej żywicy nie uzyskałam zarówno, gdy pozostawiłam pH ustalone wyłącznie przez stosowane surowce na poziomie 4,5 (MD3), jak również prowadząc reakcję w zasadowym pH wynoszącym około 11 (MD4). W kolejnych próbach postanowiłam zwiększyć temperaturę do 80°C (MD7, MD8), już w trakcie ogrzewania próba zaczęła mętnieć i ostatecznie produktem była żywica o bardzo wysokiej lepkości.

Tabela 10. Wyniki syntez żywic melaminowo-dimetoksyacetaldehydowych

	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD6	MD7	MD8
Stosunki molowe								
1 etap								
Mel.: DME	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:3,00
2 etap								
Mel.: Kwas glioksalowy	1:0,30	-	1:0,20	1:0,20	1:0,30	1:0,30	1:0,30	1:0,30
Skład wag.								
1 etap								
Melamina [%]	22,55	24,48	23,00	23,00	22,52	22,52	22,52	17,23
DME [%]	62,04	67,44	63,37	63,37	62,06	62,06	62,06	70,99
2 etap								
Kwas glioksalowy [%]	7,98	-	6,05	6,05	7,99	7,99	7,99	6,10
Warunki								
1 etap								
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	80°C	80°C	80°C
Czas [min]	2 h	2 h	2+2 h	2+2 h	2 h	2 h	2 h	2 h
pH	9,5	9,5	4,5	11	9,5	9,5	9,5	9,5
2 etap								
Temperatura [°C]	60°C	-	60°C	60°C	60°C	80°C	80°C	80°C
Czas [min]	4 h	-	2 h	2 h	2 h	1 h	30 min	30 min
Stabilność								
Po 3 dniach	-	+	-	-	-	-	-	-
Po 7 dniach	-	-	-	-	-	-	-	-
Kamienie milowe	-	-	-	-	-	-	-	-

1.5.2. Żywice melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe

W związku z nieudanymi wstępnymi próbami syntezy żywicy melaminowo-dimetoksyacetaldehydowej, postanowiłam przetestować dodatek mocznika oraz dodatek glioksalu (Tabela 11). Dodatek mocznika nie wpłynął pozytywnie zarówno w przypadku prowadzenia reakcji w środowisku kwasowym (MMoGD1), jak i zasadowym (MMoGD2). Zaobserwowałam pozytywny wpływ dodatku do mieszaniny

reakcyjnej glioksalu (MGD1' i MGD1''), a uzyskana żywica utrzymywała stabilność przez 3 dni.

Tabela 11. Wyniki syntez żywic melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych

	MMoGD1	MMoGD2	MGD1'	MGD1''
Stosunki molowe				
Mel.: Glioksal	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00
Mel.: Mocznik	1:1,00	1:1,00	-	-
Skład wag.				
Glioksal 40% [%]	38,74	38,74	42,11	42,11
Melamina [%]	16,83	16,83	18,30	18,30
DME [%]	23,07	23,07	25,08	25,08
Mocznik [%]	8,01	8,01	-	-
Woda [%]	13,35	13,35	14,51	14,51
Warunki				
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	60 min	60 min	60 min	60 min
pH	pH 4,5	pH 8,0	pH 4,5	pH 9,0
Stabilność				
Po 3 dniach	-	-	+	+
Po 7 dniach	-	-	-	-
Kamienie milowe	-	-	-	-

1.5.3. Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem glioksalowym w 2 etapie)

Mając na uwadze wyniki prób wstępnych, podjęłam kolejne próby uzyskania żywicy, spełniającej założone kamienie milowe, stosując mieszaninę aldehydów – dimetoksyacetaldehydu oraz glioksalu, oraz dodatek kwasu glioksalowego, dodawanego w drugim etapie syntezy (Tabela 12). W przypadku zastosowania surowców w stosunku molowym melamina:glioksal:DME równym 1:2,00:0,87 uzyskałam żywice ciemno żółte, twarde, lekko zapowietrzane (MGD1, MGD2), a w kolejnych próbach żółte, miękkie, wraz z upływem czasu uzyskujące postać galarety (MGD3 – MGD6). Postanowiłam więc przeprowadzić próby bez dodatku kwasu glioksalowego (MGD7, MGD8). Otrzymany produkt był rozwarstwiony. Wynikiem kolejnych reakcji, w których stosunek molowy melamina:glioksal:DME wynosił 1:2,00:1,00, była żywica barwy żółtej, która w czasie 5-7 dni ulegała zestaleniu, tworząc białe ciało stałe (MGD9 – MGD17). Żadna z powyżej

opisanych żywic bazujących na dimetoksyacetaldehydzie nie spełniała warunku 7-dniowej stabilności.

Tabela 12. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem glioksalowym

	MGD1	MGD2	MGD3	MGD4	MGD5	MGD6	MGD7	MGD8	MGD9	MGD10	MGD11	MGD12	MGD12	MGD14	MGD15	MGD16	MGD17
Stos. mol.																	
1 etap																	
Mel.: G	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:0,87	1:0,87	1:0,87	1:0,87	1:0,87	1:0,87	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00
2 etap																	
Mel.: KG	1:0,32	1:0,32	1:0,16	1:0,16	1:0,16	1:0,16	-	-	1:0,16	1:0,16	1:0,48	1:0,48	1:0,32	1:0,32	1:0,16	1:0,32	1:0,32
Skł. wag.																	
1 etap																	
G40 [%]	47,26	47,26	49,16	49,16	49,16	49,16	45,06	45,06	43,45	43,45	40,56	40,56	41,95	41,95	43,45	43,69	45,58
Mel. [%]	20,53	20,53	21,36	21,36	21,36	21,36	19,58	19,58	18,88	18,88	17,62	17,62	18,23	18,23	18,88	18,99	19,81
DME [%]	24,46	24,46	25,44	25,44	25,44	25,44	26,83	26,83	25,87	25,87	24,15	24,15	24,98	24,98	25,87	26,02	27,14
2 etap																	
KG [%]	7,75	7,75	4,03	4,03	4,03	4,03	-	-	3,56	3,56	9,98	9,98	6,88	6,88	3,56	7,17	7,48
Woda [%]	-	-	-	-	-	-	8,54	8,54	8,23	8,23	7,69	7,69	7,95	7,95	8,23	4,14	-
Warunki																	
1 etap																	
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	120 min	60 min	60 min	30 min	60 min	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
pH	pH 9	pH 9	pH 9	pH 9	pH 4-5	pH 4-5	pH 4-5	pH 9-9,5	pH 4-5	pH 9-9,5	pH 9-9,5	pH 4-5	pH 4-5	pH 9-9,5	pH 9-9,5	pH 9-9,5	pH 9-9,5
2 etap																	
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	-	-	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	-	-	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
Stab.																	
Po 3 dn.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Po 7 dn.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kam. mil.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1.5.4. Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem octowym w 2 etapie)

W kolejnych próbach zastąpiłam dodatek kwasu glioksalowego, wprowadzanego w drugim etapie, kwasem octowym (Tabela 13). Stosunek molowy reagentów melamina:glioksal:DME wynosił 1:2,00:1,00. Testowałam dodatek zmiennych ilości kwasu. Otrzymane żywice były koloru żółto-zielonego. W ciągu 3 dni nie wykazywały oznak utraty stabilności, natomiast kryterium stabilności 7-dniowej spełniały wyłącznie żywice MGD21 i MGD22.

Tabela 13. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem octowym

	MGD18	MGD19	MGD20	MGD21	MGD22
Stosunki molowe					
1 etap					
Mel.: Glioksal	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	-
2 etap					
Mel.: Kwas octowy	1:0,33	1:0,33	1:0,50	1:0,66	1:0,83
Skład wag.					
1 etap					
Glioksal 40% [%]	42,42	44,71	44,71	43,37	56,21
Melamina [%]	18,43	19,43	19,43	18,85	24,42
DME [%]	25,26	26,62	26,62	25,83	-
2 etap					
Kwas octowy [%]	5,85	9,24	9,24	11,96	19,37
Woda [%]	8,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Warunki					
1 etap					
Temperatura [°C]	60°C,	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
pH	pH 9-9,5	pH 4	pH 9,5	pH 9,5	pH 9,5
2 etap					
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min
Stabilność					
Po 3 dniach	+	+	+	+	+
Po 7 dniach	-	-	-	+	+
Oznaczenia					
Sucha masa [%]	-	-	-	48,12	45,21
Lepkość [cP]	-	-	-	328	289
Kamienie milowe	-	-	-	+	+

1.5.5. Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem siarkowym w 2 etapie)

Następnym etapem była próba zastąpienia kwasu octowego kwasem siarkowym (Tabela 14). Przeprowadziłam próby syntezy z zastosowaniem surowców melamina:glioksal:DME w stosunku molowym odpowiednio 1:2,00:1,00. W drugim etapie dodawałam roztwór kwasu siarkowego (VI). Otrzymana żywica MGD25 spełniała kryterium 7-dnio dniowej stabilności. Przeprowadzone próby wykazały, że istnieje możliwość wykorzystania kwasu nieorganicznego w syntezie, a wynikiem nadal będzie stabilny produkt.

Tabela 14. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem siarkowym

	MGD23	MGD24	MGD25
Stosunki molowe			
1 etap			
Mel.: Glioksal	1:2,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:1,00	1:1,00	1:1,00
2 etap			
Mel.: Kwas siarkowy	1:0,08	1:0,04	1:0,16
Skład wag.			
1 etap			
Glioksal 40% [%]	46,13	43,70	43,37
Melamina [%]	20,04	18,99	18,85
DME [%]	27,47	26,02	25,83
2 etap			
Kwas siarkowy [%]	6,36	3,01	11,96
Woda [%]	0,00	8,28	0,00
Warunki			
1 etap			
Temperatura [°C]	60°C,	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min
pH	pH 9-9,5	pH 9-9,5	pH 8
2 etap			
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	60 min	30 min
Stabilność			
Po 3 dniach	+	+	+
Po 7 dniach	-	-	+
Oznaczenia			
Sucha masa [%]	-	-	48,24
Lepkość [cP]	-	-	459
Kamienie milowe	-	-	+

1.5.6. Żyvice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem solnym w 2 etapie)

Potwierdziłam również, że istnieje możliwość zastosowania kwasu solnego w miejsce kwasu siarkowego. Przeprowadziłam szereg prób (Tabela 15), otrzymując żyvice spełniające założone kryterium stabilności wynoszącej 7 dni (MGD33, MGD34) w przypadku zastosowania reagentów melamina:glioksal:DME w stosunku molowym 1:2,00:1,00 oraz stosując w drugim etapie dodatek kwasu solnego w ilości 0,44 mola na 1 mol melaminy. Zbyt niski udział DME w surowcach (MGD26-30) oraz zbyt duża ilość glioksalu (MGD31-32) prowadziły do uzyskania żywicy tracącej jednorodność w czasie kilkunastu godzin po zakończeniu syntezy.

Tabela 15. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem solnym

	MGD26	MGD27	MGD28	MGD29	MGD30	MGD31	MGD32	MGD33	MGD34
Stos. mol.									
1 etap									
Mel.: G	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,50	1:2,50	1:3,00	1:3,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00
2 etap									
Mel.: KS	1:0,44	1:0,44	1:0,55	1:0,44	1:0,44	1:0,44	1:0,44	1:0,44	1:0,44
Skład wag.									
1 etap									
G40% [%]	49,80	49,80	48,15	55,36	55,36	53,46	53,46	43,37	43,37
Mel. [%]	21,64	21,64	20,92	19,24	19,24	15,49	15,49	18,85	18,85
DME [%]	14,83	14,83	14,34	13,18	13,18	21,22	21,22	25,83	25,83
2 etap									
KS [%]	13,73	13,73	16,59	12,21	12,21	9,83	9,83	11,96	11,96
Woda [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Warunki									
1 etap									
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
pH	pH 9,5	pH 4,5	pH 4	pH 9,5	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 9,5
2 etap									
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	60 min	30 min	30 min	60 min
Stab.									
Po 3 dn.	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Po 7 dn.	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Ozn.									
S. m. [%]	-	-	-	-	-	-	-	50,15	48,54
Lepk. [cP]	-	-	-	-	-	-	-	527	462
Kam. mil.									
	-	-	-	-	-	-	-	+	+

1.5.7. Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 2 etapie)

Kolejno przeprowadziłam reakcje syntezy, stosując dodatek kwasu azotowego (V) w drugim etapie (Tabela 16). Wynikiem prób MGD35 i 36 było uzyskanie żywic stabilnych w czasie 7 dni.

Dodatkowo na tym etapie przetestowałam dodatek aldehydu octowego, stosowanego w połączeniu z glioksałem (MGD37-39), oraz jako część mieszaniny glioksalu z dimetoksyacetaldehydem (MGD40-47). Stwierdziłam, że dodatek aldehydu octowego uniemożliwia otrzymanie stabilnej żywicy o podanym składzie, pomimo zastosowania różnych parametrów syntezy. Próby syntezy nie zakończyły się sukcesem, gdy zastosowałam aldehyd glutarowy w połączeniu z glioksałem i dimetoksyacetaldehydem (MGD48, 49, 52), oraz gdy dodatkowo w mieszaninie aldehydów umieściłam aldehyd octowy (MGD50, 52, 53).

1.5.8. Żywice melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 2 etapie)

Podjęłam ponownie próbę syntezy żywic zawierających mocznik (Tabela 17). W porównaniu do wcześniej opisanych prób MMoGD1-4 zastosowanie dwuetapowej syntezy z dodatkiem kwasu azotowego w drugim etapie, pozwoliło w większości doświadczeń uzyskać produkt stabilny w czasie 7 dni. Testowałam zmienne warunki syntezy - temperaturę, ilości reagentów, czas syntezy. Pozytywne wyniki uzyskałam dla wszystkich prób, w których stosunek molowy surowców melamina:glioksal:DME:mocznik wynosił odpowiednio 1:2,00:1,00:0,50. Syntezę prowadziłam zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym, w temperaturze 60°C i 80°C oraz przez czas od 30 do 120 minut dla każdego etapu.

Tabela 16. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 2 etapie

	MGD35	MGD36	MGD37	MGD38	MGD39	MGD40	MGD41	MGD42	MGD43	MGD44	MGD45	MGD46	MGD47	MGD48	MGD49	MGD50	MGD51	MGD52	MGD53	
Stos. mol.																				
1 etap																				
M : G	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:1,50	1:1,50	1:1,50	1:1,50	1:2,00	1:2,00	1:1,88	1:1,50	1:2,00	1:2,00	1:1,50	1:1,75	1:1,50	1:1,50	
M : DME	1:1,00	1:1,00	-	-	-	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:0,50	1:1,00	1:1,24	1:1,00	1:0,69	1:0,88	1:0,88	1:1,00	1:1,00	1:0,88	
M : AO	-	-	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:1,00	1:0,50	1:0,25	1:1,00	1:0,50	1:1,00	1:1,25	1:1,00	-	-	1:1,00	1:0,50	-	1:0,50	
M : AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1:0,25	1:0,10	1:0,10	1:0,10	1:0,20	1:0,25	
2 etap																				
M : KA	1:0,25	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,38	1:0,31	1:0,31	1:0,40	1:0,48	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	
Skład wag.																				
1 etap																				
G40% [%]	43,37	42,11	51,79	51,79	51,79	30,90	32,95	34,09	30,04	44,85	37,34	32,04	28,85	42,28	42,11	30,90	35,42	33,16	31,52	
M [%]	18,85	18,30	22,51	22,51	22,51	17,90	19,09	19,75	17,40	19,49	16,23	14,85	16,71	18,37	18,30	17,90	17,59	19,20	18,26	
DME [%]	25,83	25,08	-	-	-	24,52	26,16	27,06	23,85	13,41	22,24	25,43	22,90	17,49	22,17	21,69	24,11	26,32	22,13	
AO [%]	-	-	7,85	7,85	7,85	12,49	6,66	3,45	12,14	6,80	11,32	12,95	11,66	-	-	12,49	6,14	-	6,37	
AG [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,29	2,90	2,84	2,79	6,09	7,24	
2 etap																				
KA [%]	11,96	14,51	17,85	17,85	17,85	14,19	15,14	15,66	16,56	15,45	12,87	14,72	19,88	14,57	14,51	14,19	13,95	15,23	14,48	
Warunki																				
1 etap																				
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	
pH	pH 9,5	pH 9,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	
2 etap																				
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	
Czas [min]	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min	30 min	
Stab.																				
Po 3 dn.	+	+	-	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	-	+	-	-	
Po 7 dn.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ozn.																				
S. m. [%]	49,12	51,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lepk. [cP]	292	260	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Kam. mil.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabela 17. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-mocznikowo-gliksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 2 etapie

	MMoGD 5	MMoGD 6	MMoGD 7	MMoGD 8	MMoGD 9	MMoGD 10	MMoGD 11	MMoGD 12	MMoGD 13	MMoGD 14	MMoGD 15	MMoGD 16	MMoGD 17	MMoGD 18	MMoGD 19	MMoGD 20	MMoGD 21
Stos. mol.																	
1 etap																	
M : G	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:3,00	1:1,33	1:1,33	1:1,33	1:1,33	1:1,60	1:1,60
M : DME	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:0,50	1:0,66	1:0,66	1:0,66	1:0,66	1:0,80	1:0,80
M : Mo	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:1,00	1:0,50	1:0,50	1:0,25	1:0,25	1:0,50	1:0,66	1:0,66	1:0,66	1:0,66	1:0,20	1:0,40
2 etap																	
M : KA	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,31	1:0,21	1:0,21	1:0,21	1:0,21	1:0,25	1:0,25
Skł. wag.																	
1 etap																	
G [%]	38,74	38,74	38,74	38,74	38,74	38,74	40,36	40,36	41,22	41,22	55,97	35,69	35,69	35,69	35,69	39,45	35,80
M [%]	16,83	16,83	16,83	16,83	16,83	16,83	17,54	17,54	17,91	17,91	16,21	23,37	23,37	23,37	23,37	21,42	19,44
DME [%]	23,07	23,07	23,07	23,07	23,07	23,07	24,03	24,03	24,54	24,54	11,11	21,25	21,25	21,25	21,25	23,49	21,32
Mo [%]	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	8,01	4,17	4,17	2,13	2,13	3,86	7,38	7,38	7,38	7,38	2,04	3,70
2 etap																	
KA [%]	13,35	13,35	13,35	13,35	13,35	13,35	13,91	13,91	14,20	14,20	12,86	12,30	12,30	12,30	12,30	13,59	12,34
Woda [%]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,40
Warunki																	
1 etap																	
Temp [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	80°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas	30 min	30 min	60 min	60 min	30 min	120 min	30 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	30 min	30 min	60 min
pH	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 9,5	pH 4,5	pH 4,5
2 etap																	
Temp [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	80°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas	30 min	30 min	60 min	60 min	30 min	120 min	30 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	30 min	30 min	60 min
Stab.																	
Po 3 dn.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Po 7 dn.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
Ozn.																	
S. m. [%]	48,29	46,88	49,96	47,49	49,78	49,54	46,58	45,65	46,47	47,87	47,12	48,54	48,69	-	-	-	48,68
Lepk. [cP]	280	329	320	278	356	318	297	290	300	328	295	360	347	-	-	-	-
Kam. mil.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+

1.5.9. Żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe (z kwasem azotowym w 1 i 2 etapie)

W związku z zaobserwowaniem problemów z utwardzaniem żywic podczas testów utwardzania prowadzonych równolegle, postanowiłam przetestować dodatek kwasu azotowego w dwóch porcjach, gdzie pierwsza porcja wprowadzana była wraz z innymi surowcami przed rozpoczęciem procesu, a druga po określonym czasie prowadzenia etapu pierwszego. Wybrane wyniki syntez przedstawiłam w Tabeli 18. Określiłam, że zastosowanie glioksalu i dimetoksyacetaldehydu w stosunku molowym odpowiednio 2 i 0,5 mola na 1 mol melaminy pozwala otrzymać stabilną żywicę melaminową, która jest podatna na utwardzanie. Na temat żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych w Ł – ICSO „Blachownia” przygotowano dwa zgłoszenia patentowe dotyczące składu i sposobu otrzymywania żywicy, których jestem współtwórcą (patenty zostały udzielone w sierpniu 2024 roku):

1. *„Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”*

J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó

Zgłoszenie patentowe nr P.441907 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245497;

2. *„Bezformaldehydowa żywica melaminowa”*

J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó

Zgłoszenie patentowe nr P.441903 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245496.

Innowacyjnymi elementami są przede wszystkim następujące elementy:

- zastosowanie nieorganicznego kwasu w syntezie bezformaldehydowej żywicy melaminowej,
- kwas nieorganiczny dodawany jest dwuetapowo,
- możliwość zastosowania żywicy jako środek adhezyjny w przemyśle drzewnym.

Tabela 18. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 1 i 2 etapie

	MGD54	MGD55	MGD56	MGD57	MGD58	MGD59	MGD60	MGD61	MGD62	MGD63	MGD64	MGD65
Stosunki mol.												
1 etap												
Mel.: Glioksal	1:1,67	1:1,67	1:1,67	1:1,67	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00	1:2,00
Mel.: DME	1:0,63	1:0,63	1:0,42	1:0,42	1:0,75	1:0,75	1:0,75	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:0,50	1:0,50
Mel.: KA	1:0,08	1:0,29	1:0,08	1:0,29	1:0,10	1:0,16	1:0,22	1:0,29	1:0,29	1:0,10	1:0,22	1:0,19
2 etap												
Mel.: KA	1:0,26	1:0,26	1:0,26	1:0,26	1:0,32	1:0,32	1:0,32	1:0,32	1:0,32	1:0,32	1:0,32	1:0,32
Skład wag.												
1 etap												
G40% [%]	36,20	32,92	38,27	34,62	37,38	36,44	35,55	36,59	36,59	39,59	37,54	40,13
Melamina [%]	18,87	17,16	19,95	18,05	16,24	15,83	15,45	15,90	15,90	17,20	16,31	17,44
DME [%]	16,23	14,76	11,45	10,35	16,76	16,34	15,94	10,94	10,94	11,84	11,23	12,00
KA [%]	3,74	12,48	3,96	13,12	3,86	6,28	8,57	11,35	11,35	4,09	9,05	8,30
2 etap												
KA [%]	12,48	11,34	13,19	11,93	12,88	12,56	12,25	12,61	12,61	13,64	12,93	13,83
Woda [%]	12,48	11,34	13,19	11,93	12,88	12,56	12,25	12,61	12,61	13,64	12,93	8,30
Warunki												
1 etap												
Temp.[°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	15 min	30 min	30 min	30 min
pH	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
2 etap												
Temp. [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
Stabilność												
Po 3 dniach	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Po 7 dniach	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+
Oznaczenia												
S. masa [%]	-	41,6	-	42,5	-	-	41,7	-	-	-	43,5	42,4
Lepkość [cP]	-	285	-	320	-	-	315	-	-	-	304	284
Kamienie mil.	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+	+

1.6. Żywice melaminowo-gliksalowe z dodatkiem alkoholu/poliolu

W celu poprawy procesu utwardzania postanowiłam zmodyfikować żywice melaminowo-gliksalowe poprzez dodatek alkoholi lub związków polihydroksylowych. W badaniach zastosowałam glikol dietylenowy, glikol propylenowy, glicerynę, butanodiol i metanol. Wybrane wyniki przedstawiłam w Tabeli 19. Modyfikacja żywicy za pomocą ww. związków pozwoliła otrzymać szereg produktów spełniających założone kamienie milowe.

Opracowane żywice melaminowo-gliksalowe, modyfikowane na etapie syntezy za pomocą alkoholu lub poliolu, zostały opisane w ł – ICSO „Blachownia” w dwóch patentach:

1. *„Bezformaldehydowa żywica melaminowa”*

J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie patentowe nr P.441906 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245387;

2. *„Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”*

J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie patentowe nr P.441904 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245386.

Innowacyjność rozwiązania polega na dodatku alkoholu lub poliolu do syntezy żywic melaminowo-gliksalowych. Tak otrzymana żywica jest podatna na utwardzanie i może być stosowana jako środek adhezyjny w przemyśle drzewnym.

Tabela 19. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowych

	MG13	MG14	MG15	MG16	MG17	MG18	MG19	MG20	MG21	MG22
Stosunki molowe										
Mel.: Glioksal	1:6,00	1:5,00	1:5,00	1:4,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00	1:5,00
Mel.: Glikol dietylen.	-	-	-	-	-	-	-	-	1:0,43	1:1,00
Mel.: Glikol propylen.	-	-	-	-	1:0,40	1:1,05	1:1,20	-	-	-
Mel.: Metanol	-	1:5,00	1:2,50	1:2,50	1:2,50	-	-	-	-	-
Mel.: Butanodiol	-	-	-	-	-	-	1:1,00	1:1,00	-	-
Skład wag.										
Glioksal 40% [%]	86,71	71,32	77,42	73,40	74,90	77,42	69,85	76,60	80,37	75,32
Melamina [%]	12,57	12,44	13,51	16,01	13,07	13,51	12,19	13,37	13,98	13,14
Glikol dietylenowy [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	5,10	11,01
Glikol propylenowy [%]	-	-	-	-	3,25	8,54	8,82	-	-	-
Metanol [%]	-	15,74	8,54	10,12	8,26	-	-	-	-	-
Butanodiol [%]	-	-	-	-	-	-	8,67	9,51	-	-
NaOH 30% [%]	0,72	0,49	0,53	0,47	0,52	0,53	0,47	0,53	0,55	0,52
Warunki										
Temperatura [°C]	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Czas [min]	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min	60 min
pH	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Stabilność										
Po 3 dniach	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Po 7 dniach	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Oznaczenia										
Sucha masa [%]	46,57	48,98	49,19	48,57	49,84	50,39	54,00	53,40	49,74	57,04
Lepkość [cP]	290	275	308	278	480	510	568	254	280	300
Kamienie milowe										
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

1.7. Podsumowanie syntez żywic bezformaldehydowych

Przeprowadzone badania można podsumować następująco:

- Opracowanie sposobu syntezy bezformaldehydowych żywic aminowych polegało na doborze warunków i ilości reagentów w taki sposób, aby uzyskana żywica była stabilna, jednorodna, nie ulegała zżelowaniu w trakcie reakcji oraz po jej zakończeniu.
- W trakcie badań zastosowałam aminy – melaminę i mocznik, oraz następujące aldehydy, będące alternatywą dla powszechnie stosowanego formaldehydu – glioksal, aldehyd glutarowy i dimetoksyacetaldehyd.
- Wiele żywic spełniało zaplanowany kamień milowy dotyczący lepkości, wynoszącej poniżej 700 mPa·s, oraz stabilności, polegającej na zachowaniu tej lepkości przez co najmniej 7 dni.
- Niepowodzeniem zakończyły się próby syntezy żywic melaminowo-cykloheksanonowych i melaminowo-glutarowych. Cykloheksanon i aldehyd glutarowy mogą być stosowane jako dodatki w syntezie żywic melaminowo-glioksalowych.
- Przygotowano dwa zgłoszenia patentowe dotyczące składu i sposobu otrzymywania żywicy bezformaldehydowej, jedno bazujące na glioksalu i dimetoksyacetaldehydzie oraz drugie na glioksalu i poliolach.
- Bezformaldehydowe żywice melaminowe wykazują potencjał zastosowania w przemyśle.
- Wszystkie stabilne żywice zostały poddane testom utwardzania, które miały na celu dobór kompatybilnego do nich utwardzacza. Badania nad procesami utwardzania opisałam w kolejnym rozdziale.

2. Utwardzanie żywic bezformaldehydowych

Równoległe do badań nad syntezą żywicy bezformaldehydowej prowadziłam testy utwardzania żywic stabilnych oraz o odpowiedniej lepkości. Testy wykonywałam zgodnie z metodologią opracowaną w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” polegającą na utwardzaniu niewielkich próbek żywic umieszczonych w aluminiowych opakowaniach. Celem badań był dobór kompatybilnego utwardzacza oraz parametrów utwardzania (ilości utwardzacza oraz temperatury), umożliwiających osiągnięcie założonego kamienia milowego, czyli czasu utwardzania równego bądź krótszego niż 10 minut.

Ze względu na brak utwardzaczy przeznaczonych dla bezformaldehydowych żywic melaminowo-mocznikowych, różnego rodzaju sole nieorganiczne (np. sole amonowe) przetestowałam w pierwszej kolejności i opisałam w rozdziale 2.1. Oceniłam również możliwość zastosowania utwardzaczy bezwodnikowych (bezwodniki kwasów) i aminowych (poliaminy) do sieciowania bezformaldehydowych żywic aminowych. W związku z poszukiwaniem innowacyjnych utwardzaczy, spełniających oczekiwania nowoczesnych gałęzi przemysłu, przygotowałam oraz zastosowałam do utwardzania cieczy jonowe. Próby te opisałam w rozdziale 2.2.

Testom utwardzania poddałam następujące żywice, spełniające kryterium lepkości i stabilności (Tabela 20):

Tabela 20. Lista żywic poddanych testom utwardzania

Lp.	Żywice
A	melaminowo glioksalowe: MG4, 6, 8, 9, 10, 11
B	melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MGD21, 22 (z kwasem octowym dodawanym w 2 etapie)
C	melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MGD25 (z kwasem siarkowym dodawanym w 2 etapie)
D	melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MGD33, 34 (z kwasem solnym dodawanym w 2 etapie)
E	melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MGD35, 36 (z kwasem azotowym dodawanym w 2 etapie)
F	melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MMoGD5-17, 21
G	melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe MGD55, 57, 60, 64, 65 (z kwasem azotowym dodawanym w 1 i 2 etapie)
H	melaminowo-glioksalowe z dodatkiem alkoholi/polioli MG13-22

Bezformaldehydowe żywice poddawałam testom utwardzania stosując warunki utwardzania zebrane w Tabeli 21. W próbie wstępnej każdą żywicę utwardzałam w temperaturze 120°C przez 10 minut, stosując 5% dodatku utwardzacza. W przypadku niepowodzenia zwiększałam temperaturę aż do 160°C oraz ilość utwardzacza, która wynosiła nawet 50% wag. w odniesieniu do masy żywicy.

Tabela 21. Stosowane warunki utwardzania

Ilość utwardzacza	Temperatura	Czas
5%	120°C	10 minut
25%	140°C	
50%	160°C	

2.1. Utwardzacze „klasyczne”

Badania utwardzania bezformaldehydowych żywic (A-H) przeprowadziłam stosując następujące utwardzacze, należące do substancji o charakterze zarówno kwasowym, jak i zasadowym (Tabela 22):

Tabela 22. Lista przetestowanych utwardzaczy klasycznych

Lp.	Utwardzacz
U1	siarczan amonu r-r 30%
U2	chlorek amonu r-r wodny nas.
U3	RSM 32 (r-r saletrzano-mocznikowy)
U4	kwas cytrynowy r-r 20%
U5	kwas maleinowy r-r 20%
U6	kwas glioksalowy r-r 50%
U7	amoniak r-r 30%
U8	monoetanolamina
U9	wodorowęglan sodu r-r wodny nas.
U10	wodorotlenek sodu r-r 25%
U11	utwardzacz MELA (melamina + KpTS)
U12	utwardzacz URE (melamina + HNO ₃)
U13	kwas maleinowy r-r 20% + amoniak
U14	kwas cytrynowy r-r 20% + amoniak
U15	aldehyd octowy + dietyloamina
U16	aldehyd glutarowy + dietyloamina

Tabela 23. Wyniki utwardzania żywic - warunki utwardzania (5% dodatku utwardzacza, 120°C, 10 minut)

Utw.	Żywice							
	A	B	C	D	E	F	G	H
U1	-	-	-	-	-	-	+	+
U2	-	-	-	-	-	-	+	+
U3	-	-	-	-	-	-	++	++
U4	-	-	-	-	-	-	+	+
U5	-	-	-	-	-	-	+	+
U6	-	-	-	-	-	-	+	+
U7	-	-	-	-	-	-	+	+
U8	-	-	-	-	-	-	+	+
U9	-	-	-	-	-	-	-	-
U10	-	-	-	-	-	-	-	-
U11	-	-	-	-	-	-	-	-
U12	-	-	-	-	-	-	-	-
U13	-	-	-	-	-	-	++	++
U14	-	-	-	-	-	-	++	++
U15	-	-	-	-	-	-	++	++
U16	-	-	-	-	-	-	++	++

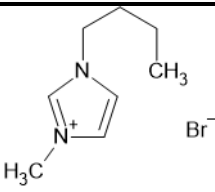
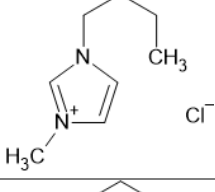
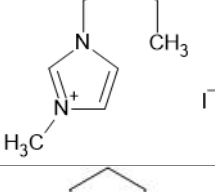
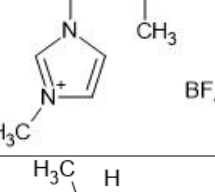
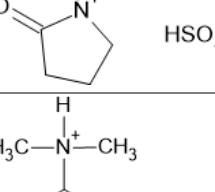
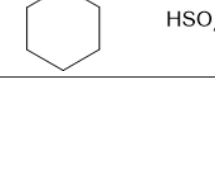
W wyniku badań stwierdziłam, że żywice A-F nie ulegają utwardzeniu w zastosowanych warunkach (Tabela 23). Zaobserwowałam sieciowanie żywic G i H podczas zastosowania różnych utwardzaczy, a najbardziej efektywne okazało się zastosowanie roztworu saletrzano-mocznikowego oraz otrzymanych w laboratorium imin (aldehyd + dietyloamina) oraz alkalizowanych amoniakiem kwasów.

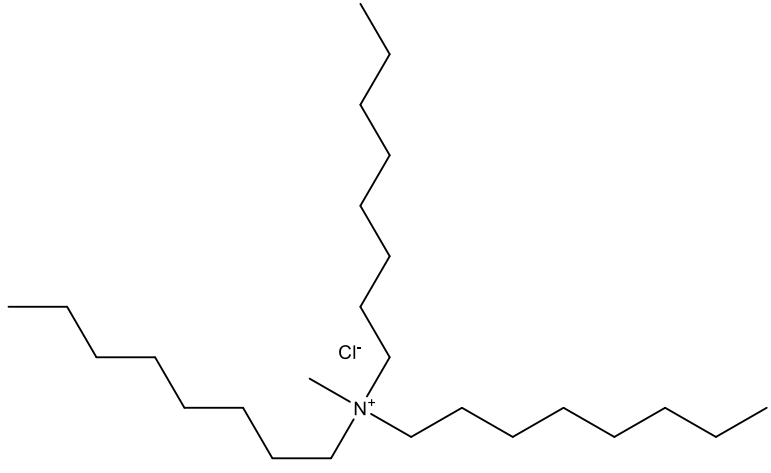
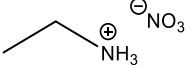
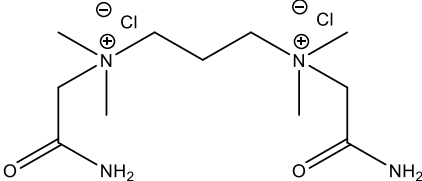
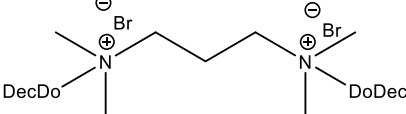
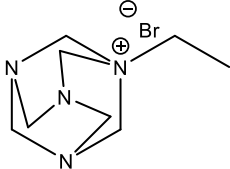
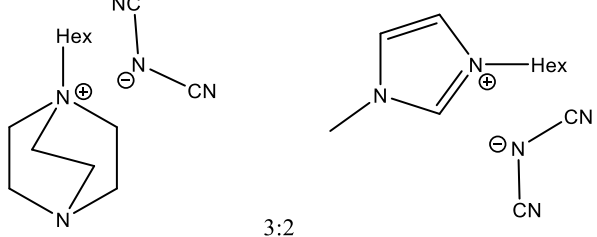
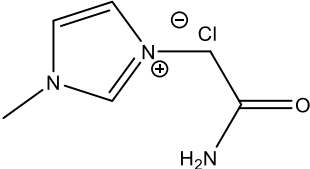
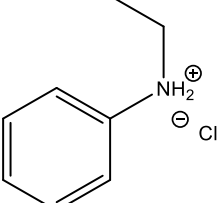
Dla żywic A-F, w przypadku których nie zaobserwowałam oznak sieciowania w najłagodniejszych warunkach, przeprowadziłam dodatkowe testy utwardzania zwiększając ilość stosowanego utwardzacza oraz temperaturę (25% dodatku utwardzacza, 140°C, 10 minut oraz 50% dodatku utwardzacza, 160°C, 10 minut), natomiast nie uzyskałam pozytywnych wyników nawet dla najbardziej ekstremalnych warunków.

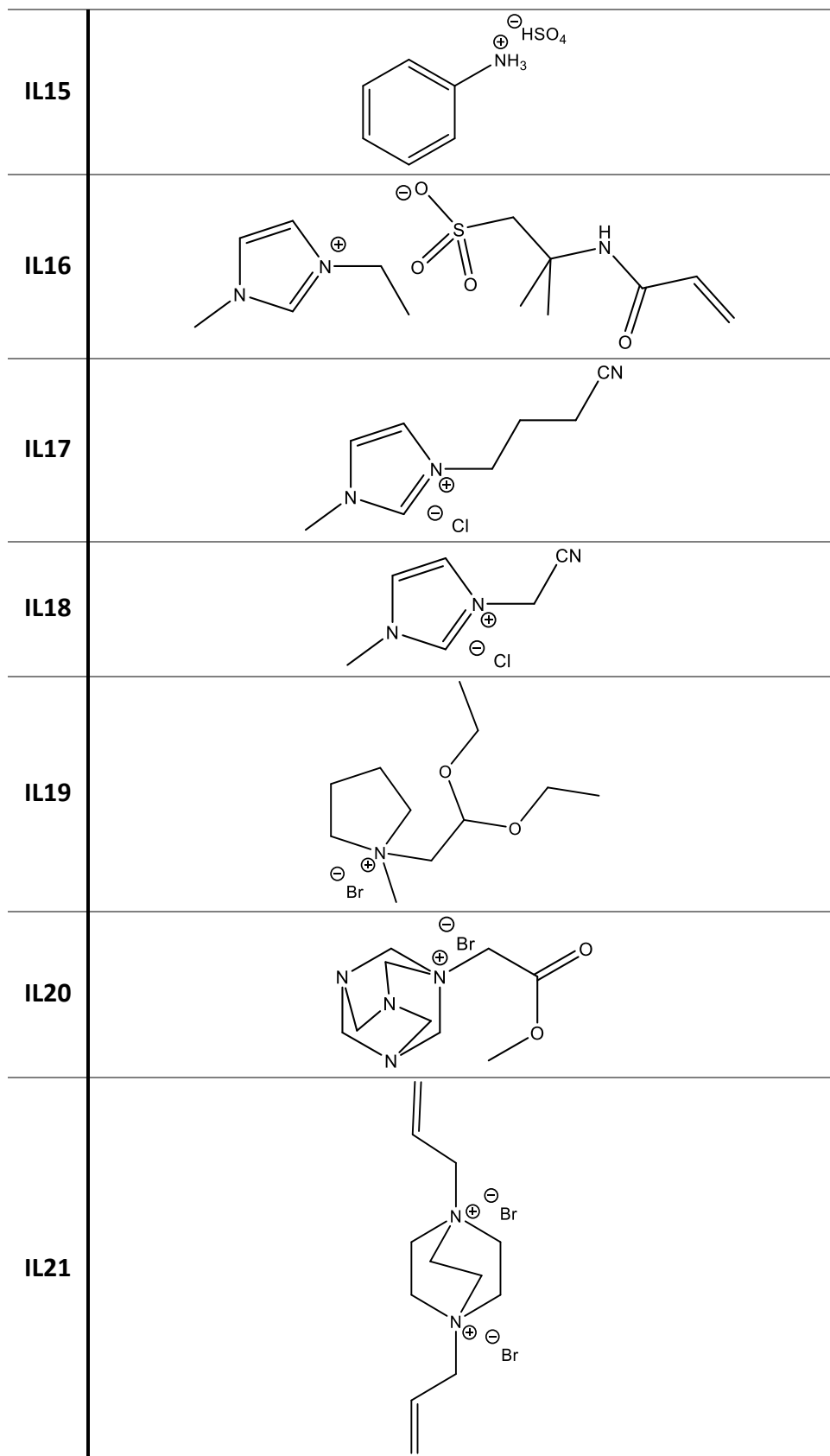
2.2. Ciecze jonowe jako utwardzacze

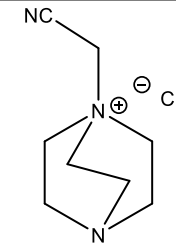
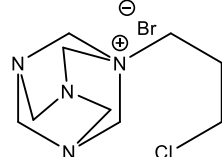
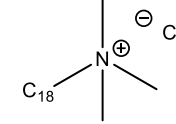
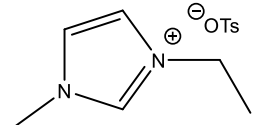
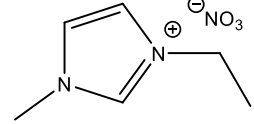
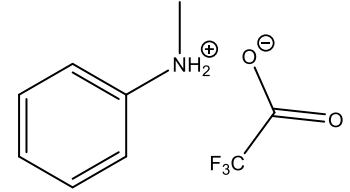
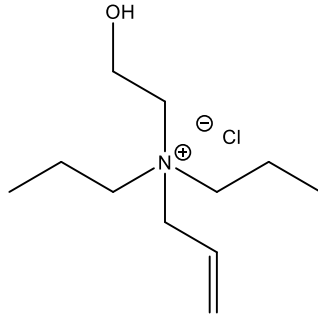
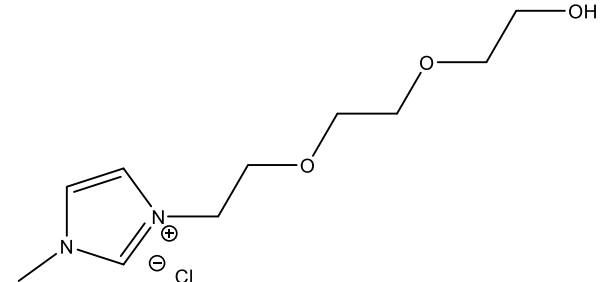
W badaniach utwardzania żywic przetestowałam 36 cieczy jonowych (Tabela 24) oraz 6 mieszanin eutektycznych zawierających ciecze jonowe (Tabela 25). Ciecze jonowe IL1-3 zostały zakupione, IL4-6 zostały zsyntezowane w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia”, a IL7-36 oraz mieszaniny eutektyków z cieciami jonowymi ILE1-3 przekazane przez Poznański Park Naukowo-Technologiczny w ramach współpracy naukowej.

Tabela 24. Lista cieczy jonowych zastosowanych jako utwardzacze

Lp.	Utwardzacz
IL1	
IL2	
IL3	
IL4	
IL5	
IL6	

<p>IL7</p>	
<p>IL8</p>	
<p>IL9</p>	
<p>IL10</p>	
<p>IL11</p>	
<p>IL12</p>	
<p>IL13</p>	
<p>IL14</p>	



IL22	
IL23	
IL24	
IL25	
IL26	
IL27	
IL28	
IL29	

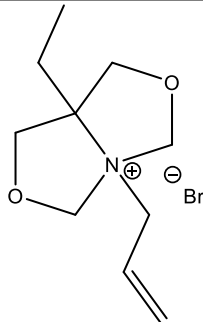
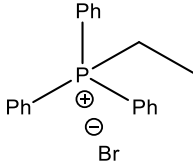
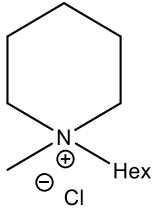
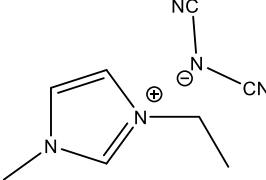
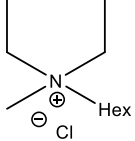
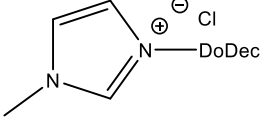
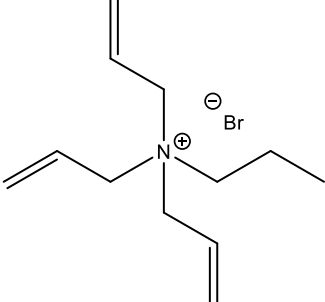
IL30	
IL31	
IL32	
IL33	
IL34	
IL35	
IL36	

Tabela 25. Lista mieszanin eutektycznych zastosowanych jako utwardzacze

Nazwa	Mieszanki eutektyczne z cieczami jonowymi		
ILE1			
	2	1,5	1
ILE2			
	2	1,5	1
ILE3			
	2	1,5	1
ILE4			
	2	1,5	1
ILE5			
	2	1,5	1
ILE6			
	2	1,5	1

Przeprowadzone przeze mnie badania polegały na utwardzaniu żywic z każdej grupy za pomocą wszystkich przedstawionych powyżej cieczy jonowych. Stosowałam 5% dodatek cieczy jonowej, a utwardzanie prowadziłam w 120°C przez 10 minut. Podobnie jak przy zastosowaniu klasycznych utwardzaczy, żywice z grupy A-E nie utwardziły się. W przypadku żywic G i H zaobserwowałam efekt utwardzenia podczas zastosowania

niektórych cieczy jonowych (Tabela 26). Potwierdziłam więc, że ciecze jonowe mogą być stosowane samodzielnie do utwardzania bezformaldehdowych żywic melaminowych, natomiast nie przyczyniają się do skrócenia czasu potrzebnego do utwardzenia oraz nie przyspieszają tego czasu, gdy stosuje się je jako dodatek do utwardzaczy klasycznych.

Tabela 26. Wyniki utwardzania żywic - warunki utwardzania (5% dodatku utwardzacza, 120°C, 10 minut)

Utw.	Żywica z grupy							
	A	B	C	D	E	F	G	H
IL1	-	-	-	-	-	-	+	+
IL2	-	-	-	-	-	-	+	+
IL3	-	-	-	-	-	-	+	+
IL4	-	-	-	-	-	-	+	+
IL5	-	-	-	-	-	-	+	+
IL6	-	-	-	-	-	-	+	+
IL7	-	-	-	-	-	-	+	+
IL8	-	-	-	-	-	-	+	+
IL9	-	-	-	-	-	-	+	+
IL10	-	-	-	-	-	-	+	+
IL11	-	-	-	-	-	-	-	-
IL12	-	-	-	-	-	-	-	-
IL13	-	-	-	-	-	-	+	+
IL14	-	-	-	-	-	-	-	-
IL15	-	-	-	-	-	-	-	-
IL16	-	-	-	-	-	-	+	+
IL17	-	-	-	-	-	-	+	+
IL18	-	-	-	-	-	-	+	+
IL19	-	-	-	-	-	-	-	-
IL20	-	-	-	-	-	-	-	-
IL21	-	-	-	-	-	-	-	-
IL22	-	-	-	-	-	-	-	-
IL23	-	-	-	-	-	-	-	-
IL24	-	-	-	-	-	-	+	+
IL25	-	-	-	-	-	-	+	+
IL26	-	-	-	-	-	-	+	+
IL27	-	-	-	-	-	-	-	-
IL28	-	-	-	-	-	-	+	+
IL29	-	-	-	-	-	-	+	+
IL30	-	-	-	-	-	-	-	-

IL31	-	-	-	-	-	-	-	-
IL32	-	-	-	-	-	-	-	-
IL33	-	-	-	-	-	-	+	+
IL34	-	-	-	-	-	-	-	-
IL35	-	-	-	-	-	-	+	+
IL36	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE1	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE2	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE3	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE4	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE5	-	-	-	-	-	-	+	+
ILE6	-	-	-	-	-	-	+	+

3. Analizy instrumentalne i ich interpretacja

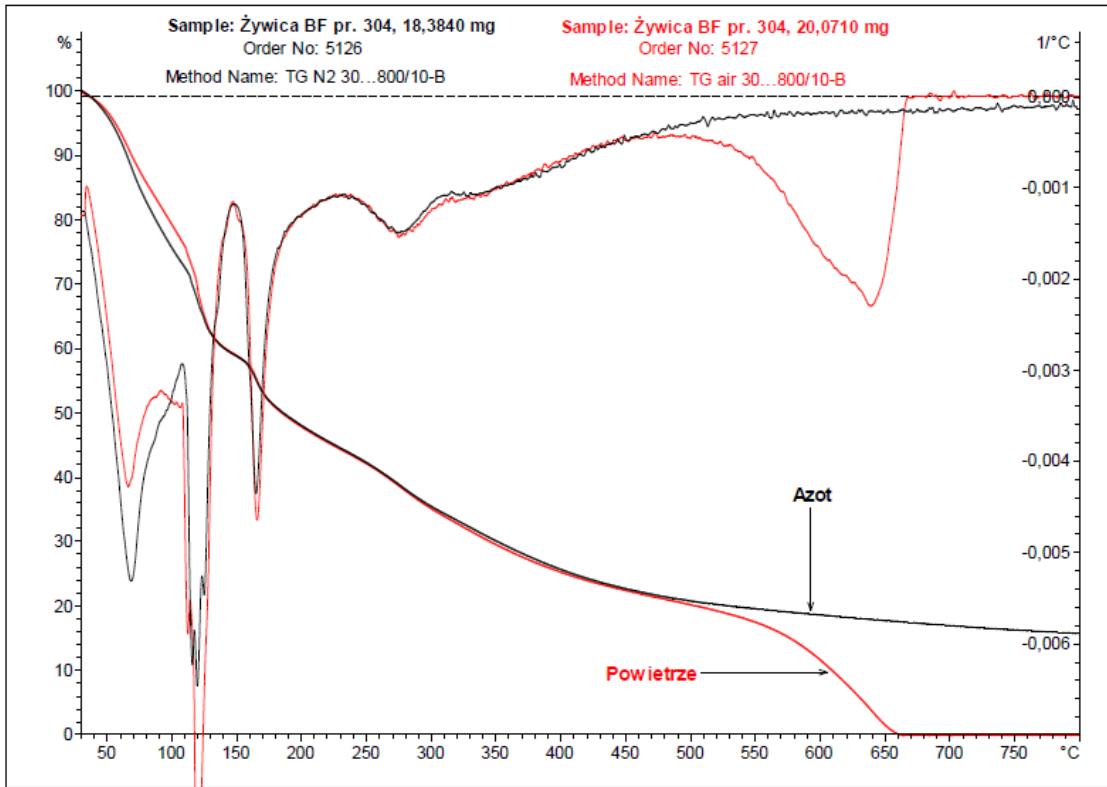
3.1. Analiza termiczna (TG i DSC)

W ramach realizacji pracy do oceny zachodzących przemian fizykochemicznych wykorzystałam skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) wraz z termogravimetrią (TG). Badania te zostały wykonane w Grupie Badawczej Analityka w Ł – ICSO „Błachownia”.

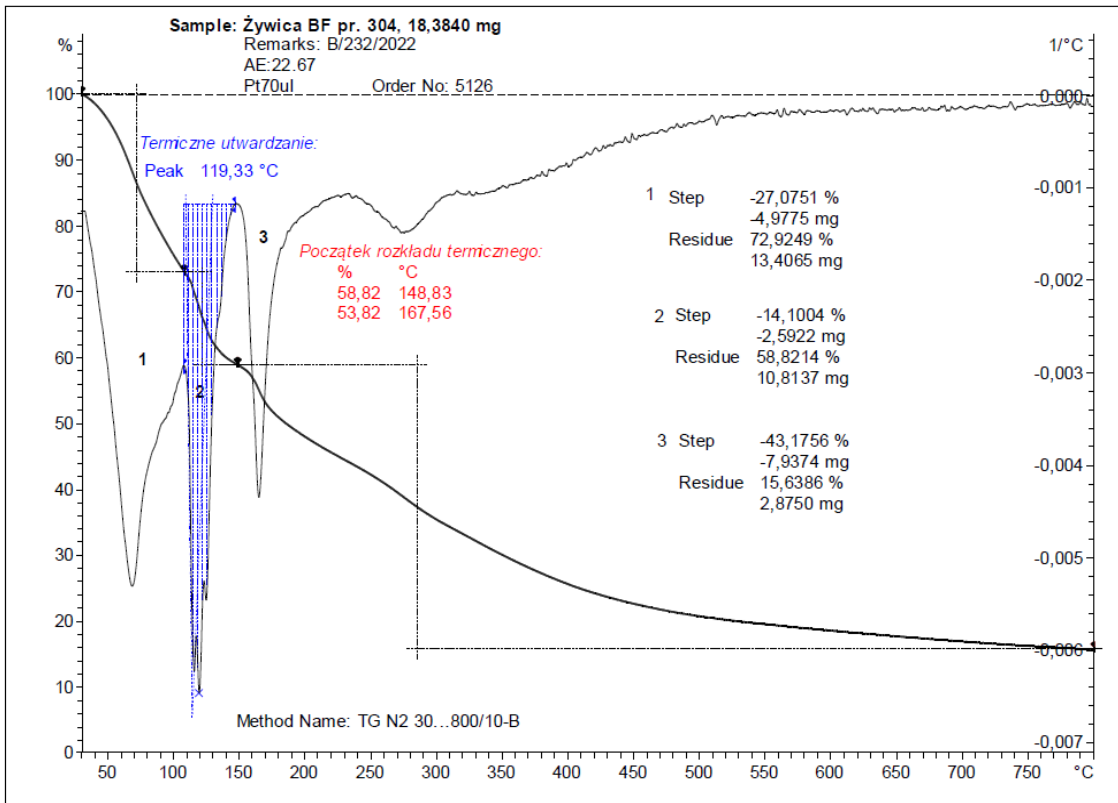
3.1.1. Bezformaldehydowa żywica melaminowa

Wykonane pomiary termogravimetryczne dla próbki bezformaldehydowej żywicy melaminowej MG22 wykazują etapowanie ubytku masy próbki podczas ogrzewania (ze stałą szybkością ogrzewania) w atmosferze powietrza lub azotu (Rys. 20-22). Obserwowane są zasadniczo 3 główne etapy ubytków masy:

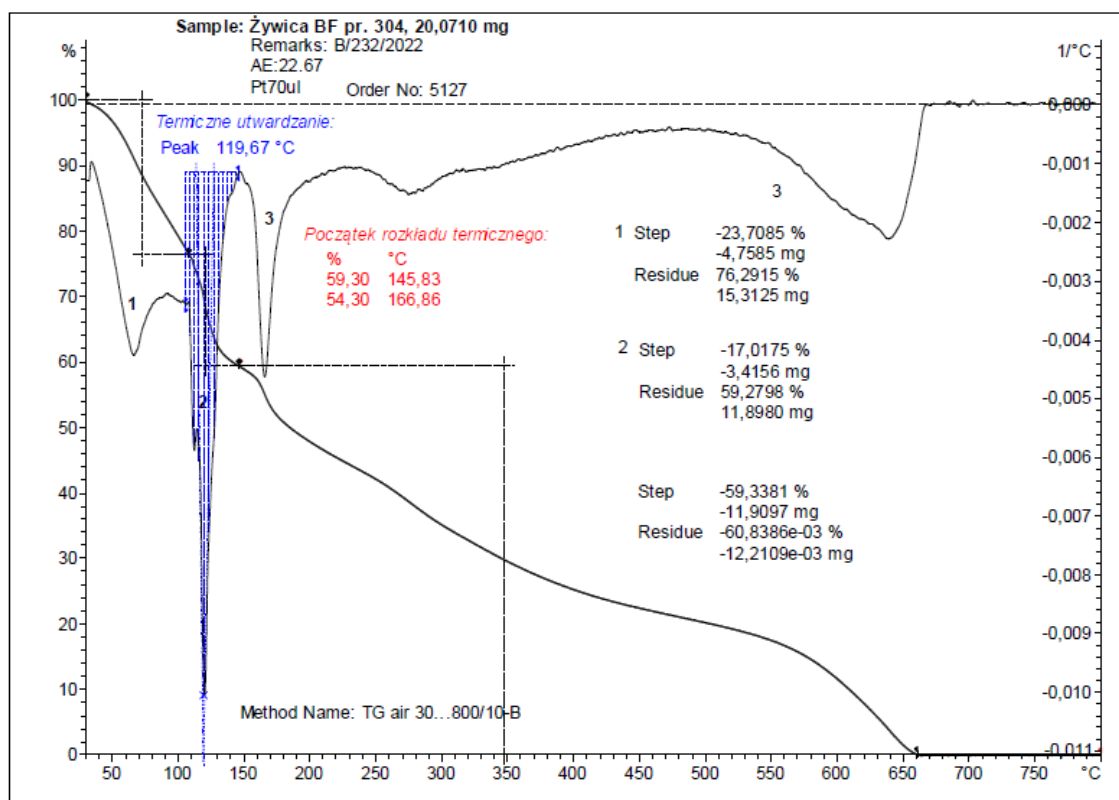
- 1 – w zakresie temperatury 30 do około 100°C odparowanie lotnych składników (w tym wody),
- 2 – w zakresie temperatury 100 do około 160°C termiczne sieciowanie żywicy z wydzieleniem lotnych produktów, prowadzące do jej utwardzenia,
- 3 – w zakresie temperatury 160 do 800°C zależny od atmosfery pomiaru: w azocie zachodzi kilkietapowy rozkład termiczny próbki do substancji lotnych i produktu zwęglonego, który tworzy się w około 350°C, w powietrzu następuje złożony termooksydacyjny rozkład żywicy do substancji lotnych i produktu zwęglonego, który następnie spala się w ostatnim etapie (około 500°C), nie pozostawiając popiołu.



Rys. 20. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20 \text{ mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 lub powietrze, Pt 70 μl



Rys. 21. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20 \text{ mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt 70 μl



Rys. 22. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, powietrze, Pt 70 μl

Jako umowne wskaźniki stabilności termicznej (atmosfera azotu) i termooksydacyjnej (atmosfera powietrza) badanej próbki żywicy przyjęto (Tabela 27):

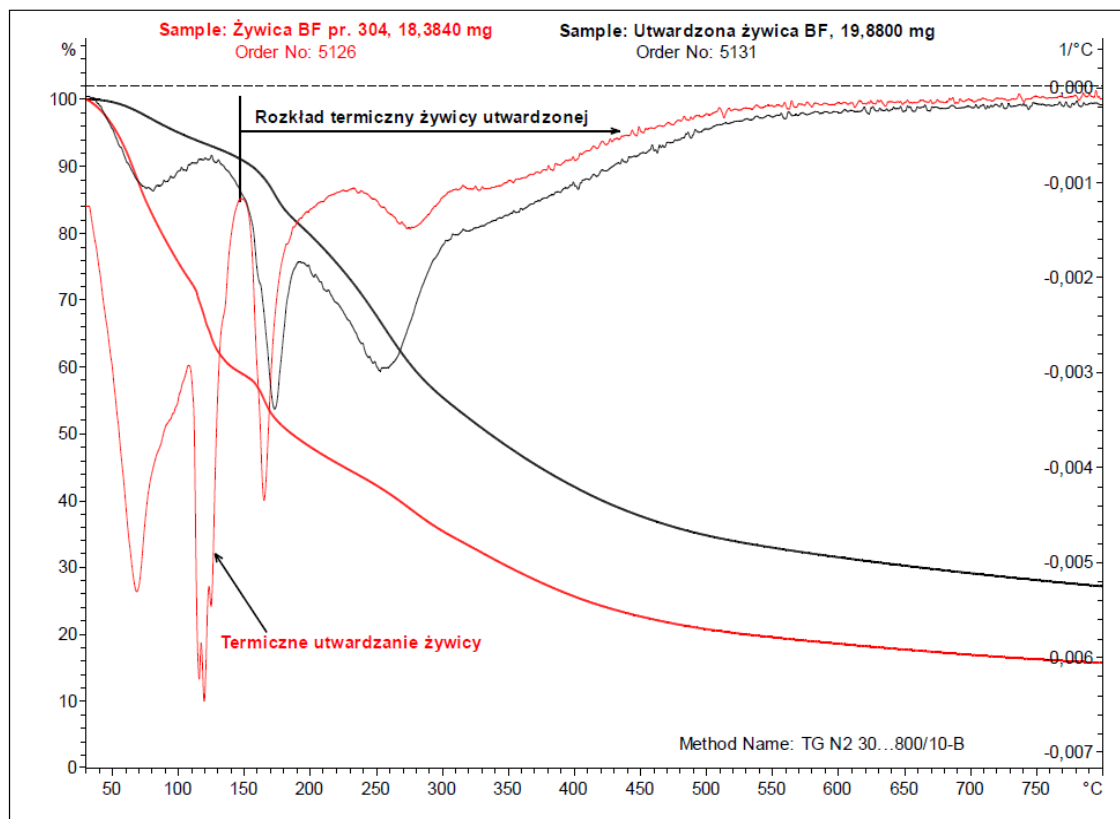
- Temperaturę szczytu drugiego pikę DTG tj. T_{peak} odpowiadającego za sieciowanie żywicy, prowadzące do jej utwardzenia.
- Temperaturę odpowiadającą 5% ubytku masy „utwardzonej żywicy” (m_2) tj. $T[-5\%(m_2)] \equiv T\{m = 0,95 \cdot m_2\}$ w stosowanych warunkach pomiaru TG.

Tabela 27. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej żywicy bezformaldehdowej MG22

Nazwa próbki	Azot		Powietrze	
	$T_{\text{peak}} / ^\circ\text{C}$	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}} / ^\circ\text{C}$	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$
MG22	119,3	148,8	119,7	145,8

Postanowiłam porównać również przebieg rozkładu termicznego żywicy MG22 utwardzonej termicznie (w warunkach pomiaru TG) oraz utwardzonej chemicznie (czynnikiem RSM). Przebieg zarejestrowanych krzywych TG (etapu powyżej 160°C) jest bardzo podobny (Rys. 23), co może świadczyć o tożsamym rozkładzie termicznym

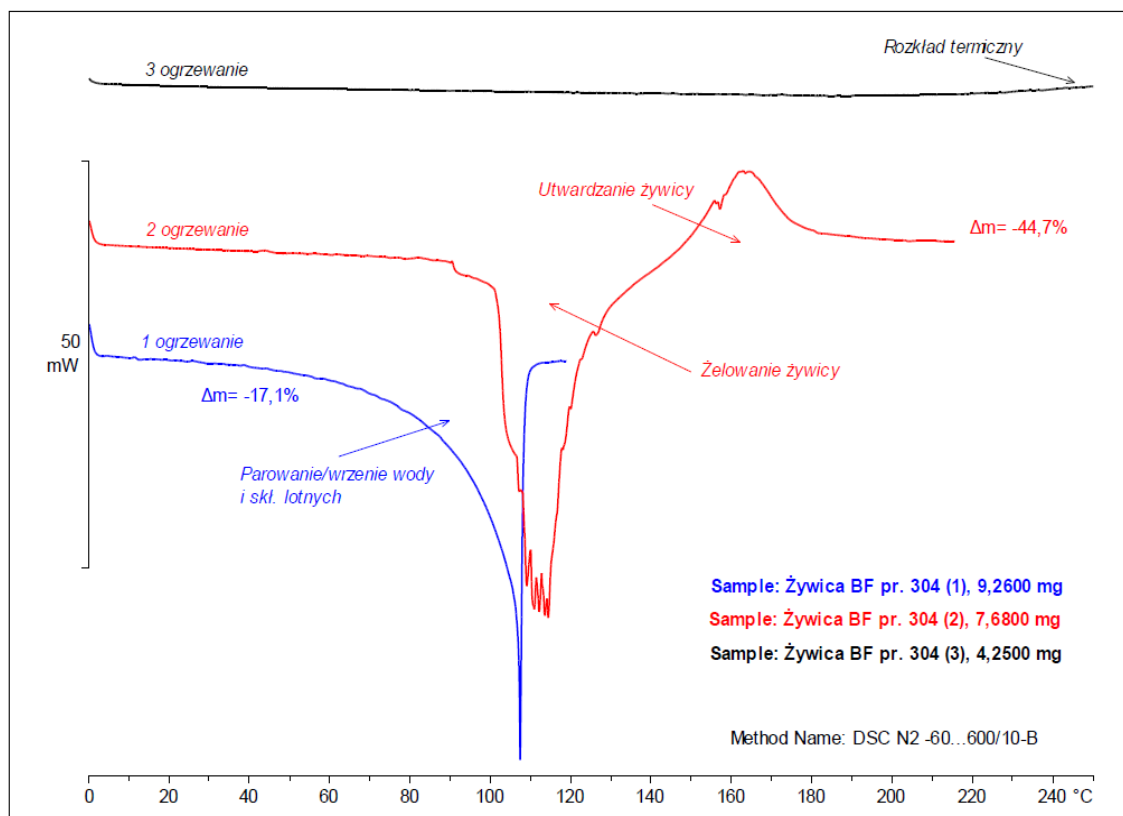
utwardzonych żywic, przy czym żywica utwardzona termicznie wykazuje niższą temperaturę początku rozkładu oraz generuje większą ilość substancji zwęglonej.



Rys. 23. Krzywe TG i DTG żywicy bezformaldehdowej MG22 i utwardzonej żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt 70 μl

Wyniki pomiarów DSC wraz z formalnymi obliczeniami przedstawiono na Rys. 24. Wykonano rozpoznawcze pomiary DSC próbek analitycznych żywicy MG22 o masie około 10 mg w naczyniu pomiarowym Al 40 μl z perforowaną przykrywką, w atmosferze inertyjnej (azot), przy szybkości ogrzewania $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Przeprowadzono 3 następcze ogrzewania tej samej odważki analitycznej w celu rozdzielenia i dokładnego zidentyfikowania obserwowanych procesów termicznych. Podczas ogrzewania żywicy zarejestrowano dwa endotermiczne piki krzywej DSC, a powyżej temperatury 140°C – egzotermiczny pik. Pierwszy efekt endotermiczny do temperatury około 100°C scharakteryzowany został jako parowanie wody i innych składników lotnych. Drugi endotermiczny pik krzywej DSC w zakresie temperatur od około 110°C do około 140°C najprawdopodobniej świadczy o żelowaniu żywicy (początkowo niewielkie cząsteczki łączą się w makrocząsteczki rozgałęzione, próbka traci płynność i znacznie zwiększa się jej lepkość, następuje odparowanie małych cząsteczek powstałych podczas reakcji

polikondensacji). Opisanemu etapowi towarzyszy endotermiczny efekt cieplny. Kolejny, egzotermiczny efekt odpowiada za faktyczne sieciowanie żywicy, polegające na wytworzeniu nowych wiązań oraz struktury przestrzennej, a żywica przybiera postać ciała stałego (utwardzenie żywicy). Powyżej 220°C następuje rozkład termiczny utwardzonej żywicy. Charakterystyki temperaturowe i ciepło utwardzania termicznego żywicy przedstawione zostały w Tabeli 28.



Rys. 24. Krzywe DSC żywicy MG22 (3 następcze ogrzewania); $m_s \sim 10\text{mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Al40/0,5 mm

Tabela 28. Charakterystyki temperaturowe i ciepło utwardzania termicznego żywicy MG22

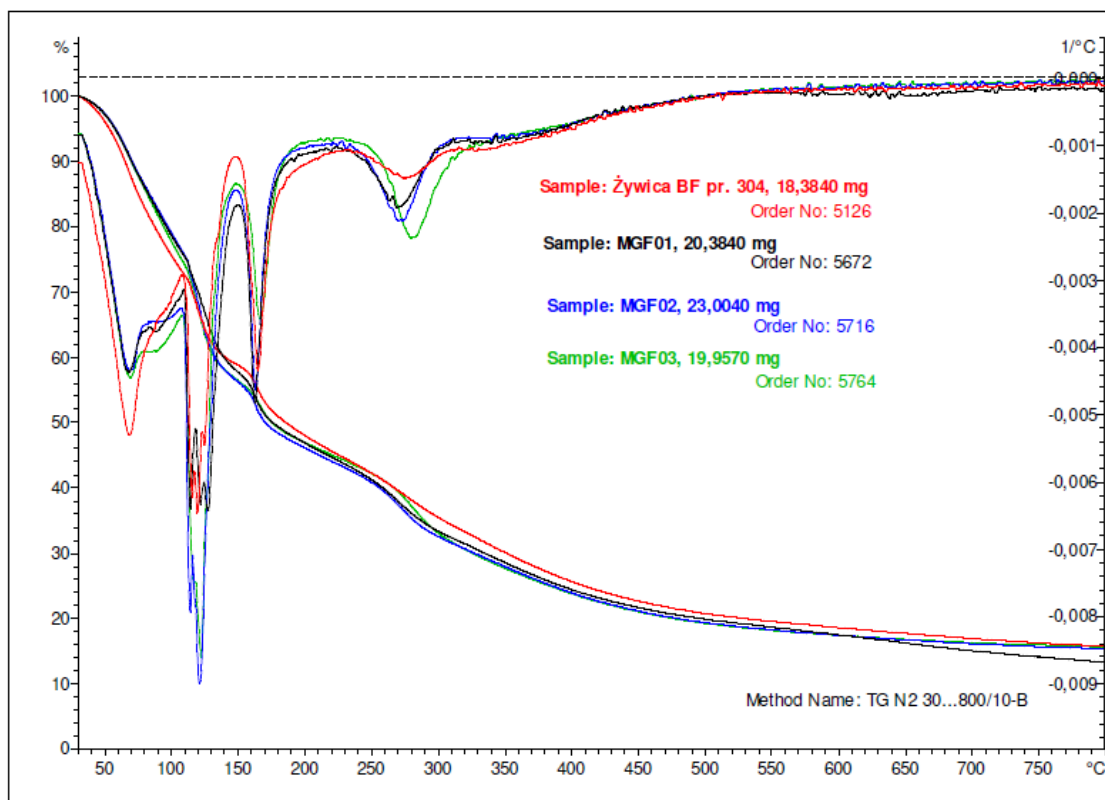
Nazwa próbki	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta h_{\text{exo}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
MG22	149,7	163,1	176,6	116,4

3.1.2. Porównanie utwardzania żywicy bezformaldehydowej i żywic z dodatkiem formaldehydu

W celu określenia różnicy w procesie utwardzania żywic formaldehydowych i bezformaldehydowych, przygotowałam trzy żywice melaminowo-gliksalowe, bazując

na stosunkach molowych reagentów stosowanych w syntezie żywicy MG22 oraz dodatkowo zastępując 10% wag. gliksalu formaldehydem (próba MGF01), 20% (MGF02) oraz 30% (MGF03). Uzyskane żywice były stabilne w czasie 7 dni.

Przebieg krzywych termogravimetrycznych dla żywic: bezformaldehydowej MG22 oraz formaldehydowych MGF01, MGF02 i MGF03 jest bardzo podobny, zarówno w powietrzu jak i azocie (Rys. 25). Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej żywic zestawiałam w Tabeli 29. Zaobserwowałam, że dodatek formaldehydu stosowanego w syntezie poprawia stabilność termiczną i termooksydacyjną żywicy po utwardzeniu termicznym (wzrost parametru $T_{5\%}$ o około 20°C). Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości formaldehydu nieznacznie zwiększa się $T_{5\%}$, a trend wzrostowy utrzymuje się.



Rys. 25. Krzywe TG i DTG żywicy bezformaldehydowej MG22 oraz żywic gliksalowo-formaldehydowych MGF01, MGF02, MGF03; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt $70 \mu\text{l}$

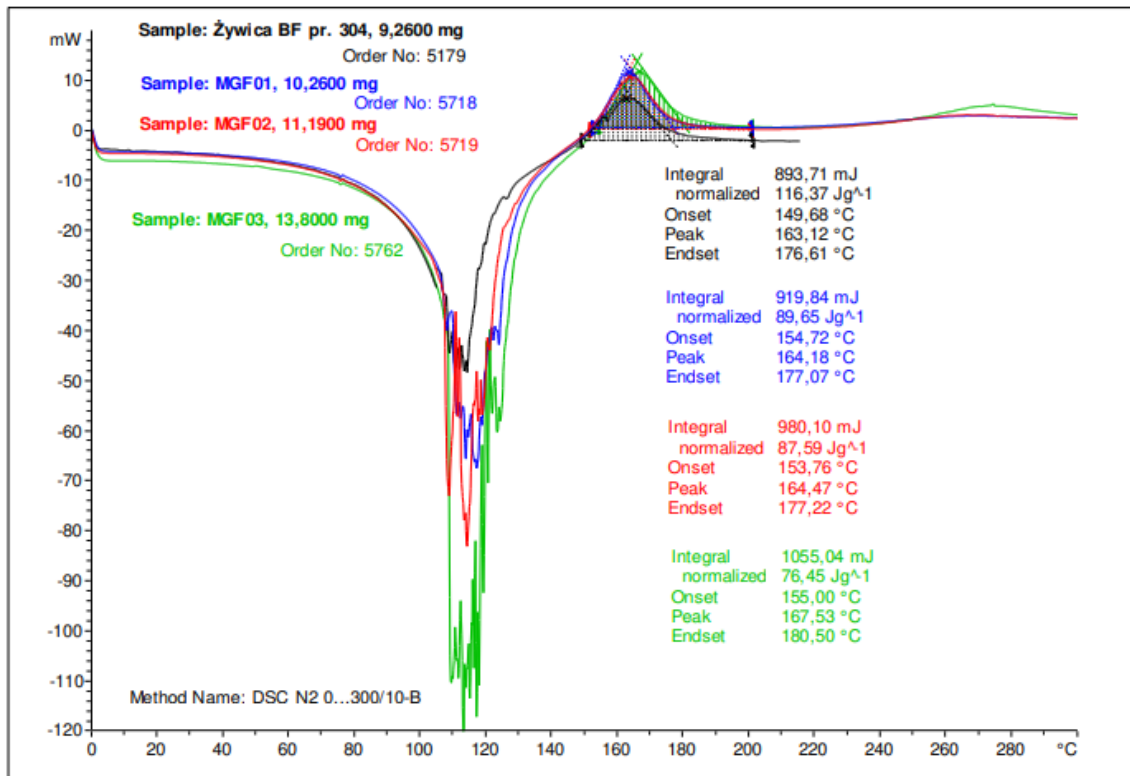
Tabela 29. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej żywicy bezformaldehydowej MG22 i żywic glioksalowo-formaldehydowych MGF01-03

Nazwa próbki	Azot		Powietrze	
	T _{peak} /°C	T _{5%} /°C	T _{peak} /°C	T _{5%} /°C
MG22	119,3	148,8	119,7	145,8
MGF01	127,3	165,5	115,3	162,1
MGF02	120,7	166,3	119,7	161,5
MGF03	122,0	169,6	120,3	165,5

Dla wspomnianych żywic wykonano również pomiary DSC celem scharakteryzowania egzotermicznego efektu, który odpowiada za utwardzanie żywicy (Rys. 26). Najwyższe ciepło utwardzania żywicy na poziomie około 116 J/g wykazuje próbka MG22 i istotnie maleje przy nawet niewielkim dodatku formaldehydu (Tabela 30). Ponadto ciepło utwardzania maleje wraz ze wzrostem zawartości formaldehydu, najniższą wartość uzyskano dla próbki MGF03. Można stwierdzić, że proces utwardzania żywicy MGF03 jest więc „spowolniony” i konieczna jest wyższa temperatura. Można przypuszczać, że zmiana ciepła utwardzania związana jest z odmiennym jej mechanizmem i pośrednio wskazuje, że reaktywność utwardzania maleje wraz z dodatkiem formaldehydu, a do pełnego procesu utwardzania żywic z dodatkiem formaldehydu potrzeba więcej energii.

Tabela 30. Charakterystyki temperaturowe i ciepło utwardzania termicznego żywic MG22, MGF01-03

Żywica	T _{onset} /°C	T _{peak} /°C	T _{endset} /°C	Δh _{exo} /J·g ⁻¹
MG22	149,7	163,1	176,6	116,4
MGF01	154,7	164,2	177,1	89,7
MGF02	153,8	164,5	177,2	87,6
MGF03	155,0	167,0	179,5	76,5



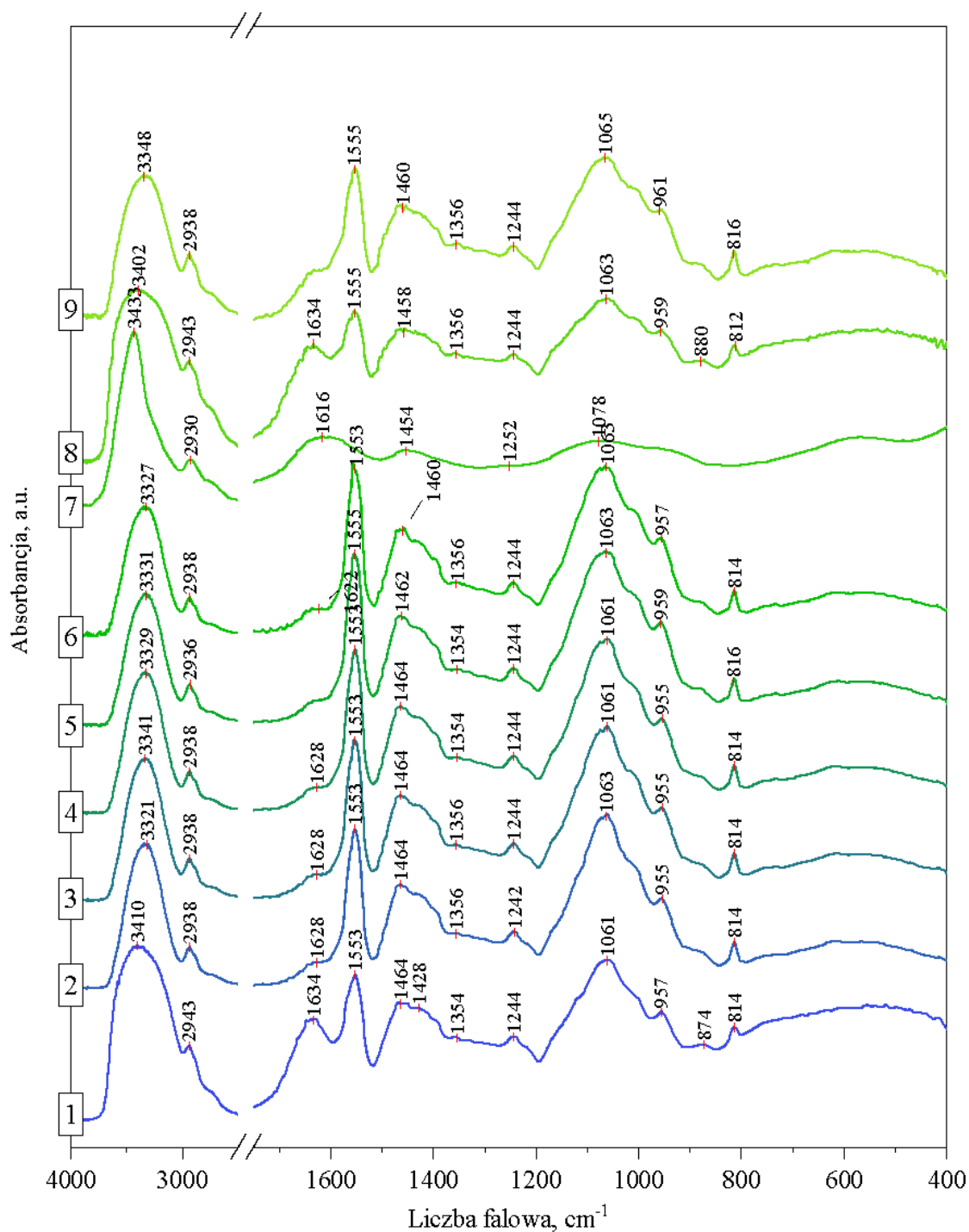
Rys. 26. Krzywe DSC żywicy bezformaldehydowej MG22 oraz żywic glioksalowo-formaldehydowych MGF01, MGF02, MGF03; $m_s \sim 10\text{mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Al40/0,5

mm

3.2. Spektroskopia IR – analiza struktury chemicznej żywic bezformaldehydowych za pomocą spektroskopii w podczerwieni

Kolejnym etapem badań było określenie struktury chemicznej żywic oraz próba opisania zmian zachodzących podczas utwardzania. Analizie instrumentalnej poddałam bezformaldehydową żywicę melaminową MG22. Sporządziłam widma IR (Rys. 27): żywicy na świeżo nałożonej na pastylkę KBr, po 15 min od nałożenia, kolejno po 30 min, 1 h, 24 h oraz 48 h. Widma te porównałam z widmami dla utwardzonej żywicy w postaci stałej, żywicy poddanej działaniu temperatury 130°C przez czas 5 minut (od razu po wyjęciu oraz po 24 h). Pasma obecne na widmach zestawiałam w Tabeli 31 oraz dokonałam ich interpretacji w Tabeli 32. Zauważyłam, że żywica utwardzona ma wyraźnie zaznaczone pasmo 1 i wypłaszczone pozostałe pasma, niewidoczne są natomiast pasma pochodzące od pierścienia triazynowego. Prawdopodobną przyczyną takich wyników jest problematyczne wytworzenie pastylki wynikające z trudności roztarcia próbki żywicy z KBr.

Przygotowałam również zestawienie widm IR układu żywicy MG22 z utwardzaczem, którym był roztwór saletrzano-mocznikowy RSM32. Na Rys. 28 zestawiałam następujące widma: utwardzacza RSM32, żywicy MG22, układu MG22 + RSM32 poddanego działaniu temperatury 120°C przez 5 minut (po wyjęciu oraz po 24 h) oraz układu MG22 + RSM32 po wymieszaniu w temperaturze pokojowej oraz po 24 h. Zestawienie pasm oraz ich interpretację przedstawiłam w Tabelach 33 i 34.



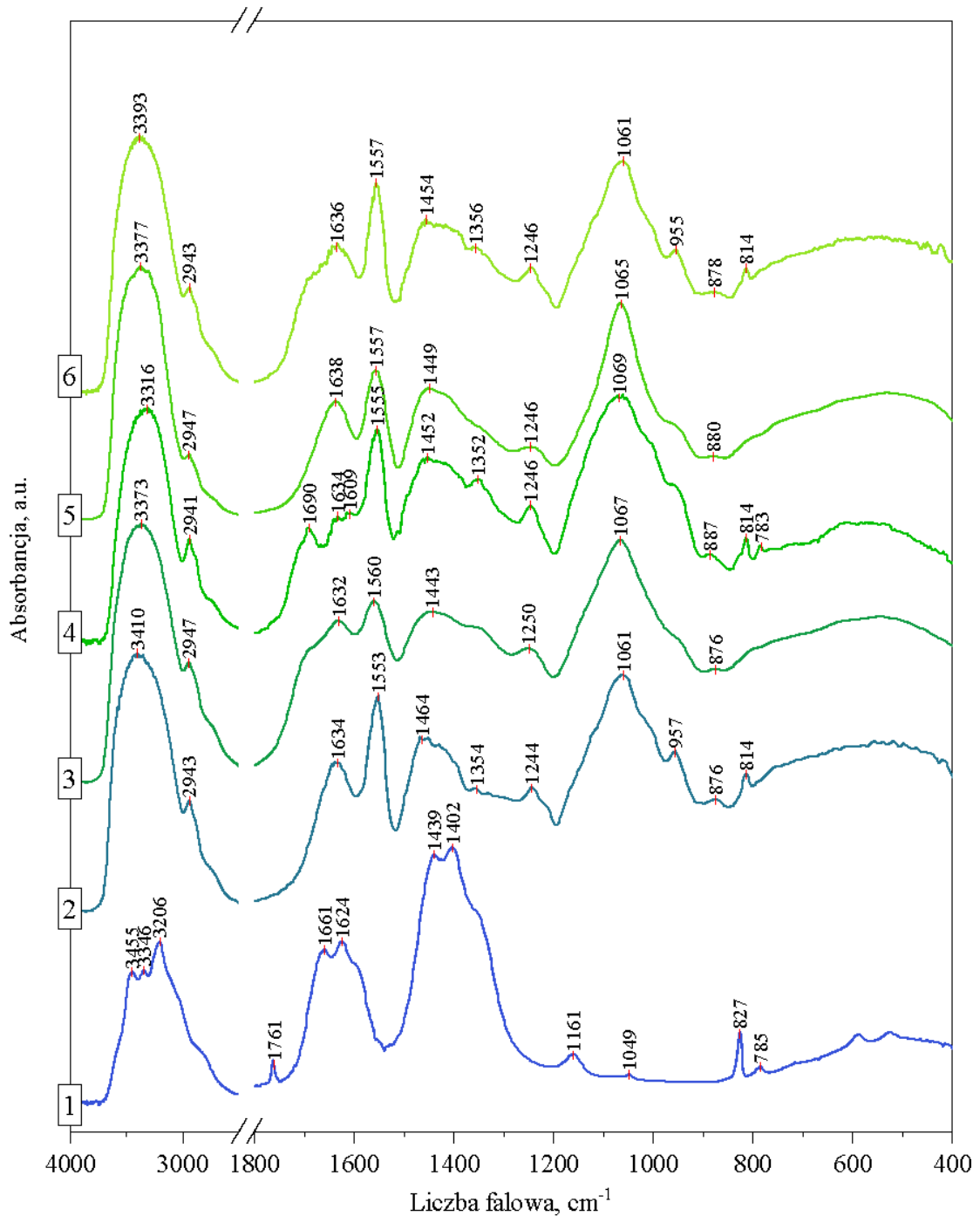
Rys. 27. Zestawienie widm IR żywicy MG22: 1 – świeża, 2 – po 15 min, 3 – po 30 min, 4 – po 1 h, 5 – po 24 h, 6 – po 48 h, 7 – utwardzona, 8 – po 5 min w 120°C (0 s), 9 – po 5 min w 120°C (po 24 h)

Tabela 31. Zestawienie pasm widm IR

Pasma	Widmo nr								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Liczba falowa [cm ⁻¹]								
1	3410	3321	3341	3329	3331	3327	3433	3402	3348
2	2943	2938	2938	2938	2936	2938	2930	2943	2938
3	1634	1628	1628	1628	1622	-	1616	1634	-
4	1553	1553	1553	1553	-	1555	1553	1555	1555
5	1464	1464	1464	1464	1462	1460	1454	1458	1460
6	1428	-	-	-	-	-	-	-	-
7	1354	1356	1356	1354	1354	1356	-	1356	1356
8	1244	1242	1244	1244	1244	1244	1252	1244	1244
9	1061	1063	1061	1061	1063	1063	1078	1063	1065
10	957	955	955	955	959	957	-	959	961
11	874	-	-	-	-	-	-	880	-
12	814	814	814	814	816	814	-	812	816

Tabela 32. Interpretacja pasm widm IR

Pasma	Interpretacja
1	Drgania rozciągające wiązania N–H w pierwszorzędowych aminach alifatycznych i aminach drugorzędowych Drgania rozciągające O–H
2	Drgania rozciągające C–H
3	Drgania zginające N–H
4	Drgania rozciągające pierścienia triazynowego
5	Drgania zginające C–H
6	Drgania zginające C–H
7	Drgania zginające O–H Drgania rozciągające C–N w aminie aromatycznej
8	Drgania rozciągające C–N w aminie Drgania rozciągające C–O w eterze alkiloarylowym/eterze winylowym
9	Drgania rozciągające C–N w aminie Drgania rozciągające C–O w eterze alkiloarylowym/eterze winylowym Drgania rozciągające C–O
10	Drgania zginające C–H
11	Drgania zginające C–H w pierścieniu trójpodstawionym
12	Drgania zginające pierścienia triazynowego



Rys. 28. Zestawienie widm IR układu żywicy MG22+RSM32: 1 – RSM32 (świeży), 2 – MG22 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 5 – układ MG22+RSM32 w Tp (od razu), 6 – układ MG22+RSM32 w Tp (po 24 h)

Tabela 33. Zestawienie pasm widm IR

Pasma	Widmo nr					
	1	2	3	4	5	6
	Liczba falowa [cm ⁻¹]					
1	3455	3410	-	-	-	-
2	3346	-	3373	3316	3377	3393
3	3206	-	-	-	-	-
4	-	2943	2947	2941	2947	2943
5	1761	-	-	-	-	-
6	-	-	-	1690	-	-
7	1661	-	-	-	-	-
8	1624	1634	1632	1634	1638	1636
9	-	-	-	1609	-	-
10	-	1553	1560	1555	1557	1557
11	1439	1464	1443	1452	1449	1454
12	1402	-	-	-	-	-
13	-	1354	-	1352	-	1356
14	-	1244	1250	1246	1246	1246
15	1161	-	-	-	-	-
16	1049	1061	1067	1069	1065	1061
17	-	957	-	-	-	955
18	-	876	876	887	880	878
19	827	-	-	-	-	-
20	-	814	-	814	-	814
21	785	-	-	783	-	-

Tabela 34. Interpretacja pasm widm IR

Pasma	Interpretacja
1	Drgania rozciągające N–H amin alifatycznych pierwszorzędowych i amin drugorzędowych
2	Drgania rozciągające N–H amin alifatycznych pierwszorzędowych i amin drugorzędowych Drgania rozciągające O–H
3	Drgania rozciągające N–H amin alifatycznych pierwszorzędowych i amin drugorzędowych
4	Drgania rozciągające C–H
5	Drgania rozciągające C=O

6	Drgania rozciągające C=O
7	Drgania rozciągające C=O
8	Drgania zginające N–H
9	Drgania zginające N–H
10	Drgania rozciągające pierścienia triazynowego
11	Drgania zginające C–H
12	Drgania zginające C–H
13	Drgania zginające O–H Drgania rozciągające C–N w aminie aromatycznej
14	Drgania rozciągające C–N w aminie Drgania rozciągające C–O w eterze alkiloarylowym/eterze winylowym
15	Drgania rozciągające C–N w aminie
16	Drgania rozciągające C–N w aminie Drgania rozciągające C–O w eterze alkiloarylowym/eterze winylowym Drgania rozciągające C–O
17	Drgania zginające C–H
18	Drgania zginające C–H w pierścieniu trójpodstawionym
19	Drgania zginające C–H
20	Drgania zginające pierścienia triazynowego
21	Drgania zginające C–H

Na podstawie widm IR oraz interpretacji pasm zestawionych w tabelach scharakteryzować można grupy funkcyjne obecne w żywicy oraz określić zmiany zachodzące podczas sieciowania.

Charakterystyczne dla żywic melaminowych są dwa pasma absorpcji wynikające z drgań pierścienia triazynowego przy około 1550 cm^{-1} i 815 cm^{-1} . Te pasma pozostają praktycznie niezmiennie podczas procesu utwardzania, podczas gdy inne pasma ulegają zmianom.

Następuje obniżenie pasma przy około 3300 cm^{-1} świadczące o zmniejszeniu ilości grup -NH_2 i -NH- na skutek zachodzących reakcji kondensacji. Podobnie, następuje obniżenie lub nawet zanik pasma przy około 1630 cm^{-1} , co można tłumaczyć spadkiem ilości drgań przede wszystkim pierwszorzędowych grup aminowych, które zanikają wraz z postępowaniem procesu sieciowania. Następuje niewielki wzrost asymetrycznego pasma przy około 1060 cm^{-1} , co świadczy o powstawaniu mostków eterowych -C-O-C- oraz

nowych wiązań -C-N- powstających w wyniku kondensacji. Podczas utwardzania powstają grupy metylenowe, o czym może świadczyć wzrost pasma przy około 2930 cm^{-1} . Nowo powstające grupy CH_2 są jednak bardziej zauważalne w obszarze od około 1500 do 1400 cm^{-1} , zarówno w przypadku utwardzania w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej.

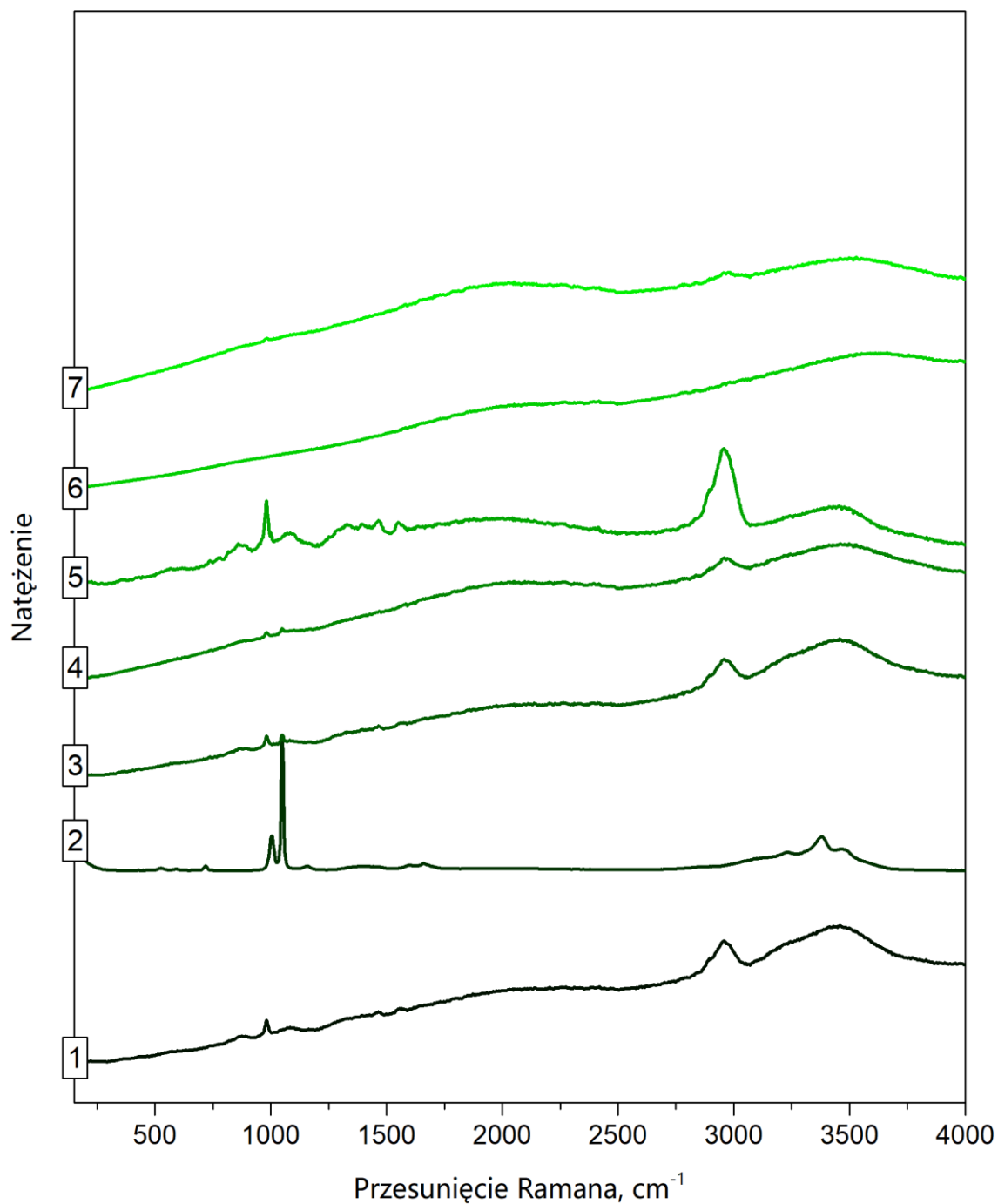
Podsumowując, o utwardzeniu żywicy świadczą przede wszystkim zmiany związane ze zmniejszaniem się ilości wiązań N-H i $-\text{NH}_2$, powstawaniem grup metylenowych $-\text{CH}_2-$ oraz w mniejszym stopniu mostków eterowych $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

3.3. Spektroskopia Ramana – analiza struktury chemicznej żywic bezformaldehdowych za pomocą spektroskopii Ramana

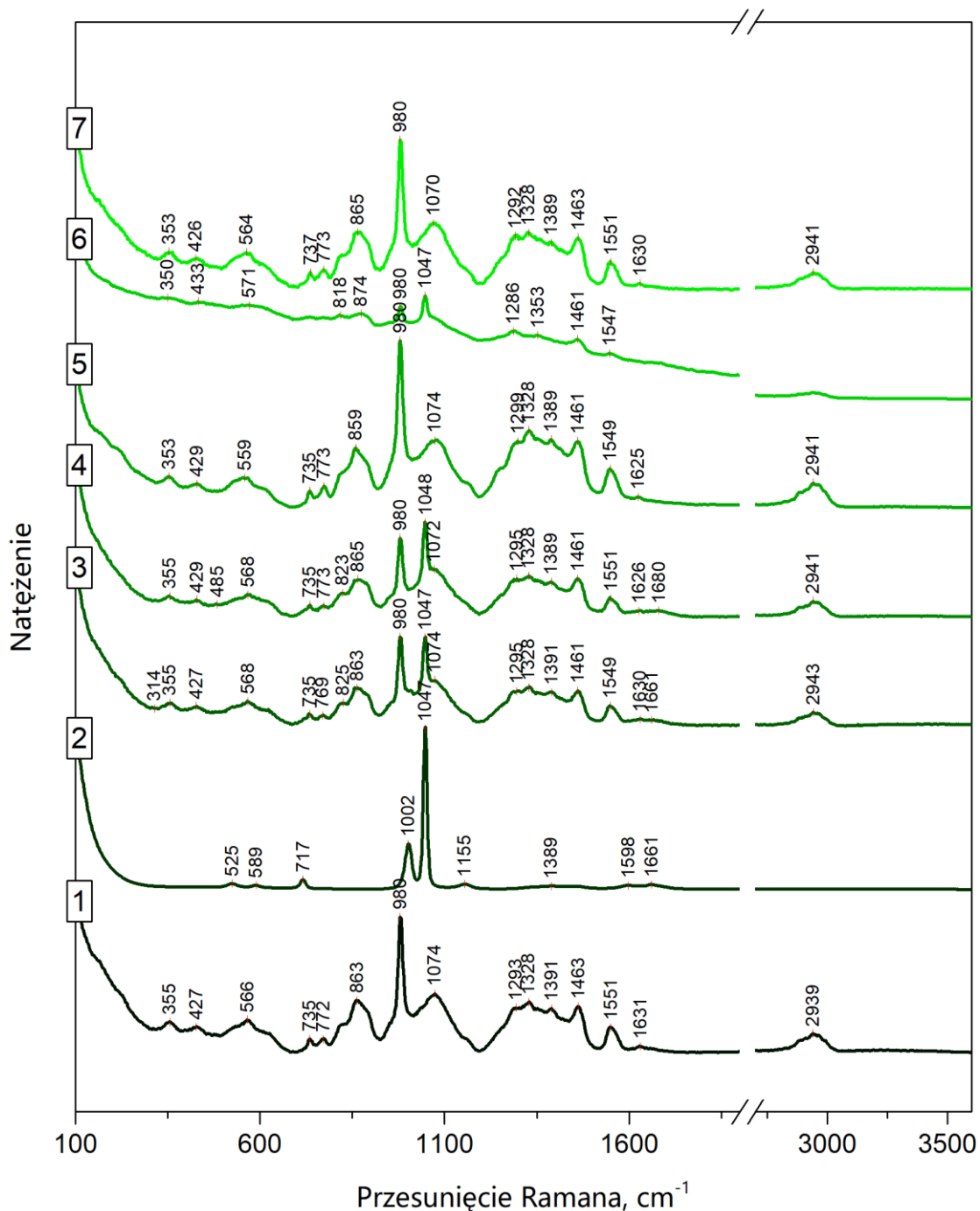
Uzupełniająco przeprowadzono badania żywicy MG22 za pomocą spektroskopii Ramana. Zestawiono następujące widma Ramana: żywicy MG22, utwardzacza RSM32, układu MG22 + RSM32 po wymieszaniu w temperaturze pokojowej oraz po 24 h, utwardzonej żywicy MG22, układu MG22 + RSM32 po 5 min w 120°C (po przechowaniu przez 24 h w temperaturze pokojowej).

Widma Ramana próbek wykonane z wykorzystaniem lasera 488 nie nadają się do szczegółowej interpretacji (Rys. 29), zauważalne są wyłącznie ogólne zmiany takie jak obniżenie szerokiego pasma przy około 3500 cm^{-1} (widma 1 i 7, analogicznie 3 i 4) prawdopodobnie świadczące o zmniejszeniu ilości grup $-\text{NH}_2$ i $-\text{NH}-$ na skutek zachodzących reakcji kondensacji, oraz obniżenie pasma $2800\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ w czasie (widma 1 i 7, analogicznie 3 i 4), co może świadczyć o spadku ilości wiązań ($=\text{C}-\text{H}$) (pochodzących od glioksalu, zanikających na skutek reakcji z grupami aminowymi melaminy). Następuje również obniżenie pasma przy około 1000 cm^{-1} (widma 1 i 7, analogicznie 3 i 4), świadczące o zaniku wiązań C-C w alifatycznym łańcuchu pochodzącym od glioksalu, na skutek reakcji sieciowania i powstawania wiązań C-O i mostków C-O-C oraz wiązań $-\text{CN}$. Z kolei widma 2 – utwardzacza, 5 – utwardzonej żywicy w stanie stałym oraz 6 – układu żywica-utwardzacz po traktowaniu podwyższoną temperaturą, nie wprowadzają dodatkowych danych porównawczych.

Widma tych samych próbek otrzymane z wykorzystaniem lasera 785 umieszczono na Rys. 30, obecne na nich pasma zestawiono w Tabeli 35 oraz dokonano ich interpretacji w Tabeli 36.



Rys. 29. Zestawienie widm Ramana: 1 – żywica MG22 (świeża), 2 – RSM32 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 w Tp (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 w Tp (po 24 h), 5 – żywica MG22 utwardzona, 6 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 7 – żywica MG22 w Tp (po 24 h)



Rys. 30. Zestawienie widm Ramana: 1 – żywica MG22 (świeża), 2 – RSM32 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 w Tp (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 w Tp (po 24 h), 5 – żywica MG22 utwardzona, 6 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 7 – żywica MG22 w Tp (po 24 h)

Tabela 35. Zestawienie pasm widm IR

Pasma	Widmo nr						
	1	2	3	4	5	6	7
	Liczba falowa [cm ⁻¹]						
1 2900-3100	2939	-	2943	2941	2941	-	2941
2 1620-1670	1631	1661	1661 1631	1680 1626	1625	-	1620
3 1520-1570	1551	1598	1549	1551	1549	1547	1551
4 1420-1470	1463	-	1461	1461	1461	1461	1463
5 1300-1400	1391	1389	1391	1389	1389	-	1389
6 1300-1400	1328	-	1328	1328	1328	1353	1328
7 1250-1300	1293	-	1295	1295	1299	1286	1292
8 1150-1160	-	1155	-	-	-	-	-
9 1040-1080	1074	1047	1074 1047	1072 1048	1074	1047	1070
10 970-1050	980	1002	980	980	980	980	980
11 820-870	863	-	825 863	865 823	859	874 818	865
12 715-780	772 735	717	769 735	773 735	773 735	-	773 737
13 520-570	566	525 589	568	568 485	559	571	564
14 420-450	427	-	427	429	429	433	426
15 310-360	355	-	314 355	355	353	350	353

Tabela 36. Interpretacja pasm widm IR

Pasma	Interpretacja
1	CH
2	H ₂ O
3	Pierścień aromatyczny
4	Pierścień aromatyczny
5	CH ₂
6	Pierścień aromatyczny
7	Pierścień aromatyczny
8	C-C

9	C-C
10	Pierścień aromatyczny
11	C-O-C
12	Pierścień aromatyczny
13	łańcuch alifatyczny C-C
14	łańcuch alifatyczny C-C
15	łańcuch alifatyczny C-C

Widma otrzymane z wykorzystaniem lasera 785 nie pozwalają na obserwację pasm przy około 3500 cm^{-1} , natomiast na podstawie pozostałych długości falowych możliwe jest przeprowadzenie próby interpretacji zmian strukturalnych zachodzących podczas sieciowania.

Przebieg widm 1, 5 i 7 jest podobny, pomimo że pasma 1 i 7 powstały na podstawie pomiarów próbek ciekłych, próbka 5 to utwardzona żywica w postaci stałej (a zatem inna metoda pomiaru). Za pomocą spektroskopii Ramana trudno wychwycić ewidentne zmiany strukturalne zachodzące podczas utwardzania. Zdecydowanie wyróżnia się widmo 6 układu żywica-utwardzacz po 24 godzinach po potraktowaniu podwyższoną temperaturą przez 5 minut. Pasma są wypłaszczone lub obniżone w porównaniu z innymi widmami.

Pasma przy ok. 980 cm^{-1} przypisałam promieniowym drganiom jednofazowym azotu w pierścieniu triazynowym melaminy. Pasma to powinno być niezmiennie w czasie utwardzania. Kolejne pasma związane z pierścieniem triazynowym zlokalizowałam przy około 735 i 772 cm^{-1} (drgania zginające w płaszczyźnie i poza płaszczyzną).

Subtelne zmiany zachodzą w przypadku pozostawienia na 24 godziny żywicy w temperaturze pokojowej (widma 1 i 7 - niewielkie obniżenie pasma 1391 cm^{-1} i niewielki wzrost pasma 1293 cm^{-1}) oraz układu żywica-utwardzacz RSM32 w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin (widma 3 i 4 - zanik pasma 314 cm^{-1} , pojawienie się pasma 485 cm^{-1} , przesunięcie pasma 1661 cm^{-1}).

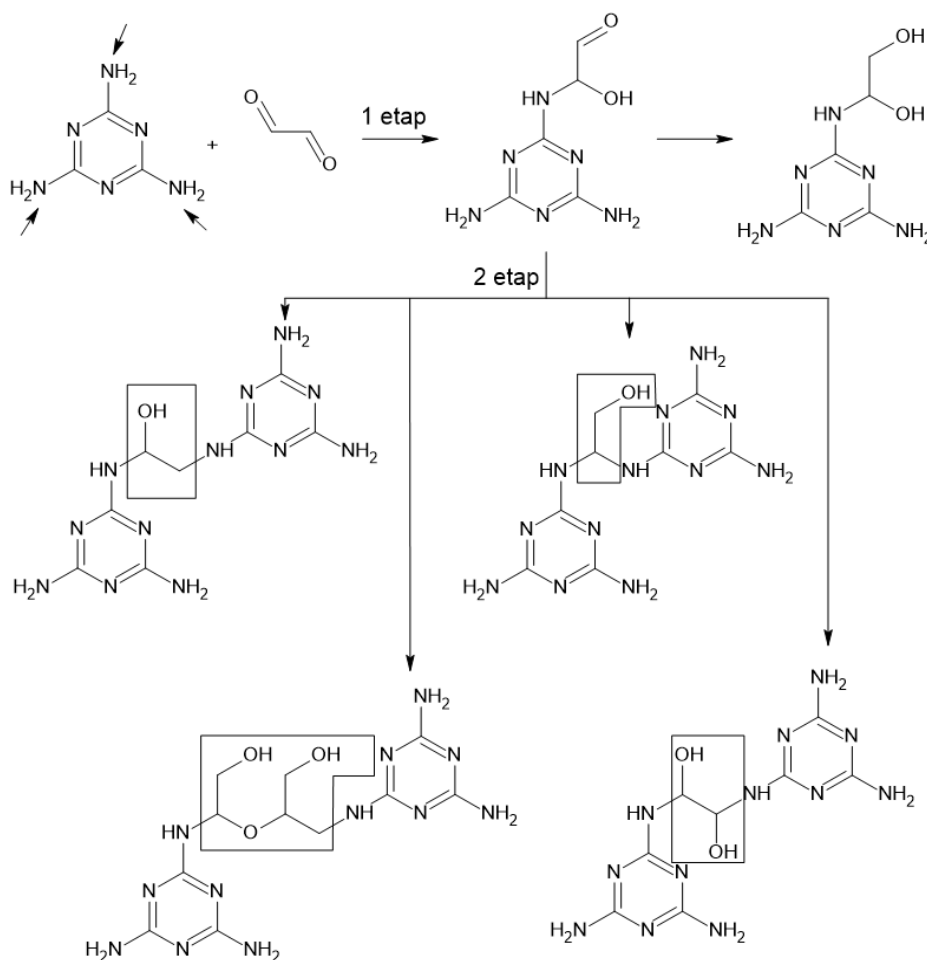
Widma: 2 – utwardzacza, 5 – utwardzonej żywicy w stanie stałym oraz 6 – układu żywica-utwardzacz po traktowaniu podwyższoną temperaturą, nie wprowadzają dodatkowych danych porównawczych.

Podsumowując, technika Ramana może być wykorzystywana pomocniczo do analizy procesu utwardzania, jako uzupełnienie techniki IR, ze względu na to, że zmiany są subtelne i trudne do interpretacji.

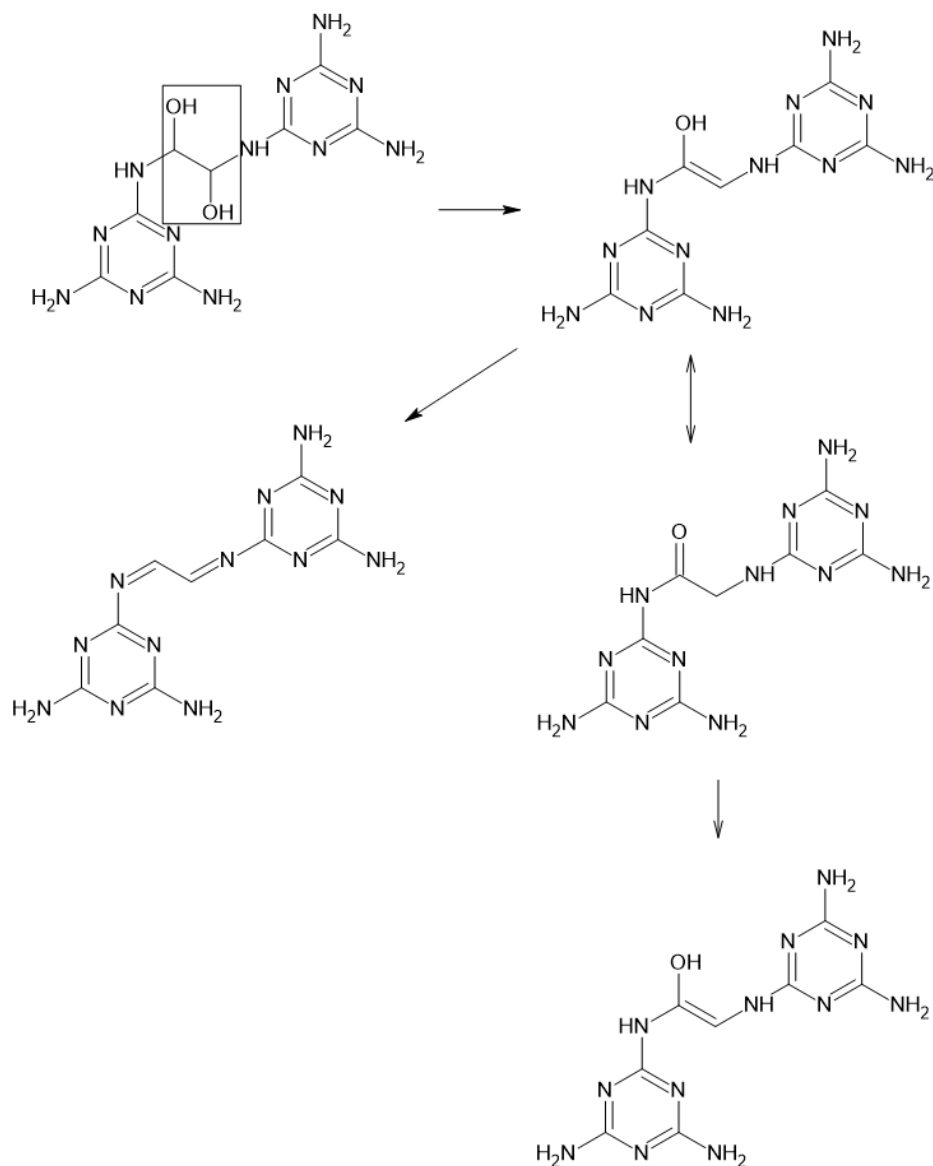
VI. Struktura chemiczna żywicy i propozycja mechanizmu sieciowania

Chemicznie aktywnymi grupami w cząsteczce melaminy są grupy aminowe ($-NH_2$) przyłączone do pierścienia aromatycznego. W pierwszym etapie następuje więc addycja gliksalu do melaminy (Rys. 31). Kolejny etap to reakcje kondensacji prowadzące do utworzenia grup metylowych $-CH$ / $-CH_2-$ oraz metylowo-eterowych $-C-O-C-$. Miejscami rozbudowy struktury są grupy aminowe melaminy, łączące się ze sobą dzięki mostkom pochodzącym od gliksalu – struktury te zostały zaznaczone na Rys. 31. Po dołączeniu każdej kolejnej cząsteczki melaminy, istnieje możliwość rozbudowy przestrzennej w miejscu dwóch kolejnych grup aminowych. Powstające oligomery mogą również ulegać różnorodnym reakcjom następczym (Rys. 32).

Utwardzanie żywicy to reakcje sieciowania, prowadzące do utworzenia struktury przestrzennej. Reakcje pokondensacji zachodzą pomiędzy sąsiadującymi strukturami, prowadząc do utworzenia mostków metylenowych i eterowych z jednoczesnym wydzieleniem produktów niskocząsteczkowych.

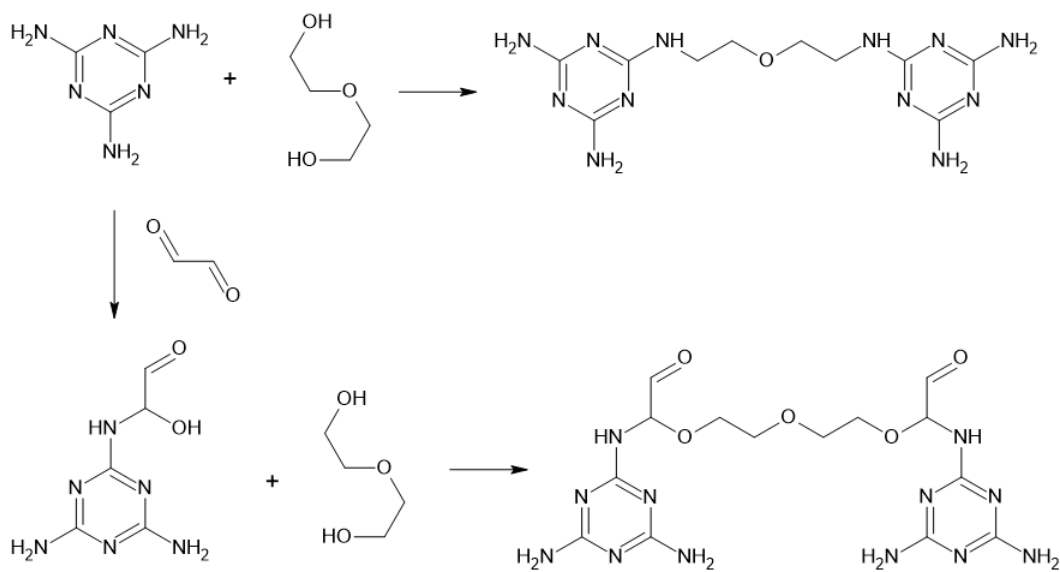


Rys. 31. Reakcje melaminy z gliksalem



Rys. 32. Następcze reakcje jednego z oligomerów

Dodatkowym reagentem, który zastosowałam w przypadku bezformaldehydowej żywicy MG22, był glikol dietylenowy. Jego obecność może przyczyniać się do zaistnienia reakcji kondensacji grup hydroksylowych obecnych w glikolu etylenowym z grupami aminowymi melaminy (Rys. 33), co prowadzi do zwiększenia odległości między sąsiednimi pierścieniami melaminy, poprawiając w ten sposób elastyczność żywic po utwardzeniu. Ponadto glikol etylenowy może reagować z grupami hydroksylowymi oligomerów powstających w reakcji melaminy z gliksalem, podobnie prowadząc do utworzenia dłuższych mostków łączących kolejne cząsteczki melaminy.

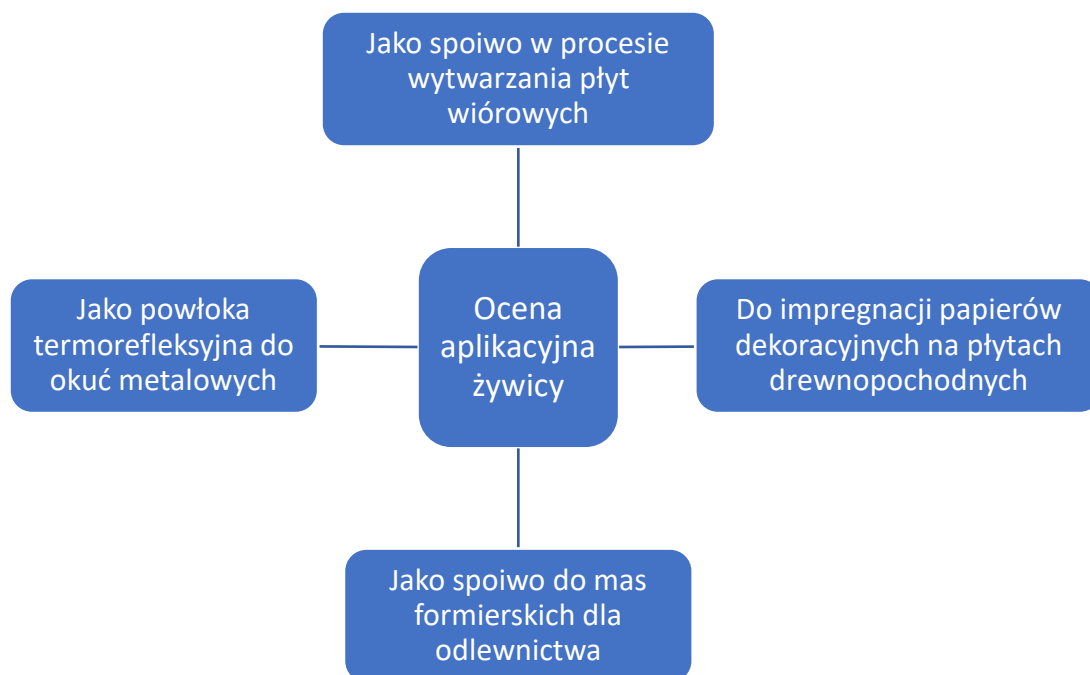


Rys. 33. Reakcje melaminy z glikolem dietylenowym

VII. Komerccjalizacja

Celem prac wdrożeniowych w pracy doktorskiej było wytworzenie w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” bezformaldehydowej żywicy w ilości 10 kg oraz przygotowanie i zgłoszenie do ochrony patentowej opracowanego rozwiązania w tematyce składu i sposobu syntezy żywic bezformaldehydowych.

W ramach realizacji pracy doktorskiej przeprowadzona została ocena aplikacyjna w czterech zastosowaniach z udziałem zewnętrznych jednostek naukowych i przedsiębiorców (Rys. 34).



Rys. 34. Ocena aplikacyjna bezformaldehydowej żywicy

W związku z realizacją przez Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” projektu z dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz na projekt pt. „Nowoczesne spoiwa do materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego” w konsorcjum z Łukasiewicz – Poznańskim Instytutem Technologicznym, w wyniku badań potwierdzono możliwość wykorzystania opracowanych bezformaldehydowych żywic melaminowych do produkcji płyt wiórowych. Oznaczenie parametrów użyteczności technicznej, zwłaszcza właściwości wytrzymałościowych płyt wiórowych produkowanych w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem opracowanych żywic i utwardzaczy potwierdziło jakość i skuteczność opracowanego rozwiązania oraz potencjału wdrożenia (opis w rozdziale VII.1.). Odbiorcami opracowanego rozwiązania mogą być m.in. duże przedsiębiorstwa,

działające na polskim rynku, takie jak Swiss Krono, Pflleiderer Group, Steico, Homanit Polska, Fibris, Egger. Do Swiss Krono sp. z o.o. przekazano próbkę opracowanej żywicy bezformaldehydowej, która została poddana ocenie aplikacyjnej polegającej na impregnacji papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych (VII.2.).

W ramach bezpośredniego zlecenia pracy badawczej do Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” przez wiodącego dostawcę produktów dla branży jachtowej w Polsce oraz w Europie, zajmującego się produkcją elementów ze stali nierdzewnej i aluminium niezbędnych do budowy jednostek pływających, bezformaldehydowa żywica została również przetestowana jako powłoka dla okuć metalowych (VII.3.).

Ponadto, wykonano ocenę aplikacyjną żywicy do zastosowania jako nowy ekologiczny materiał wiążący ziarna osnowy – spoiwo dla przemysłu odlewniczego (VII.4.). Spoiwo bezformaldehydowe może być zamiennikiem dla grupy żywic syntetycznych, tj. żywicy fenolowej, jak też fenolowo-formaldehydowej utwardzanej aminami, wykorzystywanych w procesie cold-box/hot-box i stosowanych powszechnie do produkcji rdzeni. Obecnie stosowane spoiwa do mas rdzeniowych w postaci żywic syntetycznych, charakteryzują się wysokim poziomem emisji szkodliwych gazów (w tym kancerogennego i mutagennego benzo(a)pirenu i związków z grupy BTEX: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny).

Opracowane rozwiązanie jest przedmiotem czterech udzielonych patentów, dotyczących składu żywicy oraz sposobu jej wytwarzania:

- Zgłoszenie patentowe nr P.441907 z dnia 01.08.2022 r. „Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”, autorzy: J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, patent udzielony o nr PL245497;
- Zgłoszenie patentowe nr P.441906 z dnia 01.08.2022 r. „Bezformaldehydowa żywica melaminowa”, autorzy: J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, J. Fleszer, patent udzielony o nr PL245387;
- Zgłoszenie patentowe nr P.441904 z dnia 01.08.2022 r. „Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”, autorzy: J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, J. Fleszer, patent udzielony o nr PL245386.

- Zgłoszenie patentowe nr P.441903 z dnia 01.08.2022 r. „Bezformaldehydowa żywica melaminowa”, autorzy: J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, Justyna Chrobak, R. Fiszer, I. Scudło, patent udzielony o nr PL245496.

Po zrealizowaniu projektu doktorskiego istnieje możliwość udzielenia licencji na stosowanie wynalazków zgłoszonych do ochrony patentowej i/lub sprzedaż know-how lub prawa do patentów. Przeprowadzono wstępne rozmowy z przedsiębiorcami, którzy mogą być producentami żywicy, a więc bezpośrednimi odbiorcami opracowanego rozwiązania. Firma DMR GROUP SP. Z O.O., będąca importerem i dystrybutorem surowców chemicznych dla sektora przemysłowego, w liście intencyjnym potwierdza zainteresowanie produkcją opracowanej żywicy na skalę przemysłową (Załącznik nr 1). Produkcją żywicy zainteresowana jest również firma OCTANO sp. z o. o. sp. k., oferująca szeroką gamę chemii przemysłowej dla wielu branż, m. in. kleje i emulsje parafinowe dla przemysłu drzewnego (Załącznik nr 2).

Poza bezpośrednią komercjalizacją, wyniki otrzymane podczas realizacji pracy doktorskiej mogą posłużyć do przygotowania wniosku na projekt badawczo-rozwojowy w konsorcjum z przedsiębiorcą (w ramach finansowania z NCBR-u lub jako projekt komercyjny lub projekt międzynarodowy np. w ramach Programu Ramowego Horyzont Europa), którego celem będzie przede wszystkim zaprojektowanie i wykonanie instalacji prototypowej, na której będzie możliwe przeniesienie skali procesu i osiągnięcie wyższego TRL. Komercjalizacja opracowanego rozwiązania może więc mieć miejsce po zakończeniu projektu doktorskiego i zależeć będzie nie tylko od uzyskanych wyników, ale również od zainteresowania przedsiębiorców, którzy mogą wykorzystać wyniki w swojej działalności gospodarczej.

1. Ocena aplikacyjna – spoiwo do produkcji płyt drewnopochodnych

1.1. Podstawa formalna

Badania aplikacyjne zostały wykonane w ramach projektu dofinansowanego z dotacji celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz na projekt pt. „Nowoczesne spoiwa do materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego” realizowany w 2022 roku w konsorcjum z Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznańskim Instytutem Technologicznym. Przedmiotem projektu było opracowanie nowoczesnych materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego, a szczegółowym celem projektu

było opracowanie sposobu otrzymywania kompozycji klejowej do sklejki na bazie rezolowej żywicy fenolowej, w której surowiec fenolowy zostanie w części zastąpiony ligniną, oraz opracowanie spoiwa dla budowlanych płyt wiórowych w postaci bezformaldehydowych żywic melaminowych. Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny odpowiedzialny był za wykonanie badań aplikacyjnych przekazanych żywic bezformaldehydowych polegających na wytworzeniu płyt wiórowych i ocenie ich właściwości.

1.2. Przygotowanie surowców

Do wytworzenia płyty wiórowej wykorzystano standardowe wióry przemysłowe o wielkości frakcji 8/2 mm. Przeprowadzono charakterystykę wiórów drzewnych, określając wilgotność, gęstość nasypową i skład frakcyjny wiórów po sortowaniu (Tabela 37).

Tabela 37. Analiza sitowa wiórów drzewnych

Analiza sitowa								
Wilgotność wiórów:		3,62	%					
Gęstość nasypowa:		133,756	g/dm ³					
Masa surowca do analizy								
		I					401,6	
		II					400	
		III					400,4	
Analiza kwadratowych oczek sit	Masa i procentowy udział poszczególnych frakcji						Średni udział frakcji	Uwagi
	g	%	g	%	g	%		
	I		II		III		%	
8,00	4,8	1,19522	5,4	1,35	6,4	1,5984	1	
4,00	43,6	10,8566	40	10	43,6	10,8891	11	
2,00	128,4	31,9721	125,4	31,35	126,4	31,5684	32	
1,00	150,2	37,4004	146,8	36,7	149	37,2128	37	
0,50	54,2	13,496	55,6	13,9	54,4	13,5864	14	
0,25	14,8	3,68526	17	4,25	13,2	3,2967	4	

>0,25	5,6	1,39442	7,8	1,95	6,2	1,54845	2	
Razem	401,6	100	398	99,5	399,2	99,7003	100	

1.3. Dobór parametrów technologicznych i wytworzenie prototypów sklejk i płyty wiórowej

Na podstawie kompleksowej analizy właściwości surowców drzewnych i żywic ustalono wstępne parametry technologiczne, a w kolejnym etapie podjęto próby wytworzenia płyt drewnopochodnych z ich udziałem. Przeprowadzono prace nad doborem sposobu dozowania kompozycji klejowej do wiórów drzewnych oraz doborem optymalnych parametrów (w tym m.in. temperatury, czasu prasowania i stopnia zaklejenia) procesu wytwarzania materiałów drewnopochodnych.

W przypadku płyty wiórowej, na wysuszone do wilgotności 1-2% wióry drzewne naniesiono środek wiążący w kompozycji żywica i utwardzacz, następnie formowano kobierzec i prasowano na gorąco pod ciśnieniem. Testom poddano dwa rodzaje utwardzacza: NH_4NO_3 oraz RSM – roztwór saletrzano-mocznikowy w ilości 0,5 – 15%. Zastosowano zmienne parametry procesu: temperatura 170-200°C, współczynnik czasu pracowania 8-20 s/mm, stopień zaklejenia 12-20%. W badaniach zastosowano żywice MGD60, MGD64 oraz MG22. Dozowanie żywicy do wiórów drzewnych odbywało się w trybie ciągłym przy temperaturze żywicy tzw. pokojowej lub podwyższonej do 40°C. Żywicę podgrzewano, aby zmniejszyć lepkość i zapewnić równomierne rozprowadzenie żywicy na wiórach drzewnych.

Wytworzono serię prototypów płyt wiórowych jednowarstwowych o grubości nominalnej 16 mm, gęstości ok. 670 kg/m³ z udziałem kompozycji klejowych na bazie 3 różnych wariantów bezformaldehydowej żywicy melaminowej. Przykładowe płyty wiórowe przedstawiono na Fot. 10 i 11.



Fot. 10. Płyta wiórowa wytworzona z zastosowaniem żywicy MG22, przekrój poprzeczny



Fot. 11. Porównanie płyty wiórowej wytworzonej z zastosowaniem handlowo dostępnej żywicy MUF z płytą wiórową wytworzoną z zastosowaniem żywicy MG22

1.4. Badanie właściwości płyty wiórowej

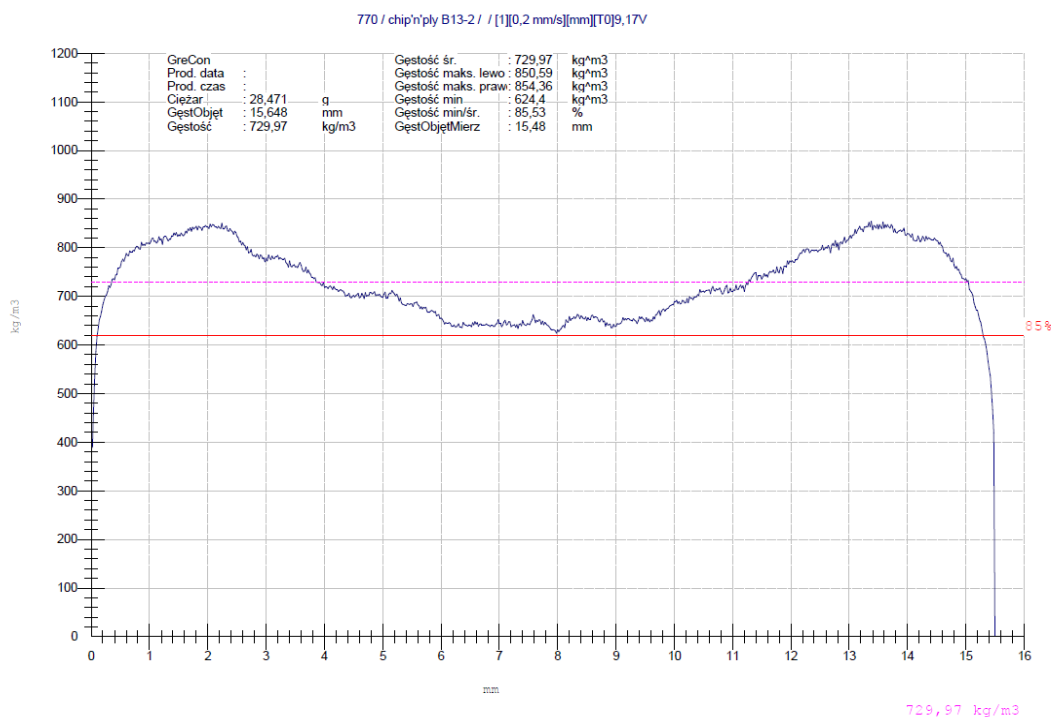
Zbadano standardowe właściwości mechaniczne i fizykochemiczne istotne z uwagi na rodzaj i przeznaczenie wytworzonego materiału drewnopochodnego.

Dla płyty wiórowej, zgodnie z wymaganiami technicznymi normy PN-EN 312:2011, oznaczono wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy zginaniu, wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty, oraz spęcznienie i nasiąkliwość po moczeniu w wodzie. Wykonano badania właściwości higienicznych, w tym zawartości formaldehydu wg normy PN-EN ISO 12460-5: 2016-02 i emisji formaldehydu według normy PN-EN 717-1:2006. Wyniki wybranych przetestowanych wariantów, z zaznaczeniem tych, które spełniają wymagania dla płyt wiórowych typu P2, zamieszczono w Tabeli 39.

Na podstawie przeprowadzonej analizy jakościowej wytworzonych płyt wiórowych odnotowano:

- a. wzrost wytrzymałości na zginanie i wzrost modułu sprężystości w stosunku do płyty referencyjnej, tj. wytworzonej z użyciem przemysłowej żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej. Płyty z udziałem żywicy bezformaldehydowej MG22 wytworzone zgodnie z wypracowanymi parametrami technologicznymi, spełniają minimalne wymagania dla płyt wiórowych typu P2 według normy PN-EN 312:2011, tj. przeznaczonych jako konstrukcyjne elementy meblowe do użytku w warunkach suchych.
- b. zawartość i emisję formaldehydu poniżej wymaganej wartości dla klasy higieniczności E1, tj. odpowiednio $\leq 8,0$ mg/100 g zupełnie suchej masy próbki, oraz $\leq 0,1$ ppm.

Dokonano również pomiaru profilu gęstości płyty wiórowej z udziałem bezformaldehydowej żywicy melaminowej (Rys. 35) i oceniono wynik jako prawidłowy.



Rys. 35. Profil gęstości płyty wiórowej z udziałem bezformaldehdowej żywicy MG22

Zawartość formaldehydu została oznaczona metodą perforatora. Wartość perforatora przeliczona na 6,5 % wilgotności mieściła się w zakresie do 1,3 do 2,1 mg/100 g. z.s.p, w zależności od wariantu próbki.

Tabela 38. Wyniki oznaczania emisji formaldehydu metodą komorową dla wybranego wariantu płyty wiórowej

Rodzaj płyty	Wariant B3 z MG22	
Nr identyfikacyjny próby	Komora nr 2 o objętości 0,225 m ³	
Średnie stężenie równowagowe formaldehydu w powietrzu komory	0,043 [mg/m³]	0,034 [ppm]

Tabela 39. Wyniki wybranych przetestowanych wariantów, z zaznaczeniem tych, które spełniają wymagania dla płyt wiórowych typu P2; wartości w czerwonym kolorze czcionki są poniżej wymagań

Wariant płyty wiórowej	Partia żywicy	Parametry procesu	Wytrzymałość na zginanie		Moduł sprężystości przy zginaniu		Wytrzymałość na rozciąganie		Gęstość		Grubość	Nasiąkliwość po 24h		Spęcznienie po 24h		Spełnione P2
			N/mm ²		N/mm ²		N/mm ²		kg/m ³		mm	%		%		
			x	s	x	s	x	s	x	s	x	x	s	x	s	
Minimalne wymagania dla P2			11,0		1600		0,35		Nie dotyczy		13-20 mm	Nie dotyczy		Nie dotyczy		
B0	żywica komercyjna MUF	temp prasowania 180°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%, Dodatek emulsji hydrofobowej 0,2%	9,80	1,02	2340	138	0,67	0,03	661	10	15,7	87,02	0,85	26,47	2,24	NIE
B1	MGD60	temp prasowania 180°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%	12,5	0,74	2840	143	0,32	0,07	698	11	15,5	111,78	8,07	48,54	5,24	NIE
B2	MGD64	temp prasowania 180°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%	13,7	0,62	2960	58	0,30	0,05	706	18	15,4	103,05	7,89	44,81	5,41	NIE
B3	MG22	temp prasowania 170°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%	13,5	0,79	2940	141	0,41	0,03	707	5	15,4	96,59	4,04	22,25	0,66	TAK

B4	MG22, żywica podgrzewana	temp prasowania 170°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 25s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%	13,5	0,875	2570	68,2	0,53	0,03	735	3	15,589	100,73	1,023	66,96	3,887	TAK
B5	MG22, bez emulsji hydrofobowej	temp prasowania 180°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3%	13,2	1,03	2980	151	0,42	0,03	680	11	15,7	98,14	5,66	38,53	4,24	TAK
B6	MG22, z emulsją hydrofobową	temp prasowania 180°C ciśnienie 20,5N/mm2, współczynnik czasu prasowania 20s/mm, stopień zaklejenia 15%, Dodatek utwardzacza 3% Dodatek emulsji hydrofobowej 0,3%	11,4	0,807	2590	235	0,35	0,09	671	9	15,8	90,17	8,02	33,23	4,04	TAK

2. Ocena aplikacyjna – impregnacja papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych

2.1. Podstawa formalna

W ramach realizacji pracy doktorskiej planowane było potwierdzenie możliwości zastosowania opracowanej żywicy bezformaldehydowej jako spoiwo do produkcji płyt wiórowych w skali przemysłowej z udziałem przedsiębiorcy – Swiss Krono Sp. z o.o. W tym celu konieczne byłoby zsyntezowanie około 200 kg żywicy, co na obecną chwilę wykracza poza możliwości Ł-ICSO „Blachownia”. W wyniku prowadzonych rozmów ustalono natomiast, że przedsiębiorca przetestuje możliwość zastosowania opracowanej bezformaldehydowej żywicy do impregnacji papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych. W tym celu zsyntezowałam i przekazałam do firmy 5 kg żywicy zgodnie z recepturą MG22.

2.2. Wyniki badań

W Swiss Krono Sp. z o.o. przygotowano mieszankę zgodnie z przemysłowo stosowaną recepturą zawierającą bezformaldehydową żywicę, wodę oraz dodatki. Zaimpregnowano ręcznie po jednej próbce papieru dekoracyjnego białego U8685 (TECHNOCELL) mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową oraz porównawczo mieszanką zawierającą żywicę melaminowo-formaldehydową (Fot. 12).



Fot. 12. Papier dekoracyjny pokryty mieszanką zawierającą żywicę melaminowo-formaldehydową (po lewej) oraz mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową (po prawej).

Po zaprasowaniu na prasie laboratoryjnej (warunki: czas – 24 sekundy, temperatura góra i dół ok. 183°C, nacisk – 124 bary) próbka papieru zaimpregnowana mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową znacząco zmieniła wybarwienie na żółte (Fot. 13), pozostał widoczny, ciężki do usunięcia ślad na matrycy (Fot. 14).

Utrata barwy została przez przedsiębiorcę uznana za nieakceptowalną, więc bez modyfikacji składu żywicy lub składu mieszanki stosowanej do impregnacji, opracowana żywica nie może być zastosowana do impregnacji papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych.



Fot. 13. Papier dekoracyjny pokryty mieszanką zawierającą żywicę melaminowo-formaldehydową (po lewej) oraz mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową (po prawej) po zaprasowaniu.



Fot. 14. Ślady pozostawione przez mieszankę zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową.

3. Ocena aplikacyjna – termorefleksyjne powłoki do okuć metalowych

3.1. Podstawa formalna

Podstawę formalną wykonania pracy stanowiła umowa zawarta dn. 29.04.2023 r., pomiędzy Łukasiewicz - ICS O „Blachownia” a Kotniz Sp. z o.o. Sp.k. na realizację pracy badawczej mającej na celu uzyskanie wiedzy na temat możliwości aplikacji w produktach powłok barwnych cechujących się obniżoną chłonnością promieniowania słonecznego, który to cel zaplanowano osiągnąć poprzez zastosowanie mikroelementów odbijających promieniowanie.

Przedmiotem pracy badawczej pt. „Powłoki termorefleksyjne dla okuć metalowych” była ocena możliwości zastosowania wybranych żywic do przygotowania trwałych powłok termorefleksyjnych na metalu. Przeprowadzone badania obejmowały wytypowanie mikrosfer jako elementów termorefleksyjnych do badań, wprowadzenie mikrosfer do wybranych żywic, przygotowanie na warstwie metalowej powłok poprzez utwardzenie żywic oraz ocenę utworzonych powłok.

3.2. Wprowadzenie

Promieniowanie słoneczne padające na powierzchnie niezabezpieczone powłokami termorefleksyjnymi jest przez nie pochłaniane. Powłoka termorefleksyjna to materiał, który nakłada się na inne powierzchnie, aby uzyskać wysokie odbicie promieniowania pod wpływem promieniowania słonecznego i zachować niższą

temperaturę w porównaniu do powierzchni, które nie posiadają materiałów termorefleksyjnych¹¹⁴. Zastosowanie powłok odbijających promieniowanie słoneczne zapewnia korzyści w skali zarówno indywidualnej, jak i globalnej, i może pozwolić na obniżenie temperatury powierzchni miejskich, tj. dachów, dróg i chodników^{115,116,117}.

W celu uzyskania powłok termorefleksyjnych stosuje się zazwyczaj mieszaniny zawierające kilka składników. Głównymi składnikami powłok są materiały funkcjonalne, żywice łączące składniki oraz specjalne dodatki¹¹⁸. Jako materiały funkcjonalne można stosować materiały odblaskowe, izolacyjne i radiacyjne. Często dodaje się w tym celu mikrosfery wykonane z ceramiki, szkła lub polimerów^{119,120}.

Znane są również patenty w przedmiotowym zakresie, tj. powłoki odbijające ciepło^{121,122}. Nie znaleziono patentów wskazujących na zastosowanie żywic, w tym żywic aminowych, o właściwościach termorefleksyjnych do pokrywania elementów metalowych.

3.3. Wyniki badań – przygotowanie powłok

Powłoki przygotowałam na dostarczonych przez Klienta płytkach metalowych. Jedną z badanych żywic była bezformaldehydowa żywica melaminowa MG22. W celu

¹¹⁴ Pisello, A.L. State of the art on the development of cool coatings for buildings and cities. *Sol. Energy* 2017, 144, 660–680

¹¹⁵ Rossi, F.; Castellani, B.; Presciutti, A.; Morini, E.; Filipponi, M.; Nicolini, A.; Santamouris, M. Retroreflective façades for urban heat island mitigation: Experimental investigation and energy evaluations. *Appl. Energy* 2015, 145, 8–20.

¹¹⁶ Han, Y.; Taylor, J.E.; Pisello, A.L. Toward mitigating urban heat island effects: Investigating the thermal-energy impact of bio-inspired retro-reflective building envelopes in dense urban settings. *Energy Build.* 2015, 102, 380–389.

¹¹⁷ Santamouris, M.; Synnefa, A.; Karlessi, T. Using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions. *Sol. Energy* 2011, 85, 3085–3102.

¹¹⁸ Cao, X.; Tang, B.; Zou, X.; He, L. Analysis on the cooling effect of a heat-reflective coating for asphalt pavement. *Road Mater. Pavement Des.* 2015, 16, 716–726.

¹¹⁹ Wang, F.; Liang, J.; Tang, Q.; Wang, N.; Li, L. Preparation and properties of thermal insulation latex paint for exterior wall based on defibred sepiolite and hollow glass microspheres. *Adv. Mater. Res.* 2009, 58, 103–108.

¹²⁰ Bao, Y.; Kang, Q.L.; Ma, J.Z. Structural regulation of hollow spherical TiO₂ by varying titanium source amount and their thermal insulation property. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2018, 537, 69–75.

¹²¹ CN204662677U Thermal-insulated reflective coating composite construction

¹²² US5962143A - Coating composition for producing heat radiation-reflecting coatings

uzyskania właściwości termorefleksyjnych, zastosowałam dodatek 30 % wag. mikrosfer szklanych. Utwardzanie prowadziłam termicznie bez utwardzacza oraz z utwardzaczem (roztwór saletrzano-mocznikowy RSM32, ciecz jonowa [bmim]Br). Przed nałożeniem żywicy przeprowadzałam odtłuszczenie płytki rozpuszczalnikiem, aby zwiększyć przyczepność żywicy do metalu.

Bezformaldehydowa żywica z dodatkiem mikrosfer szklanych, naniesiona na odtłuszczonej płytce metalowej i utwardzona, utworzyła na metalu chropowatą warstwę (Fot. 15, 16).



Fot. 15, 16. Powłoka utworzona przez żywicę bezformaldehydową po nałożeniu (a) oraz utwardzeniu (b).

Wadą powłoki utworzonej przez żywicę bezformaldehydową była stosunkowo niska trwałość w porównaniu z innymi testowanymi żywicami, np. żywicą epoksydową. Po trzech tygodniach warstwa żywicy zaczęła wykruszać się, rozpoczynając od brzegów (Fot. 17). Ze względu na ograniczoną trwałość stwierdziłam, że bezformaldehydowa żywica melaminowo-glioksalowa bez dodatkowych modyfikacji nie nadaje się do tworzenia trwałych powłok na metalu.



Fot. 17. Powłoka po trzech tygodniach

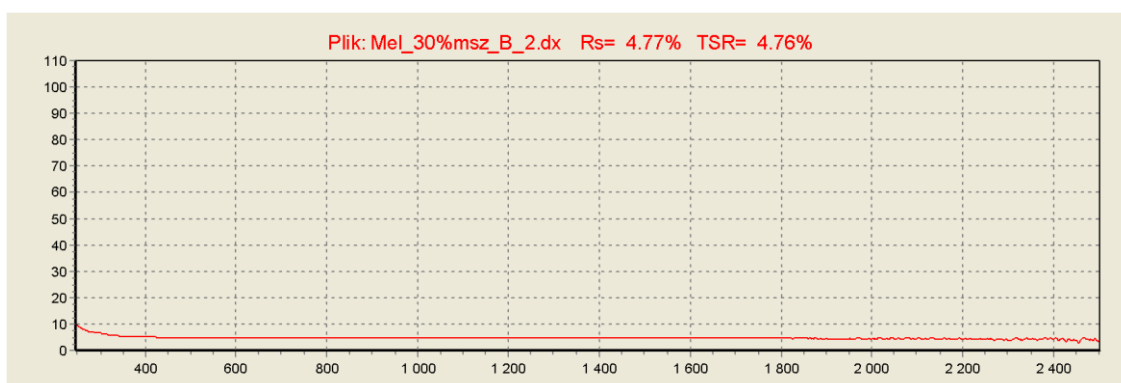
3.4. Wyniki badań – ocena właściwości termorefleksyjnych

Ocena właściwości termorefleksyjnych powłok polegała na oznaczeniu współczynników odbicia promieniowania słonecznego (TSR). Wyniki badań zestawiałam w Tabeli 40, a w postaci krzywych odbicia w zakresie promieniowania słonecznego na Rys. 36. Próbką odniesienia było podłoże metalowe bez powłoki. Powłoka wykonana z żywicy melaminowej bezformaldehydowej z dodatkiem mikrosfer szklanych cechowała się zwiększonym współczynnikiem TSR w porównaniu z podłożem bez powłoki. Porównywalny do bezformaldehydowej żywicy wynik odbicia promieniowania słonecznego uzyskano również dla żywicy epoksydowej.

Tabela 40. Wartości całkowitych współczynników odbicia promieniowania słonecznego próbek

Lp.	Próbka	Współczynnik TSR, %	
		Oznaczone wartości	Wartość średnia
1	Podłoże bez powłoki	3,77	3,75
		3,68	
		3,82	
2	Żywica melaminowa MG22 + 30% m. szklanych	4,76	4,76
		4,72	
		4,80	
3	Żywica epoksydowa	4,76	4,76
		4,77	
		4,75	

4	Żywica epoksydowa + 30% m. szklanych	4,93	4,92
		4,95	
		4,89	
5	Żywica epoksydowa + 30% m. ceramicznych	4,92	4,86
		4,76	
		4,90	
6	Żywica poliestrowa + 30% m. szklanych	4,34	4,34
		4,34	
		4,36	



Rys. 36. Zależność współczynnika odbicia od długości fali dla próbki Żywica melaminowa + 30% m. sz. (pomiar nr 1)

4. Ocena aplikacyjna – masy formierskie

4.1. Podstawa formalna

Badania aplikacyjne w skali laboratoryjnej żywicy bezformaldehydowej jako spoiwo do mas formierskich zostały przeprowadzone w ramach współpracy naukowej z Wydziałem Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej, na którym odbyłam staż naukowy. Podczas stażu dopracowałam skład i sposób syntezy bezformaldehydowej żywicy aminowej, tak aby jej właściwości odpowiadały wymaganiom przemysłu odlewniczego. Bazując na tych wynikach przygotowałam Opis Procesu Technologicznego pn. "Otrzymywanie wodnego spoiwa polimerowego", który zarejestrowany został jako know-how w Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” pod numerem 12/BS/2024 w dniu 30.08.2024 r. Z uwagi na tajemnicę przedsiębiorstwa w poniższym rozdziale przedstawione zostały wyłącznie wybrane wyniki oceny aplikacyjnej.

4.2. Wytwarzanie mas formierskich

Masy formierskie przygotowałam wraz z Zespołem Prof. Beaty Grabowskiej na Wydziale Odlewnictwa AGH poprzez wymieszanie w mieszarce laboratoryjnej piasku

kwarcowego Grudzeń Las i materiału wiążącego – bezformaldehydowej żywicy w określonych ilościach. Czas mieszania za pomocą mieszarki laboratoryjnej wynosił 3 minuty. Z przygotowanych mas wykonaliśmy kształtki walcowe oraz ósemkowe, które utwardzane były termicznie w suszarce laboratoryjnej (wariant I, Fot. 18, 19). Dodatkowo na Wydziale przeprowadzono testy utwardzania mas za pomocą strzelarki laboratoryjnej stosując przedmuch gorącym powietrzem (wariant II, Fot. 20, 21).



Fot. 18, 19. Kształtki ósemkowe i walcowe wytworzone za pomocą suszarki – wariant I



Fot. 20, 21. Kształtki wytworzone za pomocą strzelarki – wariant II

4.3. Badania właściwości mas formierskich

4.3.1. Wariant I

Zbadaliśmy wybrane właściwości mas utwardzonych w suszarce laboratoryjnej: wytrzymałość na rozciąganie, przepuszczalność oraz ścieralność. Na Wydziale Odlewnictwa oznaczona została również objętość wydzielanych gazów (gazotwórczość) oraz zawartość związków z grupy BTEX. Wyniki zebrałam w Tabelach 41 i 42.

Tabela 41. Wyniki oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie, przepuszczalności i ścieralności dla próbek wariantu I

Wariant	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]		Przepuszczalność P_w [10 ⁻⁸ m ² /Pa·s]	Ścieralność [%]
	Po 1 h	Po 24 h	Po 24 h	Po 24 h
I A		0,11	633	4,68
	0,56	0,23	685	4,94
	0,46	0,18	582	4,40
		0,16	689	4,83
I B		0,64	692	1,97
	0,68	0,61	766	2,37
	0,59	0,57	728	2,82
		0,65	789	2,17
I C		1,30	686	1,26
	1,09	1,28	712	2,04
	0,73	1,26	720	1,88
		1,16	695	1,94

Tabela 42. Wyniki oznaczeń gazotwórczości oraz zawartości związków z grupy BTEX dla wariantu I C

Wariant	Objętość gazów [dm ³ / kg m.s]	Zawartość związków [mg/ kg m.s]			
		Benzen	Toluen	Etylobenzen	Ksyleny
I C	14,07	10,74	0,00	0,00	0,00

W wyniku badań potwierdziłam możliwość zastosowania opracowanej żywicy bezformaldehydowej do wytwarzania mas formierskich. Uzyskane wyniki wskazują, że lepsze wartości wytrzymałości osiągnęte są w przypadku zastosowania samej żywicy, z pominięciem dodatku utwardzacza. Zastosowanie bezformaldehydowej żywicy do przygotowania mas rdzeniowych pozwala również osiągnąć satysfakcjonujące wyniki gazotwórczości i zawartości związków z grupy BTEX, zwłaszcza w porównaniu z klasycznie stosowanym w odlewnictwie spoiwem w procesie cold-box (gdzie objętość gazów jest większa niż 30 dm³/ kg m.s, a zawartość samego benzenu jest większa niż 300 mg/ kg m.s).

4.3.2. Wariant II

W wariantcie II próbki utwardzane były na Wydziale Odlewnictwa AGH w strzelarce laboratoryjnej, w warunkach zbliżonych do przemysłowych. Dla uzyskanych podłużnych kształtek przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie. Testy były wykonywane codziennie przez pierwszy tydzień oraz co drugi/trzeci dzień w kolejnych tygodniach, w celu określenia stabilności oraz higroskopijności mas. Wyniki zebrałam w Tabeli 43.

Tabela 43. Wyniki oznaczeń wytrzymałości na zginanie dla wariantu II

Czas pomiaru	Warunki pomiarowe	Wytrzymałość na zginanie [MPa]					
		Wariant II A			Wariant II B		
		Wyniki	Średnia	Zmiana, %	Wyniki	Średnia	Zmiana, %
Po 1h	Temp. 24°C	2,11			1,79		
	Wilgotność	1,88	1,99	-	1,79	1,81	-
	49%	-			1,85		
Po 1 dniu	Temp. 24°C	1,91			1,22		
	Wilgotność	1,95	1,85	-7,0	1,30	1,27	-29,8
	53%	1,69			1,29		
Po 2 dniach	Temp. 24°C	1,37			1,07		
	Wilgotność	1,45	1,44	-22,2	1,11	1,10	-13,4
	49%	1,51			1,13		
Po 3 dniach	Temp. 24°C	1,43			1,17		
	Wilgotność	1,44	1,45	+0,7	1,17	1,16	+5,5
	47%	1,49			1,15		
Po 4 dniach	Temp. °C	1,62			1,06		
	Wilgotność %	1,70	1,65	+13,8	1,08	1,10	-5,2
		1,62			1,17		
Po 4 dniach w ekssykat.	Temp. °C	1,72			1,70		
	Wilgotność %	1,66	1,70	+3,0	1,49	1,54	+40,0
		1,73			1,44		
Po 6 dniach	Temp. 24°C	1,46			1,13		
	Wilgotność	1,36	1,41	-17,1	1,15	1,13	-26,6
	45%	1,41			1,11		
Po 7 dniach	Temp. 24°C	1,45			1,15		
	Wilgotność	1,60	1,52	+7,8	1,12	1,14	+0,9
	46%	1,51			1,15		
Po 10 dniach	Temp. 24°C	1,56			1,18		
	Wilgotność	1,65	1,62	+6,6	1,22	1,20	+5,3
	40%	1,66			1,19		

Po 13 dniach	Temp. 23°C	1,79			1,30		
	Wilgotność	1,79	1,80	+11,1	1,34	1,33	+10,8
	35%	1,81			1,34		
Po 16 dniach	Temp. 23°C	1,80			1,30		
	Wilgotność	1,71	1,71	-5,0	1,34	1,30	-2,3
	36%	1,63			1,25		
Po 20 dniach	Temp. 23°C	1,66			1,27		
	Wilgotność	1,69	1,72	+0,6	1,27	1,25	-3,8
	35%	1,82			1,22		
Po 22 dniach	Temp. 23°C	1,58					
	Wilgotność	1,62	1,59	-7,6	-	-	-
	39%	1,57					
Po 24 dniach	Temp. 23°C	1,62					
	Wilgotność	1,55	1,57	-1,3	-	-	-
	39%	1,56					
Po 27 dniach	Temp. 22°C	1,77					
	Wilgotność	1,71	1,70	+8,3	-	-	-
	36%	1,64					

Przeprowadzone badania polegały na wytworzeniu mas z wykorzystaniem piasku kwarcowego oraz ocenie wytrzymałości uzyskanych kształtek. Dzięki zastosowaniu strzelarki laboratoryjnej i przedmuchu gorącym powietrzem zbliżono proces utwardzania do warunków oczekiwanych przez przemysł. Możliwa jest dalsza optymalizacja parametrów utwardzania, w tym czasu i temperatury.

Zmiana wytrzymałości była obserwowana na przestrzeni 27 dni. Wytrzymałość kształtek ulegała niewielkim wahaniom, zaobserwować można również niewielki wpływ wilgotności powietrza na uzyskiwane wyniki.

Opracowane rozwiązanie oraz dotychczas uzyskane wyniki aplikacyjne cieszą się dużym zainteresowaniem ze strony przedstawicieli przemysłu odlewniczego. W ramach prac wdrożeniowych zsyntezowałam 10 kg bezformaldehydowej żywicy melaminowej, którą przekazałam do Odlewni Polskich S.A., producenta żeliwa ADI oraz lidera w produkcji żeliwa sferoidalnego, w celu wykonania oceny aplikacyjnej w skali przemysłowej. Wyniki badań otrzymane przez przedsiębiorcę były zadawalające. Zainteresowanie firmy nowym spoiwem oraz jego wdrożeniem w działalności produkcyjnej na zasadach komercyjnych potwierdzone zostało za pomocą listu intencyjnego (Załącznik nr 3). W Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” oraz na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie trwają prace mające na celu bezpośrednią

komercjalizację opracowanej technologii otrzymywania bezformaldehydowej żywicy i sposobu jej zastosowania do wytwarzania mas rdzeniowych.

VIII. Podsumowanie i wnioski

1. Podsumowanie części badawczej

- Celem pracy doktorskiej było otrzymanie żywicy jednorodnej, stabilnej, o lepkości poniżej 700 mPa·s utrzymującej się przez co najmniej 7 dni. Opracowałam sposób syntezy bezformaldehydowych żywic aminowych, które spełniają zaplanowany kamień milowy.
- Kamień milowy dotyczący lepkości i stabilności spełnia szereg otrzymanych żywic bezformaldehydowych. Są to żywice melaminowo glioksalowe, żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe syntezowane z wykorzystaniem kwasów nieorganicznych w drugim etapie, żywice melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe, żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe syntezowane dwuetapowo z udziałem kwasu azotowego, oraz żywice melaminowo-glioksalowe z dodatkiem alkoholi/polioli.
- Wszystkie ww. stabilne żywice poddawałam testom utwardzania poszukując kompatybilnego do nich utwardzacza. Testowałam klasyczne utwardzacze (sole, kwasy, zasady), ciecze jonowe oraz mieszaniny eutektyczne zawierające ciecze jonowe.
- Potwierdziłam, że niektóre ciecze jonowe mogą być stosowane jako utwardzacze bezformaldehydowych żywic aminowych, nie wpływają one jednak na poprawę i przyspieszenie procesu utwardzania.
- Stwierdziłam, że stosując dodatek 5% wag. utwardzacza oraz warunki 120°C i 10 minut utwardzaniu ulegają wyłącznie żywice melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowe, syntezowane dwuetapowo z wykorzystaniem kwasu azotowego oraz żywice melaminowo-glioksalowe z dodatkiem alkoholu/poliolu. Są to dwa typy żywic, które spełniają drugi zaplanowany kamień milowy dotyczący czasu utwardzania.
- Skład i sposób wytwarzania tych żywic jest przedmiotem czterech zgłoszeń patentowych, których jestem współautorką.

- Wyłącznie układy żywica-utwardzacz, spełniające obydwa kamienie milowe (dot. właściwości żywicy oraz czasu utwardzania), zostały poddane ocenie aplikacyjnej.
- Przeprowadzono analizę termiczną żywicy melaminowo-glioksalowej, określono parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej. Zaobserwowałam, że żywica ulega utwardzeniu termicznemu w około 120°C oraz potwierdziłam pozytywny wpływ obecności utwardzacza, który wpływa na wzrost temperatury początku rozkładu oraz zmniejsza ilość generowanej substancji zwęglonej.
- Za pomocą spektroskopii IR oraz Ramana opisałam prawdopodobne zmiany w strukturze chemicznej żywicy zachodzące podczas utwardzania. Stwierdziłam, że o utwardzeniu żywicy świadczą przede wszystkim zmiany związane ze zmniejszaniem się ilości wiązań N-H i NH₂, powstawaniem grup metylenowych -CH₂- oraz w mniejszym stopniu mostków eterowych -C-O-C-.

2. Podsumowanie części wdrożeniowej

- Zaplanowałam przeprowadzenie oceny aplikacyjnej w czterech zastosowaniach, które zostały przeprowadzone z pomocą zewnętrznych jednostek naukowych i przedsiębiorców.
- Zastosowanie żywic melaminowo-glioksalowych z dodatkiem poliolu do wytwarzania płyt wiórowych pozwala uzyskać płyty spełniające wymagania dla klasy P2. Ze względu na niespełnienie wymagań jakościowych niepowodzeniem zakończyły się próby zastosowania do produkcji płyt wiórowych żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych syntezowanych dwuetapowo z wykorzystaniem kwasu azotowego.
- Otrzymane bezformaldehydowe żywice melaminowe bez dodatkowych modyfikacji nie mogą być stosowane do impregnacji papierów dekoracyjnych na płytach drewnopochodnych ze względu na utratę barwy papieru po zaimpregnowaniu.
- Ze względu na ograniczoną trwałość wywnioskowałam, że bezformaldehydowa żywica melaminowo-glioksalowa bez dodatkowych modyfikacji lub dodatków nie nadaje się do tworzenia trwałych powłok na metalu. Trwałość powłoki,

w porównaniu z innymi testowanymi żywicami, np. żywicą epoksydową, była znacznie mniejsza.

- Sukcesem okazało się zastosowanie bezformaldehydowej żywicy melaminowej do wytwarzania mas rdzeniowych dla odlewnictwa. W kontakcie z piaskiem kwarcowym bezformaldehydowa żywica nie wymaga obecności utwardzacza, a otrzymane kształtki charakteryzują się dobrymi parametrami wytrzymałościowymi.
- Uzyskanie pozytywnej opinii wydanej przez przedsiębiorcę w postaci listu intencyjnego uprawdopodobnia bezpośrednią komercjalizację opracowanego rozwiązania.

Spis tabel

Tabela 1. Zestawienie właściwości żywic bezformaldehydowych i płyt drewnopochodnych

Tabela 2. Zestawienie patentów dotyczących procesu utleniania glikolu etylenowego do glioksalu

Tabela 3. Surowce do syntezy żywic

Tabela 4. Klasyczne utwardzacze

Tabela 5. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowych

Tabela 6. Wyniki syntez żywic mocznikowo-glioksalowych

Tabela 7. Wyniki syntez żywic melaminowo-glutarowych

Tabela 8. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-glutarowych

Tabela 9. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-glutarowych

Tabela 10. Wyniki syntez żywic melaminowo-dimetoksyacetaldehydowych

Tabela 11. Wyniki syntez żywic melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych

Tabela 12. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem glioksalowym

Tabela 13. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem octowym

Tabela 14. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem siarkowym

Tabela 15. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem solnym

Tabela 16. Wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 2 etapie

Tabela 17. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-mocznikowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 2 etapie

Tabela 18. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowo-dimetoksyacetaldehydowych z kwasem azotowym w 1 i 2 etapie

Tabela 19. Wybrane wyniki syntez żywic melaminowo-glioksalowych

Tabela 20. Lista żywic poddanych testom utwardzania

Tabela 21. Stosowane warunki utwardzania

Tabela 22. Lista przetestowanych utwardzaczy klasycznych

Tabela 23. Wyniki utwardzania żywic - warunki utwardzania (5% dodatku utwardzacza, 120°C, 10 minut)

Tabela 24. Lista cieczy jonowych zastosowanych jako utwardzacze

Tabela 25. Lista mieszanin eutektycznych zastosowanych jako utwardzacze

Tabela 26. Wyniki utwardzania żywic - warunki utwardzania (5% dodatku utwardzacza, 120°C, 10 minut)

Tabela 27. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej żywicy bezformaldehydowej MG22

Tabela 28. Charakterystyki temperaturowe i ciepło utwardzania termicznego żywicy MG22

Tabela 29. Parametry stabilności termicznej i termooksydacyjnej żywicy bezformaldehydowej MG22 i żywic gliksalowo-formaldehydowych MGF01-03

Tabela 30. Charakterystyki temperaturowe i ciepło utwardzania termicznego żywic MG22, MGF01-03

Tabela 31. Zestawienie pasm widm IR

Tabela 32. Interpretacja pasm widm IR

Tabela 33. Zestawienie pasm widm IR

Tabela 34. Interpretacja pasm widm IR

Tabela 35. Zestawienie pasm widm IR

Tabela 36. Interpretacja pasm widm IR

Tabela 37. Analiza sitowa wiórów drzewnych

Tabela 38. Wyniki oznaczania emisji formaldehydu metodą komorową dla wybranego wariantu płyty wiórowej

Tabela 39. Wyniki wybranych przetestowanych wariantów, z zaznaczeniem tych, które spełniają wymagania dla płyt wiórowych typu P2; wartości w czerwonym kolorze czcionki są poniżej wymagań

Tabela 40. Wartości całkowitych współczynników odbicia promieniowania słonecznego próbek

Tabela 41. Wyniki oznaczeń wytrzymałości na rozciąganie, przepuszczalności i ścieralności dla próbek wariantu I

Tabela 42. Wyniki oznaczeń gazotwórczości oraz zawartości związków z grupy BTEX dla wariantu I C

Tabela 43. Wyniki oznaczeń wytrzymałości na zginanie dla wariantu II

Spis rysunków

- Rys. 1. Alkaliczna kondensacja mocznika i formaldehydu¹⁰
- Rys. 2. Kopolimeryzacja monometylomoczników¹⁰
- Rys. 3. Powstawanie żywicy melaminowo-formaldehydowej¹²
- Rys. 4. Zestawienie alternatywnych rozwiązań dla przemysłu płyt drewnopochodnych, opracowanie własne
- Rys. 5. Struktura glioksalu
- Rys. 6. Utlenianie acetaldehydu
- Rys. 7. Utlenianie glikolu etylenowego
- Rys. 8. Struktura aldehydu glutarowego
- Rys. 9. Utlenianie cyklopentenu
- Rys. 10. Reakcja akroleiny z eterem winylowym
- Rys. 11. Struktura furfuralu
- Rys. 12. Struktura dimetoksyetanal
- Rys. 13. Acetalizacja glioksalu
- Rys. 14. Proces utwardzania żywicy mocznikowo-formaldehydowej⁸⁵
- Rys. 15. Reakcja chlorku amonu z formaldehydem
- Rys. 16. Przykłady kationów i anionów tworzących cieczy jonowe, opracowanie własne
- Rys. 17. Metody syntezy cieczy jonowych⁹¹
- Rys. 18. Zastosowanie cieczy jonowych, opracowanie własne
- Rys. 19. Zadania badawcze oraz cele pracy doktorskiej
- Rys. 20. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 lub powietrze, Pt 70 μl
- Rys. 21. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt 70 μl
- Rys. 22. Krzywe TG i DTG żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, powietrze, Pt 70 μl
- Rys. 23. Krzywe TG i DTG żywicy bezformaldehydowej MG22 i utwardzonej żywicy MG22; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt 70 μl
- Rys. 24. Krzywe DSC żywicy MG22 (3 następcze ogrzewania); $m_s \sim 10$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Al40/0,5 mm
- Rys. 25. Krzywe TG i DTG żywicy bezformaldehydowej MG22 oraz żywic glioksalowo-formaldehydowych MGF01, MGF02, MGF03; $m_s \sim 20$ mg, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Pt 70 μl

Rys. 26. Krzywe DSC żywicy bezformaldehydowej MG22 oraz żywic glioksalowo-formaldehydowych MGF01, MGF02, MGF03; $m_s \sim 10\text{mg}$, $\beta = 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 , Al40/0,5 mm

Rys. 27. Zestawienie widm IR żywicy MG22: 1 – świeża, 2 – po 15 min, 3 – po 30 min, 4 – po 1 h, 5 – po 24 h, 6 – po 48 h, 7 – utwardzona, 8 – po 5 min w 120°C (0 s), 9 – po 5 min w 120°C (po 24 h)

Rys. 28. Zestawienie widm IR układu żywicy MG22+RSM32: 1 – RSM32 (świeży), 2 – MG22 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 5 – układ MG22+RSM32 w T_p (od razu), 6 – układ MG22+RSM32 w T_p (po 24 h)

Rys. 29. Zestawienie widm Ramana: 1 – żywica MG22 (świeża), 2 – RSM32 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 w T_p (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 w T_p (po 24 h), 5 – żywica MG22 utwardzona, 6 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 7 – żywica MG22 w T_p (po 24 h)

Rys. 30. Zestawienie widm Ramana: 1 – żywica MG22 (świeża), 2 – RSM32 (świeży), 3 – układ MG22+RSM32 w T_p (od razu), 4 – układ MG22+RSM32 w T_p (po 24 h), 5 – żywica MG22 utwardzona, 6 – układ MG22+RSM32 po 5 min w 120°C (po 24 h), 7 – żywica MG22 w T_p (po 24 h)

Rys. 31. Reakcje melaminy z glioksałem

Rys. 32. Następne reakcje jednego z oligomerów

Rys. 33. Reakcje melaminy z glikolem dietylenowym

Rys. 34. Ocena aplikacyjna bezformaldehydowej żywicy

Rys. 35. Profil gęstości płyty wiórowej z udziałem bezformaldehydowej żywicy MG22

Rys. 36. Zależność współczynnika odbicia od długości fali dla próbki Żywica melaminowa + 30% m. sz. (pomiar nr 1)

Spis fotografii

Fot. 1. Zestaw do syntezy żywic

Fot. 2. Bezformaldehydowa żywica utwardzona według metodyki Ł-ICSO „Błachownia”

Fot. 3, 4. Prasa do przygotowania pastylek oraz spektrometr

Fot. 5. Spektrometr Ramana

Fot. 6. Mieszarka laboratoryjna

Fot. 7. Aparat do oznaczania właściwości wytrzymałościowych

Fot. 8. Aparat do pomiaru przepuszczalności

Fot. 9. Aparat do pomiaru ścieralności

Fot. 10. Płyta wiórowa wytworzona z zastosowaniem żywicy MG22, przekrój poprzeczny

Fot. 11. Porównanie płyty wiórowej wytworzonej z zastosowaniem handlowo dostępnej żywicy MUF z płytą wiórową wytworzoną z zastosowaniem żywicy MG22

Fot. 12. Papier dekoracyjny pokryty mieszanką zawierającą żywicę melaminowo-formaldehydową (po lewej) oraz mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową (po prawej).

Fot. 13. Papier dekoracyjny pokryty mieszanką zawierającą żywicę melaminowo-formaldehydową (po lewej) oraz mieszanką zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową (po prawej) po zaprasowaniu

Fot. 14. Ślady pozostawione przez mieszankę zawierającą bezformaldehydową żywicę melaminową.

Fot. 15, 16. Powłoka utworzona przez żywicę bezformaldehydową po nałożeniu (a) oraz utwardzeniu (b).

Fot. 17. Powłoka po trzech tygodniach

Fot. 18, 19. Kształtki ósemkowe i walcowe wytworzone za pomocą suszarki – wariant I

Fot. 20, 21. Kształtki wytworzone za pomocą strzelarki – wariant II

Wykaz dorobku naukowego**I. Dorobek naukowy związany z pracą doktorską****Publikacje związane z pracą doktorską**

1. *„Formaldehyde-Free Resins for the Wood-Based Panel Industry: Alternatives to Formaldehyde and Novel Hardeners”*
J. Chrobak, J. Iłowska, A. Chrobok
Molecules **2022**, 27, 4862 (140 pkt MEiN, IF 4,6);
2. *“Ocena procesu utwardzania bezformaldehydowej żywicy melaminowej z wykorzystaniem analizy termicznej i spektroskopii w podczerwieni”*
J. Chrobak, E. Sabura, J. Iłowska, A. Chrobok
Przemysł Chemiczny **2024**, 103(9), 1029-1034 (70 pkt MEiN, IF 0,5)

Patenty i zgłoszenia patentowe związane z pracą doktorską

1. *„Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”*
J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó
Zgłoszenie patentowe nr P.441907 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245497;
2. *„Bezformaldehydowa żywica melaminowa”*
J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó, J. Fleszer
Zgłoszenie patentowe nr P.441906 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245387;
3. *„Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej”*
J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó, J. Fleszer
Zgłoszenie patentowe nr P.441904 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245386.
4. *„Bezformaldehydowa żywica melaminowa”*
J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, I. Scudłó
Zgłoszenie patentowe nr P.441903 z dnia 01.08.2022 r., patent udzielony o nr PL245496.

Stáže związane z pracą doktorską

1. Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Katedra Technologii i Przedsiębiorczości w Przemysle Drzewnym, 21.11.2022 r. - 02.12.2022 r.
 - Zapoznanie z procesem technologicznym wytwarzania wybranych płyt drzewnych, poznanie metodyki oznaczeń właściwości wytrzymałościowych i fizycznych tworzyw drzewnych (w tym spęcznienie, nasiąkliwość, wytrzymałość na zginanie i inne);
 - Zapoznanie się z metodyką doboru składu mas klejowych, warunków aplikacji i parametrów klejenia tworzyw drzewnych;
 - Zastosowanie wybranego układu żywica — utwardzacz do wytwarzania płyty wiórowej trójwarstwowej.
2. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, 10.05.2023 r. - 09.06.2023 r.
 - Wytwarzanie mas formierskich z różną zawartością żywicy bezformaldehdowej w stosunku do piasku kwarcowego i ich utwardzenie,
 - Przeprowadzenie badań właściwości wytrzymałościowych na rozciąganie, przepuszczalności oraz ścieralności kształtek.

Konferencje związane z pracą doktorską – wystąpienia ustne

1. *„Żywice bezformaldehdowe dla przemysłu płyt drewnopochodnych – zamienniki formaldehydu i nowoczesne utwardzacze”*

J. Chrobak

Konferencja Młodych Naukowców nt. Biologia, Chemia i Środowisko – Spojrzenie Młodych Naukowców – Edycja III, 20-22.05.2022 r.

2. *„Ocena procesu utwardzania żywic melaminowych za pomocą analizy termicznej”*

J. Chrobak, E. Sabura , J. Iłowska

Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców nt. Nowe Trendy w Badaniach Naukowych - Wystąpienie Młodego Naukowca, 22-24.06.2023 r.

3. „Zastosowanie bezformaldehydowych żywic aminowych do wytwarzania płyt drewnopochodnych”

J. Chrobak, P. Hochmańska – Kaniewska, J. Iłowska

Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców nt.: Zagadnienia i Problemy Badawcze - Wyzwania Dla Młodych Naukowców, 31.05.2024 r.

Konferencje związane z pracą doktorską – postery

1. „Formaldehyde-Free Resins for the Wood-Based Panel Industry: Alternatives to Formaldehyde and Ionic Liquids as Novel Hardeners”

J. Chrobak, J. Iłowska, A. Chrobok

The 3rd Advances in Green Chemistry Conference – AGChem 2022, Poznań, 26-30.09.2022 r.

2. „Bezformaldehydowe żywice aminowe dla przemysłu płyt drewnopochodnych”

J. Chrobak, J. Iłowska, A. Chrobok

Konferencja jubileuszowa Łukasiewicz - ICSO “Blachownia” Tradycyjnie Innowacyjni, Kędzierzyn-Koźle, 01.12.2022 r.

II. Pozostały dorobek

Publikacje

1. “Designing Lubricating Properties of Vegetable Base Oils”

J. Iłowska, J. Chrobak, R. Grabowski, M. Szmatoła, J. Woch, I. Szwach, J. Drabik, M. Trzos, R. Kozdrach, M. Wrona

Molecules **2018**, 23, 2025 (30 pkt MEiN, IF 3,06)

2. „Wpływ warunków modyfikacji olejów roślinnych na właściwości uzyskanych baz olejowych”

R. Grabowski, J. Iłowska, J. Chrobak, M. Szmatoła, I. Szwach, H. Studnik, B. Orlińska, J. Drabik;

Przem. Chem. **2018**, 97(12), 2132-2135 (4,15 pkt MEiN, IF 0,428)

3. „Badania porównawcze podatności na biodegradację modyfikowanych olejów roślinnych”

H. Studnik, J. Iłowska, J. Chrobak, M. Szmatoła, I. Szwach, R. Grabowski, J. Drabik

- Przem. Chem.* **2018**, 97(12), 2136-2140 (15 pkt MEiN, IF 0,428)
4. „*Spectroscopic Methods in the Evaluation of Modified Vegetable Base Oils from *Crambe abyssinica**”
M. Szmatoła, J. Chrobak, R. Grabowski, J. Iłowska, J. Woch, I. Szwach, I. Semeniuk, J. Drabik, M. Wrona, R. Kozdrach, B. Orlińska, M. Grymel
Molecules **2018**, 23, 3243 (30 pkt MEiN, IF 3,06)
5. “*Methods of modification of vegetable oils in order to obtain base oils*”
R. Grabowski, J. Iłowska, J. Chrobak, M. Szmatoła, J. Drabik, M. Trzos
Tribologia **2018**, 282(6), 23-29 (15 pkt MEiN)
6. „*Synteza 2,5-bis(4-bifenylylo)-1,3,4-oksadiazolu w reakcjach krzyżowego sprzęgania wybranych związków metaloorganicznych*”
J. Chrobak, M. Olesiejuk, A. Kudelko, M. Szmatoła
Przem. Chem. **2019**, 98(2), 260-263 (40 pkt MEiN, IF 0,485)
7. „*The use of modified vegetable oil from *Crambe abyssinica* as a lubricant base for the food industry*”
J. Chrobak, J. Iłowska, R. Grabowski, M. Szmatoła, H. Studnik, K. Korasiak, J. Drabik
Environmental Protection and Natural Resources **2020**, 31, 1(83), 8-13
8. „*Barrier Dispersion-Based Coatings Containing Natural and Paraffin Waxes*”
J. Woch, E. Małachowska, K. Korasiak, A. Lipkiewicz, M. Dubowik, J. Chrobak, J. Iłowska, P. Przybysz
Molecules **2022**, 27, 930 (140 pkt MEiN, IF 4,6)
9. „*Application of aggregation behavior of nonionic surfactants to develop a smart detergent for washing fruits with emphasis on pesticide residues removal*”
Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, A. Seweryn, E. Zajszy-Turko, N. Stanek-Wandzel, J. Chrobak
Journal of Surfactants and Detergents **2023**, 1–13 (70 pkt MEiN, IF 1,6)
10. „*Badania nad właściwościami agregacyjnymi surfaktantów w kontekście projektowania i wytwarzania detergentów przeznaczonych do mycia owoców i warzyw, z uwzględnieniem wysokiej zdolności usuwania pozostałości pestycydów*”

Z. Hordyjewicz-Baran, T. Wasilewski, M. Zarębska, A. Seweryn, N. Stanek-Wandzel, E. Zajszy-Turko, J. Chrobak

Przemysł Chemiczny **2023**, 102/7. DOI: 10.15199/62.2023.7.7 (100 pkt MEiN, IF 0,5)

11. „*Amide/Amino-Based Functional Additives for Lubricants: Structure, Antimicrobial Activity and Wear Resistance*”

J. Drabik, K. Korasiak, J. Chrobak, J. Woch, N. Brzeźniak, W. Barszcz, R. Kozdrach, J. Iłowska

Molecules **2024**, 29(1), 122 (140 pkt MEiN, IF=4,2)

Patenty i zgłoszenia patentowe

1. „*Sposób wytwarzania karbohydrazidu*”

J. Iłowska, J. Chrobak, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Gniady, B. Dejnego, J. Woch, K. Korasiak, M. Mościpan, R. Fiszer

Zgłoszenie P.425112 z dnia 03.04.2018, patent udzielony o nr PL234701B1

2. „*Sposób modyfikacji olejów roślinnych*”

J. Iłowska, R. Grabowski, M. Szmatoła, J. Gniady, J. Woch, J. Chrobak, K. Korasiak, B. Dejnego, I. Szwach, R. Fiszer

Zgłoszenie P.425863 z dnia 11.06.2018, patent udzielony o nr PL239455B1

3. „*Sposób modyfikacji olejów roślinnych*”

J. Iłowska, R. Grabowski, M. Szmatoła, J. Gniady, J. Woch, J. Chrobak, K. Korasiak, B. Dejnego, I. Szwach, B. Tarczyńska

Zgłoszenie P.425873 z dnia 11.06.2018, patent udzielony o nr PL240081B1

4. „*Sposób regeneracji olejów zużytych*”

J. Woch, B. Dejnego, J. Iłowska, K. Korasiak, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Chrobak, J. Bubicz, B. Guszta, A. Krupińska, A. Kutela, Sz. Kuźlik, A. Kozubowski

Zgłoszenie P.430719 z dnia 25.07.2019, patent udzielony o nr PL238394B1

5. „*Sposób regeneracji olejów zużytych*”

J. Woch, B. Dejnego, J. Iłowska, K. Korasiak, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Chrobak, J. Bubicz, B. Guszta, A. Krupińska, A. Kutela, Sz. Kuźlik, A. Kozubowski

Zgłoszenie P.430720 z dnia 25.07.2019, patent udzielony o nr PL238395B1

6. „*Środek rozdzielający do produkcji płyt laminowanych*”

J. Iłowska, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Woch, J. Chrobak, J. Bubicz, W. Haas,
R. Kubica, R. Fiszer, K. Korasiak, B. Dejnega, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie P.434826 z dnia 28.07.2020, patent udzielony o nr PL240656B1

7. „*Sposób otrzymywania środka rozdzielającego do produkcji płyt laminowanych*”

J. Iłowska, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Woch, J. Chrobak, J. Bubicz, W. Haas,
R. Kubica, R. Fiszer, K. Korasiak, B. Dejnega, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie P.434825 z dnia 28.07.2020, patent udzielony o nr PL240655B1

8. „*Środek rozdzielający do produkcji płyt laminowanych*”

J. Iłowska, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Woch, J. Chrobak, J. Bubicz, W. Haas,
R. Kubica, R. Fiszer, K. Korasiak, B. Dejnega, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie P.434823 z dnia 28.07.2020, patent udzielony o nr PL240653B1

9. „*Sposób otrzymywania środka rozdzielającego do produkcji płyt laminowanych*”

J. Iłowska, M. Szmatoła, R. Grabowski, J. Woch, J. Chrobak, J. Bubicz, W. Haas,
R. Kubica, R. Fiszer, K. Korasiak, B. Dejnega, I. Scudło, J. Fleszer

Zgłoszenie P.434824 z dnia 28.07.2020, patent udzielony o nr PL240654B1

10. „*Sposób wytwarzania emulsji parafinowo-poliiolefinowej*”

M. Szmatoła, J. Iłowska, J. Woch, R. Grabowski, J. Nowicki, J. Chrobak, K. Korasiak,
B. Dejnega, R. Fiszer

Zgłoszenie P.437581 z dnia 13.04.2021, patent udzielony o nr PL242973B1

11. „*Emulsja parafinowo-poliiolefinowa*”

M. Szmatoła, J. Iłowska, J. Woch, R. Grabowski, J. Nowicki, J. Chrobak, K. Korasiak,
B. Dejnega, R. Fiszer

Zgłoszenie P.437582 z dnia 13.04.2021, patent udzielony o nr PL242974B1

12. „*Sposób wytwarzania emulsji parafinowo-poliiolefinowej*”

J. Woch, J. Iłowska, K. Korasiak, R. Grabowski, R. Fiszer, J. Chrobak, I. Scudło,
J. Fleszer, H. Mitka, B. Dejnega

Zgłoszenie P.439071 z dnia 28.09.2021, patent udzielony o nr PL243749B1

13. „*Sposób wytwarzania emulsji parafinowo-poliiolefinowej do powłok opakowań papierowych*”

J. Woch, J. Iłowska, K. Korasiak, R. Grabowski, R. Fiszer, J. Chrobak, I. Scudło,
J. Fleszer, H. Mitka, B. Dejnega

Zgłoszenie P.439072 z dnia 28.09.2021, patent udzielony o nr PL243446B1

14. *„Sposób otrzymywania opakowania przeznaczonego do przechowywania nasion roślin oraz materiałów sypkich”*
J. Woch, K. Korasiak, J. Iłowska, R. Grabowski, J. Chrobak, R. Fiszer, N. Sibirtseva, T. Sibirtseva, M. Skórka, P. Przybysz, M. Dubrownik, A. Lipkiewicz, K. Przybysz, E. Małachowska
Zgłoszenie P.444519 z dnia 19.04.2023
15. *„Dyspersja do zawieszania substancji aktywnej do lakieru wodnego, sposób wytwarzania dyspersji do zawieszania substancji aktywnej do lakieru wodnego i sposób wprowadzania substancji aktywnej do lakieru wodnego”*
J. Woch, N. Brzeźniak, A. Drop, J. Iłowska, J. Chrobak, K. Korasiak, J. Fleszer, I. Scudło, P. Radzim, A. Staniek, W. Kubicki
Zgłoszenie P.444964 z dnia 22.05.2023
16. *„Dyspersja oleju smarowego z dodatkiem na bazie nanocząstek krzemionki oraz sposób wytwarzania dyspersji oleju smarowego z dodatkiem na bazie nanocząstek krzemionki”*
K. Korasiak, J. Woch, J. Iłowska, I. Scudło, A. Drop, J. Fleszer, J. Chrobak, N. Brzeźniak, P. Bryś, R. Venugopal, B. Dejnega, K. Szymańska
Zgłoszenie P.448060 z dnia 20.03.2024

Udział w projektach

1. *„Nowe opakowania z wykorzystaniem surowców odnawialnych i innowacyjnych impregnatów parafinowych”*
BIOSTRATEG (BIOSTRATEG/298537/7/NCBR/2016), 2017, wykonawca
2. *„Regeneracja przepracowanych olejów przemysłowych przy zastosowaniu nowych procesów jednostkowych”*
Projekt Aplikacyjny (POIR.04.01.04-00-0051/16), 2017 – 2019, wykonawca
3. *„Rozwój technologii nowej generacji wysokojakościowych środków smarowych, dla sektora rolno-spożywczego, gwarantujących bezpieczeństwo produkcji żywności”*
RANB (POIR.04.0102-00-0004/16), 2017 – 2019, wykonawca
4. *„Opracowanie procesu otrzymywania ϵ kaprolaktonu z cykloheksanonu i nadtlenu wodoru z wykorzystaniem katalizy chemo-enzymatycznej”*

INNOCHEM (POIR.01.02.00-00-0042/16), 2017 – 2019, wykonawca

5. *„Aktywne i ekologiczne opakowania funkcyjne do nasion roślin bobowatych”*

Projekt Aplikacyjny (POIR.04.01.04-00-0022/18-00), 2019 – 2021, wykonawca

6. *„Polepszenie właściwości eksploatacyjnych przemysłowych środków smarowych za pomocą nanododatków”*

Projekt Aplikacyjny (POIR.04.01.04-00-0017/20), 2020 – 2023, wykonawca

7. *„Nowa generacja detergentów o wysokiej zdolności usuwania pozostałości pestycydów z powierzchni owoców i warzyw”*

Projekt Aplikacyjny (POIR.04.01.04-00-0112/19-00), 2021 – 2023, wykonawca

8. *„Nowoczesne spoiwa do materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego”*

Projekt badawczy dofinansowany z dot. celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz (2/Ł-ICSO/CŁ/2021), 2021 – 2023, główny wykonawca, osoba odpowiedzialna za jakość w projekcie

9. *„Innowacyjne środki smarowe przeznaczone do stosowania w morskich elektrowniach wiatrowych”*

Projekt badawczy dofinansowany z dot. celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz, 2023, wykonawca

10. *„Płyty o wysokiej impedancji ogniowej”*

Projekt badawczy dofinansowany z dot. celowej Sieci Badawczej Łukasiewicz, 2023 - obecnie, wykonawca

Udział w konferencjach

1. *„Modyfikacja olejów roślinnych pod kątem zastosowań jako bazy olejowe do środków smarowych”*

J. Chrobak, J. Drabik

Smary&oleje, Wrocław, 20.02.2019 r., wystąpienie ustne

2. *„Antimicrobials used in active packaging for Fabaceae qualified seeds – a review”*

J. Chrobak, J. Woch, J. Hłowska

InterNanoPoland, Katowice, 16-17.10.2019 r., poster

Szkolenia

1. *“Budowanie relacji z klientami”*
14.11.2022 r., Akademia dla biznesu, nr certyfikatu 739/2022
2. *“Negocjacje – przekonywanie do swoich rozwiązań by obie strony były wygrane”*
17.10.2022 r., Akademia dla biznesu, nr certyfikatu 631/2022
3. *„Zarządzanie projektami według standardu PMI PMBOK z uwzględnieniem specyfiki zarządzania projektami badawczymi”*
03.06.2023 r., LYNSKY SOLUTIONS, nr certyfikatu 67/2333/2023/454

Inne

1. Członek Platformy Horyzont w Łukasiewicz – ICSO „Błachownia”, 2021 – obecnie nawiązywanie współpracy i przygotowywanie wniosków w konkursach europejskich, udział w szkoleniach dotyczących Programu Ramowego Horyzont Europa
2. Gospodarz Wyzwań w Sieci Badawczej Łukasiewicz, 2022-2023
koordynacja procesu naboru pomysłów pracowników Sieci Łukasiewicz odpowiadających na konkretne problemy i potrzeby przedsiębiorców