



**Politechnika
Śląska**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW

mgr inż. Marta Depta

Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic
alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie
etryfikacji lub estryfikacji.**

**Development of a method for producing eco-friendly alkylphenol-furfural resins
and their modification through etherification or esterification.**

Promotor naukowy: dr hab. inż. Katarzyna Jaszczyńska, prof. Pol. Śl.

Opiekun pomocniczy: dr inż. Sławomir Napiórkowski

GLIWICE 2025

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Składam serdeczne podziękowania mojej Pani promotor
dr hab. inż. Katarzynie Jaszczyk, prof. Pol. Śl., za cierpliwość, wyrozumiałość,
wsparcie, cenne wskazówki i zaangażowanie w czasie realizacji badań naukowych oraz
za cenne porady merytoryczne, życzliwość i miłą atmosferę, która przyczyniła się do
pomyślnego napisania mojej Rozprawy Doktorskiej.

Dziękuję również Pani **dr inż. Darii Niewolik**, za przeprowadzenie analiz i pomoc
w interpretacji widm NMR co pozwoliło na uzyskanie szczegółowych informacji
o strukturze cząsteczek żywicy.

Dziękuję mojemu **Mężowi Pawłowi i Synowi Robertowi**, za cierpliwość, zrozumienie
i wsparcie okazane w czasie przygotowania Rozprawy Doktorskiej.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

**Praca współfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki
w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” V edycja
nr umowy Nr RJO/SWD/005-04**

STRESZCZENIE

W pracy doktorskiej opisano badania nad otrzymywaniem ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych. Żywice takie należą do znanych od ponad 100 lat, żywic fenolowych, tzw. fenoplastów. Są to materiały, które po utwardzeniu mają bardzo dobre właściwości i wykorzystywane są w wielu dziedzinach życia, począwszy od przemysłu motoryzacyjnego, morskiego, meblarskiego, odlewniczego, aż po przemysł lotniczy i kosmiczny.

Klasyczne żywice fenolowe otrzymywane są z fenolu i formaldehydu. Ze względu na toksyczność tych związków i coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące ich stosowania, poszukuje się różnych sposobów na ich zastąpienie związkami mniej szkodliwymi dla człowieka i jego otoczenia.

W badaniach prowadzonych w ramach pracy doktorskiej fenol zastąpiono całkowicie o-krezolem, a formaldehyd zastąpiono częściowo furfurałem, aldehydem pozyskiwanym z biomasy. W ten sposób otrzymano rezolową żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową o zawartości substancji lotnych: o-krezol 2,2 %wag., furfural 0,2 %wag. i formaldehyd < 0,1 %wag.. Otrzymana żywica posiadała korzystne właściwości fizykochemiczne i była przyjazna dla środowiska i człowieka. Żywicę niemodyfikowaną poddano eteryfikacji alkoholami (n-butanolem lub 2-etyloheksanolem) oraz estryfikacji kwasami tłuszczowymi (kwasem oleinowym lub kwasem linolowym), w celu zmodyfikowania właściwości. Próbkę żywicy eteryfikowanej i estryfikowanej poddano analizom spektroskopowym: NMR, FTIR i ESI-MS. Otrzymane widma spektroskopowe potwierdziły założoną strukturę żywicy oraz jej zmodyfikowanie w reakcji eteryfikacji i estryfikacji. Zmodyfikowane żywice miały właściwości hydrofobowe w odróżnieniu od żywicy niemodyfikowanej, która była hydrofilowa, a po utwardzeniu wykazywały większą elastyczność. Otrzymane eteryfikowane i estryfikowane żywice wykorzystano do otrzymywania usieciowanych termicznie powłok polimerowych i zbadano ich właściwości fizyko-mechaniczne. Otrzymane powłoki miały bardzo dobrą adhezję do podłoża metalowego. Wykazały bardzo dobrą elastyczność i tłoczność, a jednocześnie były twarde i odporne na uderzenia. Otrzymane w ramach pracy żywice o-krezolowo-furfuralowo-

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

formaldehydowe, modyfikowane alkoholami lub kwasami tłuszczowymi nadają się do zastosowania w przemyśle lakierniczym i mogą zostać wykorzystane jako zamiennik żywic fenolowo-formaldehydowych także w innych zastosowaniach. Wysoka jakość żywic oraz niska zawartość formaldehydu i brak fenolu, zapewniają bezpieczne przetwórstwo i użytkowanie.

ABSTRACT

The doctoral thesis describes research on the production of environmentally friendly alkylphenol-furfural resins. Such resins belong to phenolic resins, known as phenoplasts, which have been known for over 100 years. These are materials which, after curing, have very good properties and are used in many areas of life, from the automotive, marine, furniture and foundry industries to the aerospace industry.

Classic phenolic resins are obtained from phenol and formaldehyde. Due to the toxicity of these compounds and increasingly restrictive regulations on their use, various ways are being sought to replace them with compounds that are less harmful to humans and the environment. In the research conducted as part of the doctoral thesis, phenol was completely replaced with o-cresol, and formaldehyde was partially replaced with furfural, an aldehyde obtained from biomass. This resulted in an o-cresol-furfural-formaldehyde resin with a volatile content of 2.2 % by weight of o-cresol, 0.2 % by weight of furfural and < 0.1 % by weight of formaldehyde. The resulting resin had favourable physicochemical properties and was environmentally and human-friendly. The unmodified resin was subjected to esterification with alcohols (n-butanol or 2-ethylhexanol) and esterification with fatty acids (oleic acid or linoleic acid) in order to modify its properties. The esterified and esterified resin samples were subjected to spectroscopic analyses: NMR, FTIR and ESI-MS. The obtained spectroscopic spectra confirmed the assumed structure of the resin and its modification in the etherification and esterification reaction. The modified resins had hydrophobic properties, unlike the unmodified resin, which was hydrophilic, and showed greater elasticity after curing. The obtained etherified and esterified resins were used to obtain thermally cross-linked polymer coatings and their physical and mechanical properties were tested. The obtained coatings had very good adhesion to the metal substrate. They showed very good elasticity and compressibility, while at the same time being hard and impact resistant. The o-cresol-furfural-formaldehyde resins obtained in this work, modified with alcohols or fatty acids, are suitable for use in the paint industry and can also be used as a substitute for phenol-formaldehyde resins in other applications. The high quality of the resins, low formaldehyde content and absence of phenol ensure safe processing and use.

Spis treści

I. CZĘŚĆ NAUKOWA	10
1. Część literaturowa	10
1.1. Wprowadzenie	10
1.2. Żywice fenolowo-formaldehydowe	14
1.2.1. Reakcja fenolu z formaldehydem	14
1.2.2. Żywica fenolowo-formaldehydowa - typu nowolak.....	16
1.2.3. Żywica fenolowo-formaldehydowa - typu rezol	19
1.2.4. Charakterystyka surowców - fenol, formaldehyd	22
1.2.5. Modyfikowane żywice fenolowo-formaldehydowe.....	23
1.2.5.1. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehydowych w reakcji eteryfikacji i estryfikacji.....	26
1.2.5.2. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehydowych w reakcji eteryfikacji	27
1.2.5.3. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehydowych w reakcji estryfikacji	29
1.3. Żywice fenolowo-furfuralowe	34
1.3.1. Otrzymanie furfuralu	35
1.3.2. Właściwości chemiczne i fizyczne furfuralu	36
1.3.3. Produkcja i zastosowanie furfuralu	37
1.3.4. Otrzymywanie żywic fenolowo-furfuralowych	38
1.3.5. Zalety żywic fenolowo-furfuralowych.....	45
1.3.6. Zastosowanie żywic furanowych	46
1.4. Najwięksi światowi producenci żywic furanowych	50
1.5. Światowy rynek żywic fenolowo-formaldehydowych - prognozy na lata 2025-2030	51
1.5.1. Globalne zastosowanie żywic fenolowych.....	52
1.5.2. Rynek żywic fenolowych według regionu geograficznego	52
1.5.3. Wzrost zapotrzebowania żywic fenolowych	54
1.5.4. Ryzyko na rynku żywic fenolowych.....	55
1.5.5. Żywice fenolowe na rynku polskim	56
1.6. Podsumowanie danych literaturowych	57
2. Cel pracy i hipotezy badawcze	60
3. Część doświadczalna	62
3.1. Charakterystyka surowców	62
3.2. Metody analitycznej kontroli procesu	66
3.3. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowej.....	70

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

3.4. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej	72
3.5. Eteryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej n-butanołem i 2-etyloheksanołem	75
3.5.1. Badanie wpływu ilości n-butanolu i pH środowiska reakcyjnego na przebieg eteryfikacji.....	76
3.5.2. Badanie wpływu ilości 2-etyloheksanolu i pH środowiska reakcyjnego na przebieg eteryfikacji.....	81
3.6. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej kwasami tłuszczowymi	85
3.6.1. Reakcja estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej w układzie rozpuszczalnikowym w obecności kwasu fosforowego	86
3.6.2. Reakcja estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej prowadzona w układzie bezrozpuszczalnikowym (w stopie)	88
3.6.3. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej w obecności Novozymu 435.....	89
3.7. Badanie właściwości powłokotwórczych	91
3.7.1. Badania powłok polimerowych	92
4. Omówienie wyników.....	95
4.1. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowej.....	95
4.1.1. Badanie wpływu katalizatorów aminowych na przebieg reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu.....	96
4.1.2. Badanie wpływu katalizatorów typu nieorganicznych soli zasadowych na przebieg reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu	99
4.2. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej	105
4.3. Modyfikacja rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej	115
4.3.1. Eteryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej.....	116
4.3.1.1. Reakcja eteryfikacji rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej n-butanołem	117
4.3.1.2. Reakcja eteryfikacji rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej 2-etyloheksanołem	133
4.4. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej	147
4.5. Badanie właściwości powłokotwórczych otrzymanych żywic	159
5. Podsumowanie i wnioski	165
6. Literatura	168
7. Normy.....	176
II CZĘŚĆ WDROŻENIOWA.....	177
I Przedmiot oferty	178
II Przedmiot oferty.....	191

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Dorobek naukowy	204
Załącznik: List intencyjny	210

I. CZĘŚĆ NAUKOWA

1. Część literaturowa

1.1. Wprowadzenie

Żywice i balsamy pochodzenia naturalnego, takie jak kalafonia, bursztyn, asfaltyt, gilsonit itp.), były stosowane przez ludzi już w III wieku p.n.e. Wykorzystywano je głównie do celów rytualnych (mumifikacja zwłok w Egipcie) i ceremonialnych (kadzidło), ale też wytwarzano na ich bazie pierwsze kleje i kity. Kalafonia to naturalna żywica pozyskiwana z drzew iglastych (głównie sosny), która była bardzo dobrze znana i stosowana już w starożytności. Jest ona wykorzystywana przemysłowo także współcześnie, m. in. przy produkcji instrumentów muzycznych, przy lutowaniu, lub jako składnik farb i lakierów poprawiający adhezję. Dzięki swojej strukturze kalafonia może ulegać modyfikacjom chemicznym, przez co uzyskuje się na jej bazie nowe żywice o ulepszonych właściwościach i szerokim zastosowaniu. Innym typem żywicy pochodzenia naturalnego jest bursztyn. Bursztyn jest naturalną żywicą kopalną, pochodzącą z drzew iglastych uformowaną przez warunki glebowe trwające setki tysięcy lat. Do kolejnych znanych od lat żywic naturalnych zaliczyć należy asfaltyt lub gilsonit. Są to również żywice kopalne, ale powstałe z ropy naftowej, znane pod nazwą błyszcząca smoła lub naturalny asfalt. Laki chińskie i japońskie to już z kolei nowsze żywice naturalne pozyskiwane z żywego drzewa lakowego, a dokładnie z ich gałęzi. Są znane pod nazwą lak gałęziowy i znajdują zastosowanie przy produkcji lakierów. Jak się okazuje żywice pochodzenia naturalnego mają bardzo niską wydajność. Wzrost populacji na świecie, postęp cywilizacyjny, wyższe standardy życia oraz coraz większe zapotrzebowanie na żywice naturalne, stało się przyczyną poszukiwania syntetycznych materiałów, które mogłyby zastąpić żywice naturalne w wielu zastosowaniach [1].

W 1872 r. Baeyer jako pierwszy otrzymał syntetyczny produkt żywiczny w reakcji kondensacji fenolu z acetaldehydem w obecności kwasu solnego. W 1891 r. Kleeberg przeprowadził reakcję fenolu z nadmiarem formaldehydu, podczas której utworzyły się nietopliwe i nierozpuszczalne produkty. W 1909 lub 1910 r. Baekeland i Lebach przeprowadzili na skalę przemysłową produkcję żywic fenolowo-formaldehydowych, które w późniejszym czasie otrzymały nazwę „bakelitów” firma

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Bakelite GmbH Niemcy [2,3].

Żyvice fenolowo-formaldehydowe, zwane również fenoplastami, należą do najstarszej grupy tworzyw syntetycznych. Są one cennymi produktami przemysłowymi i mają szeroki wachlarz zastosowań. Stosowane są w przemyśle drzewnym, jako kleje i lepiszcza, w odlewnictwie, jako masy rdzeniowe i formierskie, a także w przemyśle elektroizolacyjnym, lotniczym, motoryzacyjnym, morskim, budowlanym i konstrukcyjnym, a nawet florystycznym do produkcji pianek. Pomimo, iż żyvice fenolowo-formaldehydowe nie są nowatorskimi materiałami, są znane w technologii żywic już od ponad 100 lat, to ich wszechstronne i unikalne właściwości, takie jak stabilność termiczna, odporność chemiczna, ognioodporność i stabilność wymiarowa sprawiają, że nadal jest to odpowiedni i chętnie stosowany materiał w wielu zastosowaniach [4].

Żyvice syntetyczne otrzymywane z fenolu i formaldehydu zostały podzielone na dwie grupy: żyvice nowolakowe - niereaktywne wymagające do usieciowania dodatku utwardzacza, oraz żyvice rezolowe - reaktywne (termoutwardzalne) ulegające utwardzeniu w podwyższonej temperaturze [3].

Żyvice termoutwardzalne, są materiałami polimerowymi, które w wyniku ogrzewania ulegają reakcjom chemicznym (tzw. utwardzaniu), tworząc sieć przestrzenną, zwykle o wysoce usieciowanej strukturze. Są one bardzo interesujące i znajdują szerokie zastosowanie w dziedzinie powłok, klejów i kompozytów, ze względu na to, że po utwardzeniu, charakteryzują się doskonałą stabilnością wymiarową, dobrą odpornością chemiczną, wyjątkowymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi. Dobre właściwości tworzyw termoutwardzalnych powodują, że mają one szeroki zakres zastosowań i są wszechobecne w codziennym życiu. Jednak kilka wyzwań środowiskowych ostatnich lat, motywuje do ponownego przyjrzenia się tym materiałom. Większość istniejących tworzyw termoutwardzalnych pochodzi z surowców ropopochodnych. Wyczerpywanie się zasobów złóż paliw kopalnych, czyli ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego, które są ograniczone i nieodnawialne, zmusza badaczy do poszukiwań innych odnawialnych źródeł pozyskiwania surowców chemicznych. Z troską o środowisko naturalne, coraz większy nacisk kładzie się na częściowe lub całkowite zastąpienie produktów ropopochodnych materiałami pochodzenia biologicznego. Alternatywą dla źródeł nieodnawialnych stają się więc źródła odnawialne, z których można wyprodukować biosurowce i produkty

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

biochemiczne. Do takich źródeł odnawialnych zaliczana jest biomasa. Biomasa odnosi się do odnawialnego lub biodegradowalnego materiału organicznego pochodzącego z roślin, zwierząt i mikroorganizmów. Jest obficie dostępna w przyrodzie i może być wygodnie pozyskiwana przy niskich kosztach. Dla zrównoważonego rozwoju i sukcesu biorafinerii ważne jest wykorzystanie odpadowych zasobów biomasy takich jak odpady z rolnictwa i lasów, bioodpady komunalne czy niejadalne uprawy. Rozwój technologii otrzymywania tworzyw termoutwardzalnych z biomasy przyciąga obecnie uwagę, jako krok w kierunku zrównoważonego rozwoju. Jednak bezpośrednie wykorzystanie większości zasobów biomasy nie jest praktyczne i wydajne, ze względu na ich złożoną strukturę. W celu lepszego wykorzystania, biomasa musi zostać przekształcona w prostsze lub bardziej użyteczne surowce, czyli tak zwane chemikalia lub półprodukty. Istnieją dwie główne ścieżki przekształcania odnawialnych surowców w chemikalia tj. fermentacja i obróbka chemiczna. Wśród związków chemicznych pochodzących z biomasy, wyróżnić można związki biopochodne otrzymywane bezpośrednio z natury, takie jak np. oleje roślinne, terpeny, terpenoidy, czy kwasy kalafoniowe. Te biopochodne związki chemiczne mają korzystne właściwości, są przyjazne dla środowiska i odnawialne, mają niską toksyczność, a przy tym są opłacalne ekonomicznie, dzięki czemu przyciągają ogromną uwagę. Nawet jeśli odnawialne chemikalia mogą złagodzić wyczerpywanie się zasobów ropy naftowej, tak jak w przypadku obecnych materiałów biopochodnych, nadal istnieje kilka kwestii, którymi należy się zająć, aby osiągnąć poziom użytkowania porównywalny z ich odpowiednikami na bazie ropy naftowej. Biomasa i jej pochodne mają niezwykle zróżnicowane struktury, które często różnią się jedynie drobnymi szczegółami. Na przykład większość pochodnych ligniny jest monofunkcyjna, więc nie można jej bezpośrednio wykorzystać do syntezy dostępnych żywic [5].

Do grupy związków chemicznych biopochodnych otrzymanych z hemicelulozy pozyskiwanej z biomasy odpadowej (drzewa liściaste, trzcina cukrowa, kukurydza, łuski owsa możemy zaliczyć m.in. furfural, który jest nieszkodliwy dla warstwy ozonowej i nie jest tak toksyczny jak formaldehyd. Stwarza to duże perspektywy dla otrzymywania żywic fenolowo-aldehydowych na bazie furfuralu, jako możliwej alternatywy dla formaldehydu [6,7].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W ciągu ostatniej dekady naukowcy starali się zastąpić fenol i formaldehyd zrównoważonymi materiałami pochodzącymi z bioodpadów. Surowce takie jak lignina, kardanol, tanina, kwas galusowy i biooleje są stosowane jako substytuty fenolu. Formaldehyd może być również zastąpiony alternatywnymi surowcami pochodzącymi z biozasobów. Głównym wyzwaniem związanym z zastąpieniem formaldehydu jest znalezienie jako alternatywy, związku o wysokiej reaktywności i niskiej masie cząsteczkowej. Hydroksymetylofurfural, furfural, aldehyd tereftalowy i glioksal zostały zgłoszone jako potencjalne zamienniki formaldehydu w produkcji żywicy fenolowej [4].

Drugą motywacją do zastąpienia fenolu i formaldehydu w produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych jest tu, związana ze zdrowiem i bezpieczeństwem. Światowa Organizacja Zdrowia uznała formaldehyd za substancję rakotwórczą, a Amerykańska Agencja ds. Bezpieczeństwa i Higieny Pracy ściśle ograniczyła dopuszczalne poziomy narażenia ze względu na ryzyko dla zdrowia związane z tymi chemikaliami. Według Europejskiej Agencji Chemikaliów, zarówno fenol, jak i formaldehyd są mutagenne, rakotwórcze i reprotoksyczne [4]. Już od lat 80-tych istnieją rygorystyczne przepisy, odnoszące się do emisji formaldehydu ze względu na jego wysoką toksyczność. Główne ograniczenie dotyczy zastosowań wewnętrznych, ale uwalnianie formaldehydu może również wystąpić w każdym etapie produkcji, użytkowania, przechowywania i transportu produktów zawierających resztkowy formaldehyd [7]. Stwarza to poważne wyzwania podczas procesu produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, a kosztowne środki bezpieczeństwa są niezbędne. Wykrycie kancerogennego działania formaldehydu i bezkompromisowe rozporządzenia, związane z ochroną środowiska, dotyczące zmniejszenia lotnych związków organicznych, powodują coraz większe zainteresowanie zastosowaniem żywic fenolowo-furfuralowych, z powodu braku emisji formaldehydu podczas przetwarzania tych żywic [8].

Trzecią motywacją do zmian i modyfikacji w procesie otrzymywania żywic fenolowo-formaldehydowych jest poprawa charakterystyki ich działania jako produktów końcowych. Mimo iż żywice fenolowo-formaldehdowe mają bardzo korzystne właściwości, zawsze istnieje potrzeba do dalszego ich ulepszania w celu opracowania żywic o lepszych właściwościach mechanicznych, odporności na ciepło, lepszej izolacyjności termicznej i zmniejszonej emisji formaldehydu. Takie ulepszenia

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

mają potencjalnie rozszerzyć zakres zastosowań żywic fenolowo-formaldehadowych i poprawić ich wydajność w istniejących aplikacjach. W tym aspekcie przejście na bardziej zrównoważone surowce przy jednoczesnym zachowaniu pożądaných właściwości użytkowych i zbliżonej reaktywności do fenolu i formaldehydu jest poważnym wyzwaniem [4].

Od ponad 100 lat żywice fenolowo-formaldehadowe stanowią szeroki asortyment w grupie tworzyw sztucznych, o imponującej światowej skali produkcji szacowanej łącznie na prawie 6 mln ton/rok. Typowy obszar zastosowań żywic fenolowych obejmuje ich wykorzystanie jako spoiwa do różnorodnych materiałów, takich jak drewno, szkło, metal, papier i guma [9]. Przemysł produkuje miliony ton termoutwardzalnych i termoplastycznych żywic fenolowych, a wraz z nimi kompozyty wzmacniane włóknami [9,10].

Systematyczny postęp dokonujący się w dziedzinie żywic fenolowych wymusza konieczność ich nieustannego doskonalenia pod względem jakościowym. Największy postęp w ostatnich latach dokonał się w zakresie ich modyfikacji ze stosowaniem dodatków wpływających korzystnie na konkretne właściwości aplikacyjne. Modyfikacje te mogą następować zarówno na etapie syntezy, jak również na etapie przetwarzania gotowego produktu.

1.2. Żywice fenolowo-formaldehadowe

Żywice fenolowo-formaldehadowe są szeroko stosowane, jako tworzywa sztuczne, powłoki i kleje. Ze względu na niski koszt wytwarzania, dostępność surowców oraz doskonałe właściwości mechaniczne, odporność termiczną i chemiczną, izolacyjność elektryczną i trudnopalność, są one chętnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu [11].

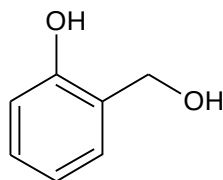
1.2.1. Reakcja fenolu z formaldehydem

Żywice fenolowe otrzymuje się w reakcji fenolu lub jego homologów z aldehydem, najczęściej formaldehydem, w obecności kwasowego lub zasadowego katalizatora. Dobór katalizatora, a także odpowiednie stosunki molowe między

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

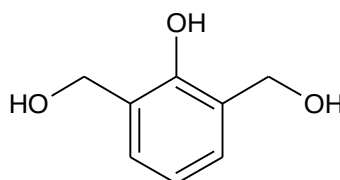
fenolem, a formaldehydem powodują, że otrzymuje się dwa rodzaje produktów żywicznych (rezole i nowolaki), różniące się między sobą właściwościami chemicznymi i fizycznymi [9].

Na charakter przejściowy produktów kondensacji fenolu z formaldehydem oraz na właściwości otrzymywanej żywicy mają wpływ różne czynniki: stosunek molowy fenolu do formaldehydu, pH środowiska układu reakcyjnego i funkcjonalność fenolu. Podczas reagowania fenolu z formaldehydem powstają hydroksymetylofenole. Jeżeli stosunek fenolu do formaldehydu wynosi 1:1 (lub stosowany jest nadmiar formaldehydu), to podczas kondensacji powstają przeważnie hydroksymetylofenole o wzorze pokazanym na rysunku 1[12].

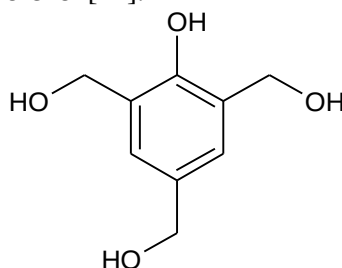


Rys.1 *orto*-hydroksymetylofenol [12].

Przy stosunku molowym fenol:formaldehyd wynoszącym 1:2, maksymalnie 1:4 może nastąpić powstawanie dihydroksymetylofenolu (Rys.2), jak i trihydroksymetylofenolu, (Rys.3)[12].



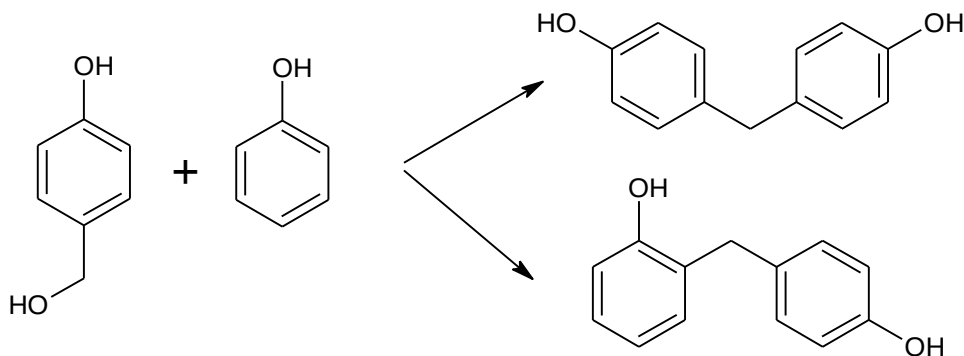
Rys.2 *orto-orto*-dihydroksymetylofenol [12].



Rys.3 *orto-orto-para*-trihydroksymetylofenol [12].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Hydroksymetylofenol może dalej ulegać reakcji z fenolem, w wyniku czego powstaje związek złożony z dwóch cząsteczek fenolu połączonych ze sobą przy pomocy mostka metylenowego (Rys. 4) [13].



Rys.4 Reakcja hydroksymetylofenolu z fenolem z utworzeniem mostka metylenowego [13].

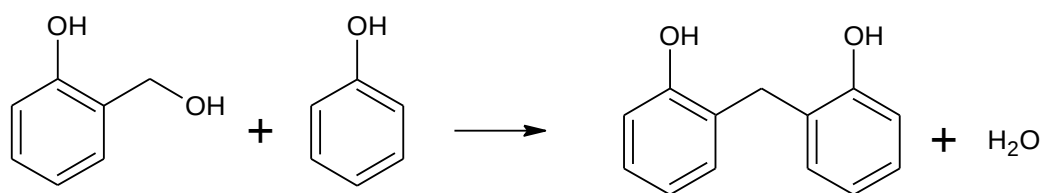
Podczas kondensacji fenolu z formaldehydem odczyn środowiska (pH) ma istotny wpływ na przebieg reakcji. Podczas prowadzenia reakcji fenolu z formaldehydem w środowisku kwasowym powstające hydroksymetylofenole szybko kondensują ze sobą i reagują z cząsteczkami fenolu. Tak powstające niereaktywne żywice nowolakowe nie sieciują bez utwardzacza. W środowisku zasadowym hydroksymetylofenole są stabilizowane i dalsza kondensacja może odbywać się dopiero w wyższych temperaturach $> 60^{\circ}\text{C}$. W ten sposób powstają reaktywne rezole, które szybko kondensują i ulegają sieciowaniu w podwyższonej temperaturze. Ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru zależy w dużej mierze od stosunków molowych reagentów. Wanszejdt wykazał, że największy ciężar cząsteczkowy otrzymuje się przy równomolowym stosunku molowym fenol:formaldehyd, wynoszącym 1:1. Taka żywica uzyskuje masę cząstkową około 900 g/mol. Otrzymany w ten sposób polimer zawiera 9 cząsteczek fenolu [12,13].

1.2.2. Żywica fenolowo-formaldehydowa - typu nowolak

Żywice fenolowo-formaldehydowe typu nowolaku otrzymywane są przy nadmiarze fenolu do formaldehydu, zazwyczaj przy stosunkach molowych od 1:0,75 do 1:0,85, w obecności katalizatora kwasowego [14].

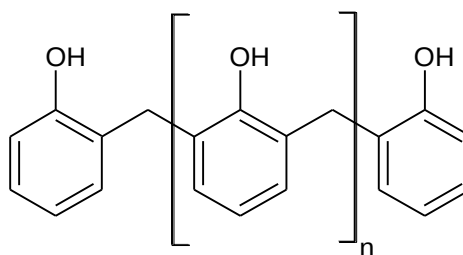
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Przy podanym stosunku molowym, reakcja kondensacji przebiega w kierunku powstawania hydroksymetylofenolu i ich izomerów podstawionych w pozycji orto i para. Powstałe w środowisku kwasowym hydroksymetylofenole szybko ze sobą kondensują i również reagują z cząsteczkami fenolu, wg reakcji pokazanej na rysunku 5 [12], w wyniku czego powstaje łańcuch polimerowy o „n” powtarzających się cząsteczkach metylofenolu, pokazany na rysunku 6 [12].



Rys.5 Schemat powstawania żywicy nowolakowej [12].

Podczas reakcji fenolu z formaldehydem istnieje możliwość powstawania różnych izomerów i łączenia się ze sobą cząsteczek fenolu w pozycjach orto-para, orto-orto lub para-para.



Rys.6 Struktura chemiczna żywicy – typu nowolak [12].

W zależności od rodzaju katalizatora i pH środowiska reakcyjnego uzyskać można dwa rodzaje żywic nowolakowych. Przy zastosowaniu katalizatorów silnie kwaśnych tj. kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas solny, kwas szczawiowy, kwas p-toluenosulfonowy oraz przy pH środowiska reakcyjnego < 4, formaldehyd kierowany jest w pozycję orto i para pierścienia fenolowego. Natomiast przy zastosowaniu katalizatorów typu soli organicznych metali dwuwartościowych tj. octany: cynku, magnezu, kadmu, ołowiu, miedzi, kobaltu i niklu i przy pH środowiska reakcyjnego

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

4-7 otrzymuje się żywice nowolakowe o wysokiej zawartości fenolu podstawionego formaldehydem w pozycji orto-orto [14,15]. Stosowane octany, jako katalizatory są najwygodniejsze i najbardziej ekonomiczne. Pomimo iż, octan ołowiu jest wysoce skuteczny ze względu na jego doskonałe właściwości rozpuszczalnościowe, został w dużej mierze wyeliminowany z użycia, z powodu właściwości toksycznych ołowiu, które mogą wpłynąć niekorzystnie na środowisko biologiczne, a także życie i zdrowie człowieka [9].

Żywice nowolakowe są stabilne i termoplastyczne, najczęściej są ciałami stałymi o temp. topnienia $>100^{\circ}\text{C}$, masie cząsteczkowej 500-5000 g/mol i temperaturze zeszklenia $45-70^{\circ}\text{C}$, w zależności od sposobu otrzymywania. Rozpuszczają się w alkoholu metylowym i etylowym, dioksanie, acetonie, benzenie, nie rozpuszczają się węglowodorach aromatycznych. Są higroskopijne i łatwo utleniają się na powietrzu, dając czerwone zabarwienie [12,16].

Są preferowane do mas formierskich, elektronicznych, do produkcji tłoczyw, jako składnik spoiw do materiałów ciernych, do produkcji farb graficznych i wyrobów warstwowych [9,16,17].

Polimer o budowie łańcuchowej nie zawierający grup hydroksymetylowych (Rys.6), nie jest reaktywny i zdolny do samodzielnego usieciowania. Nowolaki nie są reaktywne i nie ulegają utwardzeniu w podwyższonej temperaturze. Aby je utwardzić, konieczne jest dodanie utwardzacza np. heksametylenotetraaminy [9,13,14,15,18], paraformaldehydu [13], trioksanu [14,15] lub benzoksazyny [15]. Heksametylenotetraamina jest najczęściej stosowana do utwardzania żywic nowolakowych. Jest otrzymywana w reakcji odwracalnej z formaldehydem i amoniakiem. Rozkłada się w podwyższonej temperaturze, z wydzielaniem amoniaku i formaldehydu. W roztworach wodnych ulega łatwo hydrolizie. Jest dość dobrze rozpuszczalna w wodzie, łatwo rozpuszcza się w chloroformie, a nieco gorzej w metanolu lub etanolu. Roztwór wodny heksametylenotetraaminy wykazuje słabe działanie alkaliczne o pH w zakresie 7-10. Drobnio zmielona heksametylenotetraamina powoduje nagły, nieoczekiwany wybuch pyłu. Pyły heksametylenotetraaminy są sklasyfikowane jako stwarzające poważne zagrożenie wybuchem. W przemyśle gumowym heksametylenotetraamina jest stosowana jako aktywator w reakcji wulkanizacji. Paraformaldehyd (oligomeryczna forma formaldehydu) jest stosowany prawie wyłącznie do sieciowania prepolimerów rezorcyny, np. w klejach

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

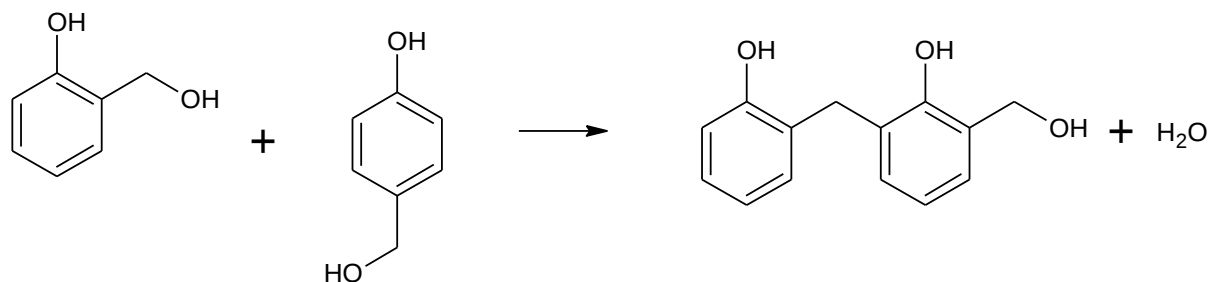
strukturalnych do drewna utwardzanych na zimno. Niższe temperatury utwardzania są wskazane ze względu na wyższą reaktywność rezorcyny, co znacznie ogranicza wydzielanie formaldehydu. Reaktywność paraformaldehydu zależy od stopnia polimeryzacji. Trioksan (cykliczny trimer formaldehydu) może być stosowany jako środek utwardzający dla żywic fenolowych do laminowania niskociśnieniowego o zmniejszonej lepkości. Alternatywnym środkiem utwardzającym dla żywicy nowolakowej jest polimer benzoksazyny. Benzoksazyna może być produktem pośrednim w reakcji heksametylenotetraaminy i fenolu lub fenoli podstawionych.

Usieciowane żywice nowolakowe mają dużą wytrzymałość, sztywne i twarde. Mają dobrą odporność na odkształcenie w podwyższonej temperaturze. Są odporne na rozpuszczalniki organiczne, słabe kwasy i roztwory zasad, estry, ketony, eter, oleje mineralne. Natomiast nie są odporne na mocne kwasy i roztwory zasad [16].

1.2.3. Żywica fenolowo-formaldehydowa - typu rezol

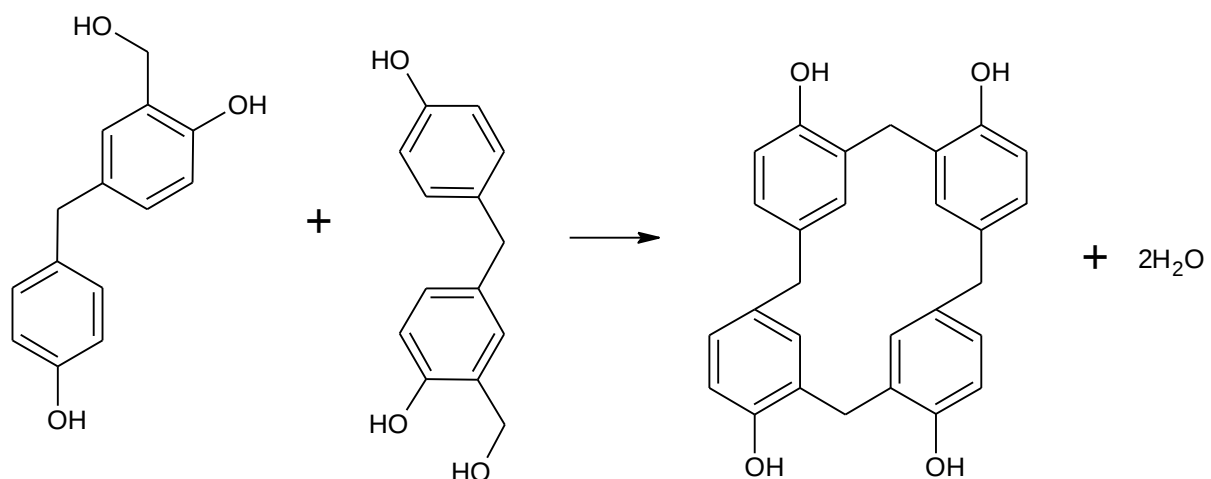
Żywice fenolowo-formaldehdowe typu rezolu otrzymywane są przy nadmiarze molowym formaldehydu, zazwyczaj przy stosunkach molowych fenolu do formaldehydu 1:2, a nawet 1:3, w obecności katalizatora alkalicznego. Typowymi katalizatorami alkalicznymi dla syntezowania rezoli są NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ i trietyloamina [15]. Podczas syntezy rezoli w pierwszym etapie reakcji powstają hydroksymetylofenole (Rys.1), dihydroksymetylofenole (Rys.2) oraz trihydroksymetylofenole (Rys.3). Powstałe monomery łączą się między sobą podczas reakcji polikondensacji, wyniku czego powstają oligomeryczne cząsteczki zawierające nadal grupy hydroksymetylowe (Rys.7)[12].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys.7 Schemat powstawania żywicy rezolowej [12].

Wyniku dalszej polikondensacji (Rys.7) przez ogrzewanie lub działania kwasów, rezole ulegają stopniowemu usieciowaniu (utwardzaniu). Proces ten jest powiązany ze zwiększeniem ich lepkości. W wyniku utwardzania powstają trójwymiarowe struktury tzw. rezitolu (Rys.8) [12].

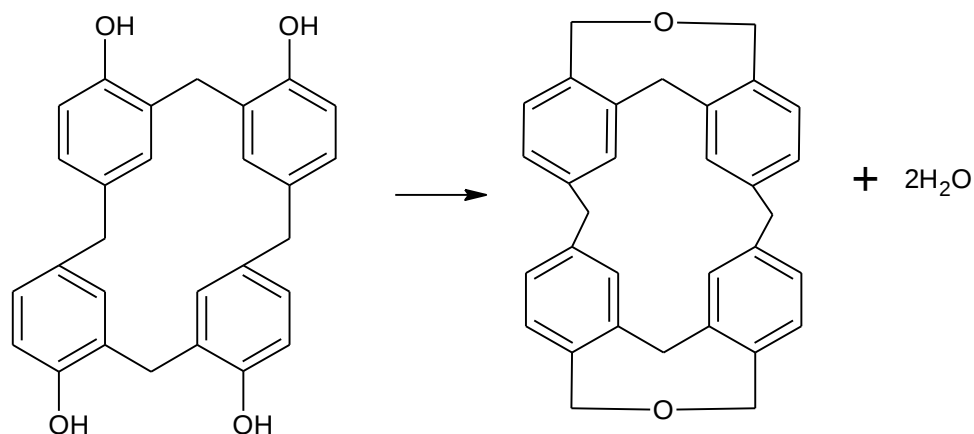


Rys. 8 Schemat powstawania rezitolu [12].

Powstały rezitol jest nietopliwy i nie rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, lecz ulega pęczeniu [12].

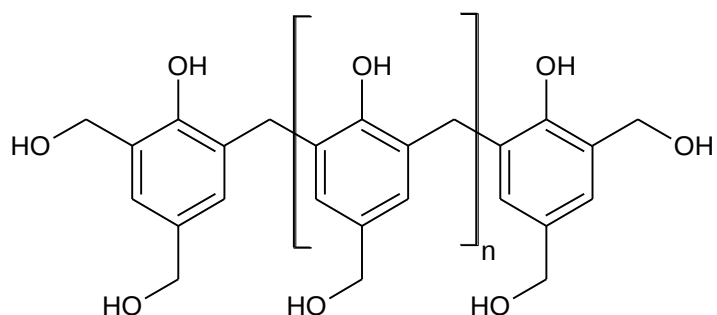
Wyniku dalszego ogrzewania, następuje dalsza reakcja i odszczepianie się wody, w wyniku czego powstaje tzw. rezit (Rys.9). Powstały rezit jest produktem nierozpuszczalnym i nie pęczniejącym w rozpuszczalnikach [12].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys.9 Schemat powstawania rezitu [12].

Rezole mogą być ciałami stałymi lub lepкими cieczami. W skład rezolu wchodzi oligomeryczne łańcuchy polimerowe zbudowane z „n” powtarzających się cząsteczek metylofenolu, zawierające reaktywne ugrupowania hydroksymetylowe (Rys.10) [12]. Rezole są hydrofilowe mogą być rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie, zasadowe lub obojętne wolno utwardzalne lub wysoce reaktywne [9]. Właściwości te zależą od masy cząsteczkowej żywicy i od zawartości grup hydroksymetylowych.



Rys.10 Struktura chemiczna żywicy typu rezol [12].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Rezole można utwardzać termicznie w temperaturze $> 100^{\circ}\text{C}$, lub przez dodanie kwasowego utwardzacza [17]. Ze względu na reaktywność, rezole mają zwykle krótki okres trwałości [18]. Są preferowane do otrzymywania kompozytów wzmacnianych włóknami i do klejenia drewna [9,17].

1.2.4. Charakterystyka surowców - fenol, formaldehyd

Fenol - jest surowcem używanym w produkcji żywic fenolowych. Jest ciałem stałym o temperaturze topnienia $50-60^{\circ}\text{C}$ i przechowywany pod osłoną azotu, aby zapobiec powstawaniu różowych chinonów pochodzących od żelaza i miedzi, które tworzą się podczas przechowywania lub produkcji. W stanie stopionym czysty fenol jest klarowną, bezbarwną cieczą. Fenol jest rozpuszczalny w węglowodorach aromatycznych, alkoholach, ketonach, eterach, kwasach. Jest słabiej rozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych. Ma wysoką reaktywność swojego pierścienia benzenowego w kierunku podstawienia elektrofilowego i wspomaga katalizowaną kwasem lub zasadą reakcję z formaldehydem prowadzącą do otrzymania żywic fenolowych [15].

Do produkcji żywic fenolowo-formaldehadowych wykorzystywane są także homologi fenolu zazwyczaj są to alkilofenole np. krezol (o-, m-, p-), p-t-butylofenol, p-oktylofenol, p-nonylofenol, p-fenylofenol, bisfenol A, rezorcyna, ksylenole, kardanol [9,15]. Fenole są składnikami aromatycznymi, które zawierają jedną lub więcej grup hydroksylowych, które są przyłączone do pierścienia aromatycznego. Fenole są słabymi kwasami [14,16].

Fenol powoduje poważne oparzenia i uszkodzenia oczu, działa toksycznie w kontakcie ze skórą i powoduje poważne oparzenia skóry [17].

Formaldehyd - jest surowcem używanym w produkcji żywic fenolowych wyłącznie w postaci roztworu wodnego o stężeniu 36-50 %wag. zwanego formaliną. Gazowy formaldehyd jest palny, a większość roztworów formaliny zawiera znaczne ilości metanolu, który również jest lotny, toksyczny i łatwopalny [17]. Formaldehyd w reakcji prowadzącej do otrzymania żywic fenolowych jest reagentem dwufunkcyjnym. W wyniku reakcji formaldehydu z fenolem powstają mostki metylenowe pochodzące od formaldehydu, łączące cząsteczki fenolu [11]. Istnieją

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

również inne aldehydy stosowane do otrzymywania żywic fenolowych tj. aldehyd octowy, aldehyd propionowy, aldehyd izobutyłowy, aldehyd n-butyłowy, glioksal, furfural [9].

Formaldehyd powoduje poważne oparzenia skóry, uszkodzenie oczu i działa drażniąco na oczy. Działa uczulająco na drogi oddechowe i może powodować podrażnienie dróg oddechowych [17].

1.2.5. Modyfikowane żywice fenolowo-formaldehydowe

Niemodyfikowane żywice fenolowo-formaldehydowe posiadają w swojej strukturze fenolowe grupy hydroksylowe, przyłączone bezpośrednio do aromatycznego pierścienia oraz grupy hydrokymetylenowe pochodzące od przyłączonego formaldehydu. Pierścień benzenowy w strukturze cząsteczkowej żywicy jest połączony z kolejnym pierścieniem benzenowym tylko grupą metylenową. Taka budowa powoduje, że gęstość pierścieni aromatycznych jest duża. Powoduje to ciasne upakowanie cząsteczek i duże przeszkody steryczne związane z małym stopniem swobody rotacji cząsteczek. Wpływa to na dużą sztywność i kruchość, a co za tym idzie małą wytrzymałość niemodyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych. Rozkład termiczny żywicy niemodyfikowanej następuje, gdy temperatura przekracza 250°C, a to z kolei wpływa na jej odporność cieplną i odporność na utlenianie. Wiele badań nad żywicami fenolowo-formaldehydowymi, dotyczy funkcjonalnej modyfikacji ich struktury chemicznej, prowadzącej do wzrostu: wytrzymałości, odporności na ciepło, odporności na starzenie, odporności na płomień oraz odporności na zużycie. Aby sprostać rosnącym wymaganiom klientów i zapotrzebowaniem na coraz lepsze materiały przeprowadzono wiele badań nad modyfikacją żywic fenolowych [11].

Sposoby modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych można podzielić na dwa typy: modyfikację fizyczną i chemiczną. Modyfikacja fizyczna polega na mieszaniu żywic syntetycznych z różnymi modyfikatorami (dodatkami), w celu uzyskania zmodyfikowanego materiału polimerowego często o charakterze kompozytu. Przy zastosowaniu modyfikacji fizycznej, mogą powstawać układy jednorodne i niejednorodne. Przykładem układów niejednorodnych mogą być np. żywice fenolowe z nanomateriałami, które są podatne na separację faz z powodu nierównomiernej dyspersji. Czasami dzieje się tak, że modyfikacja fizyczna ma niewielki wpływ na

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

strukturę molekularną żywicy fenolowej, a właściwości fizykochemiczne mogą ulec pogorszeniu z powodu dodawania modyfikatorów [11].

Modyfikacja chemiczna w porównaniu z fizyczną, daje możliwość lepszej kontroli nad uzyskaniem pożądanych właściwości fizycznych polimeru. Dlatego modyfikacja chemiczna jest często preferowana w dążeniu do otrzymywania funkcjonalnych żywic fenolowych o konkretnym przeznaczeniu i właściwościach [11].

Po latach nieustannych wysiłków naukowcy opracowali wiele różnych funkcjonalnie zmodyfikowanych żywic fenolowych, spełniających różne potrzeby aplikacyjne, dla różnych sektorów przemysłu [11].

Poniżej przedstawiono kilka sposobów modyfikacji chemicznej żywic fenolowych uzyskanych przez częściowe lub całkowite zastąpienie fenolu alkilofenolami lub innymi związkami fenolowymi, częściowe zastąpienie formaldehydu innymi aldehydami, a także przez następczą reakcję eteryfikacji żywicy fenolowo-formaldehdowej alkoholami jedno- lub wielowodorotlenowymi lub estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi.

Dążąc do zmiany właściwości aplikacyjnych i użytkowych żywic fenolowo-formaldehdowych, można na etapie syntezy zamiast fenolu wykorzystać różne jego pochodne np. alkilofenole lub zastąpić formaldehyd innym aldehydem [11].

Do powszechnie stosowanych w syntezie żywic fenolowych alkilofenoli należą: oktylofenol, nonylofenol, dodecylofenol, pentadecylofenol, tert-butylofenol i 3-pentadecylofenol (kardanol). Alkilofenole pozwalają nie tylko uniknąć wykorzystania szkodliwego dla organizmu człowieka fenolu, ale także pozwalają poprawić właściwości żywicy fenolowej takie jak np. rozpuszczalność i kompatybilność (przed usiecianiem) lub elastyczność czy udurość (po utwardzeniu). Często stosowanym zastępnikiem fenolu w procesie przygotowywania modyfikowanej żywicy fenolowej jest też bisfenol A. Taka żywica ma doskonałą odporność na ciepło [11].

Istnieją również żywice oparte na alkilofenolach pochodzenia roślinnego, takich jak np. tanina lub kardanol. Ze względu na swoje właściwości takie jak: biodegradowalność, pochodzenie ze źródeł odnawialnych i przyjazność dla środowiska, są one chętnie wykorzystane w badaniach nad modyfikacją żywic fenolowych. Tanina o specjalnej strukturze molekularnej może zastąpić fenol i reagować z formaldehydem, tworząc brązową, przezroczystą żywicę, przypominającą żywicę kalafoniową [11].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Fenol może być także częściowo zastąpiony ligniną. W porównaniu z fenolem, lignina ma złożoną strukturę molekularną i dużą przeszkodę steryczną, dlatego też proces modyfikacji żywic fenolowych przez zastąpienie fenolu ligniną ma duże ograniczenia i udaje się go zastąpić nie więcej niż w 30-50 %wag. Żywice fenolowe modyfikowane ligniną najczęściej stosuje się do otrzymywania klejów. Jednakże reaktywność formaldehydu z ligniną nie jest tak dobra jak w przypadku fenolu [11]. Literatura opisuje dwie metody syntezy żywic na bazie ligniny: metoda bez oczyszczenia ligniny oraz metoda, w której wykorzystuje się ligninę oczyszczoną. Oczyszczenie ligniny jest konieczne do celu poprawy jej reaktywności. Niezależnie od stosowanej metody (z oczyszczoną ligniną bądź z użyciem ligniny bez oczyszczania), zastąpienie fenolu ligniną poprawia skuteczność klejenia i właściwości żywic stosowanych, jako kleje [19].

W przypadku innej modyfikacji, fenol zastąpiono całkowicie pirogalolem, otrzymując w reakcji z formaldehydem w obecności katalizatora alkalicznego, żywicę pirogalolowo-formaldehydową typu rezolowego. Otrzymaną w ten sposób żywicę zastosowano jako adsorbent do odzyskiwania jonów rodu (III) z roztworów zawierających chlorki. Metody spektroskopowe wykazały, że żywica pirogalowo-formaldehydowa nadaje się z powodzeniem do odzyskiwania rodu(III) w sposób wydajny i prosty, przy niskich kosztach [20].

Innym sposobem modyfikacji chemicznej było zastosowanie jako reagenta α -pinenu i otrzymanie żywicy fenolowo-terpenowej. Sposób otrzymywania takiej żywicy polegał na syntezowaniu żywicy terpenowo-fenolowo-aldehydowej przy stosunku molowym 1,00:0,60:0,48. Reakcja była prowadzona w temperaturze 80~90°C w obecności kwasu trichlorooctowego (TCA) o stężeniu 3-5 % przez 2 godz. Reakcję prowadzono dwuetapowo, najpierw reakcji poddano fenol i α -pinen. Powstały prepolimer α -pinenu z fenolem, przereagowano następnie z formaldehydem. Formaldehyd przyłączył się do nieprzereagowanych pozycji orto i para fenolu, w wyniku czego powstały grupy hydroksymetylowe, zdolne do kondensacji. W ten sposób powstała żywica fenolowo-terpenowa, charakteryzująca się doskonałą rozpuszczalnością w olejach, która jest szeroko stosowana w klejach topliwych, klejach wrażliwych na nacisk, farbách i przemyśle kablowym [21].

Drugim reagentem w syntezie żywic fenolowych jest formaldehyd, który można zastąpić (częściowo lub całkowicie) innym aldehydem np. glioksalem, akroleiną,

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

aldehydem glutarowym, czy furfurałem, które reagują z fenolem w celu otrzymania żywicy fenolowej o zmodyfikowanych właściwościach. Zastąpienie formaldehydu innymi aldehydami pozwala uzyskać znaczną poprawę ciągliwości przygotowanych żywic fenolowych [11].

Żywicę fenolowo-formaldehydową modyfikowaną furfurałem wykorzystuje się m. in. do produkcji płyt OSB (Oriented Strandboard). Takie żywice fenolowo-formaldehydowo-furfuralowe otrzymuje się poprzez zastąpienie formaldehydu furfurałem w ilości 12,5 mol%. Otrzymana żywica zawiera 42-50 %wag. substancji nietlotnych. Badania wykazały, że modyfikacja furfurałem na tym poziomie jest metodą technicznie wykonalną, a zmodyfikowana żywica ma masę cząsteczkową porównywalną do masy cząsteczkowej żywicy fenolowo-formaldehydowej otrzymywanej w takich samych warunkach. W przypadku klejów do drewna, żywice fenolowo-formaldehydowe są zwykle syntetyzowane przy stosunku molowym formaldehyd : fenol pomiędzy 1,9 a 2,5, przy zawartości wodorotlenku sodu od 1,5 do 0,8 mola/1 mol fenolu, a poziom substancji stałych w żywicy wynosi od 40 do 60%wag. Lepkość płynnych żywic klejących do drewna musi mieścić się w określonym wąskim zakresie 210-227 mPa·s. Żywice fenolowo-formaldehydowe modyfikowane furfurałem były porównywalne z właściwościami fizykochemicznymi z typową, komercyjną żywicą fenolowo-furfuralową, do klejenia laboratoryjnych płyt OSB (Oriented Strandboard) wykonanych z drewna sosny [22].

Furfural lub alkohol furfurylowy znajduje także zastosowanie w produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych typu nowolakowego wykorzystywanych jako masy formierskie [22]. Głównym powodem stosowania furfuralu lub alkoholu furfurylowego w masach formierskich jest podwyższenie temperatury rozkładu termicznego żywicy [11].

1.2.5.1. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehydowych w reakcji eteryfikacji i estryfikacji

Żywice fenolowo-formaldehydowe typu rezolowego są substancjami polarnymi o charakterze hydrofilowym, ze względu na wbudowane w cząsteczkę żywicy grupy hydroksymetylenowe. Żywice takie są nierozpuszczalne w węglowodorach i olejach,

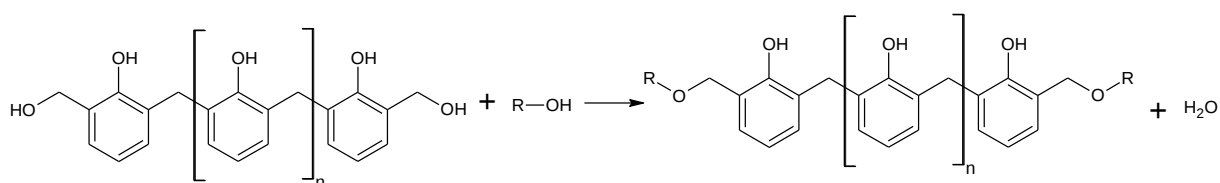
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

co często stanowi przeszkodę w ich wykorzystaniu np. w przemyśle lakierniczym. Wadą rezolowych żywic fenolowo-formaldehydowych jest także posiadanie niekorzystnych cech użytkowych po usieciowaniu. Takie żywice po usieciowaniu stają się twarde i kruche i mają małą udarność, co także ogranicza ich zastosowanie.

Wady te można wyeliminować w procesie modyfikacji chemicznej, przebiegającej z wykorzystaniem reaktywnych grup hydroksymetylowych żywicy [23-26]. Od szeregu lat znane są sposoby zmniejszenia polarności żywic fenolowo-formaldehydowych, m.in. poprzez zablokowanie grup hydroksylowych w procesach eteryfikacji albo estryfikacji. Do eteryfikacji można wykorzystać: alkohole jednowodorotlenowe, wielowodorotlenowe i polieterole [10,27]. Natomiast do estryfikacji można wykorzystać kwasy tłuszczowe [28]. Wykorzystanie części grup hydroksymetylenowych żywicy w reakcji eteryfikacji lub estryfikacji, zmniejsza stopień usieciowania żywicy, a wprowadzenie do struktury długich łańcuchów węglowodorowych w postaci reszt kwasów tłuszczowych lub alifatycznych podstawników pochodzących od alifatycznych wyższych alkoholi, zwiększa elastyczność żywicy po usieciowaniu. Powoduje to zmniejszenie kruchości i poprawę udarności otrzymywanych materiałów.

1.2.5.2. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehydowych w reakcji eteryfikacji

Rezolowe żywice fenolowo-formaldehydowe posiadają w swej budowie grupy hydroksymetylowe, które można wykorzystać w reakcji z alkoholami. Na rysunku 11 przedstawiono uproszczony schemat reakcji eteryfikacji żywicy rezolowej alkoholem jednowodorotlenowym.



Rys.11 Schemat reakcji eteryfikacji żywicy rezolowej alkoholem jednowodorotlenowym.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Taki proces pozwala na zmianę charakterystyki rozpuszczalnościowej żywicy, na skutek zmiany polarności cząsteczek i wpływa na poszerzenie wachlarza zastosowań takich żywic i uzyskanie lepszych cech użytkowych. W wyniku eteryfikacji uzyskuje się żywice o większej stabilności, charakteryzujące się lepszą kompatybilnością z innymi substancjami (rozpuszczalnikami, dodatkami), lepszą adhezją do różnych materiałów i większą elastycznością.

Reakcję eteryfikacji żywic rezolowych prowadzi się często z użyciem wyższych alkoholi jednowodorotlenowych: n-butanolu lub n-oktanolu. Rzadziej wykorzystywane są alkohole aromatyczne, np. alkohol terftalowy lub związki wielowodorotlenowe, np. 1,6-heksanodiol, glikol etylenowy lub polieterole [10,29,30].

Na rynku handlowym można znaleźć rezolowe żywice eteryfikowane produkowane np. przez firmę Lerg S.A w Pustkowie. Żywica krezolowo-formaldehadowa eteryfikowana butanolem pod nazwą Żywica KR-12 jest stosowana do wyrobów lakierowych, podobnie jak żywica krezolowo-formaldehadowa modyfikowana butanolem i olejem tungowym pod nazwą Kreodur 105 stosowana do produkcji lakierów piecowych do powlekania blach [16].

Literatura patentowa podaje kilka przykładów na przeprowadzenie reakcji eteryfikacji dla żywic fenolowo-formaldehadowych.

Japoński patent opisuje eteryfikację żywicy rezolowej otrzymanej w reakcji dwu, trzy lub czterofunkcyjnego fenolu z formaldehydem w obecności wodorotlenku sodowego. Reakcja eteryfikacji prowadzona jest z udziałem alkoholi jednowodorotlenowych zawierających od 1 do 8 atomów węgla i katalizatorów kwasowych: kwas fosforowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas naftalenodisulfonowy, kwas dodecylobenzenosulfonowy, kwas lub soli amoniowych tych kwasów [31].

W innym japońskim patencie, w którym opisano sposób otrzymywania środka sieciującego dla kompozycji żywicy światłoczułej, która wymaga prowadzenia utwardzenia w niskiej temperaturze. Eteryfikowaną żywicę rezolową otrzymuje się z alkilofenoli i paraformaldehydu w obecności wodorotlenku sodowego jako katalizatora, a eteryfikację prowadzi się z udziałem różnych alkoholi: (metanol, etanol, butanol, heksanol, heptanol, oktanol, nonanol, dekanol) przy zastosowaniu jako katalizatora kwasu siarkowego [32].

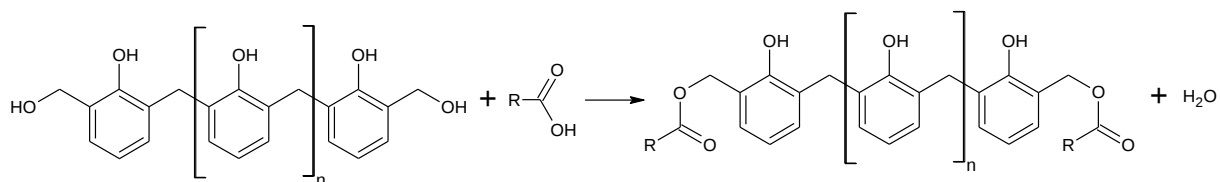
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W kolejnym japońskim patencie opisano sposób otrzymywania wodnej emulsji żywicy fenolowo-formaldehdowej typu rezolowego o dobrej zdolności do emulgowania i stabilności podczas przechowywania przez długi okres. Zdolność do emulgowania i stabilność emulsji osiągnięto dzięki przereagowaniu 50 % grup hydroksymetylenowych żywicy z alkoholami zawierającymi od 1 do 5 atomów węgla w cząsteczce [33].

Eteryfikowana żywica fenolowo-formaldehdowa została także opisana w amerykańskim patencie. W pierwszej kolejności otrzymano orto-rezolową żywicę fenolowo-formaldehdową. Podczas prowadzenia reakcji kondensacji, otrzymywania orto-rezolu, stosowano jako katalizator tlenek cyny z kwasem octowym, przy pH 4-7. Otrzymany orto-rezol poddano reakcji eteryfikacji alkoholem jednowodorotlenowym np. metanolem, etanolem, propanolem i n-butanolem. Reakcję eteryfikacji katalizowano w obecności tego samego katalizatora, w którym biegła reakcja kondensacji. Eteryfikowana żywica była następnie utwardzona pod wpływem temperatury lub katalizatora kwasowego (wykorzystano kwasy: sulfonowy, fosforowy, szczawiowy, octowy, adypinowy, bursztynowy, mlekowy, benzoesowy lub ich mieszaniny) [34].

1.2.5.3. Modyfikacja żywic fenolowo-formaldehdowych w reakcji estryfikacji

Rezolowe żywice fenolowo-formaldehdowe posiadają w swej budowie grupy hydroksymetylenowe, które można wykorzystać w reakcji z kwasami tłuszczowymi. Na rysunku 12 przedstawiono uproszczony schemat reakcji estryfikacji żywicy rezolowej kwasem karboksylowym.



Rys.12 Schemat reakcji estryfikacji żywicy rezolowej kwasem karboksylowym.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Już od lat 30-tych XX wieku, znane są żywice fenolowo-formaldehadowe modyfikowane nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Obecność reszt kwasów tłuszczowych w strukturze żywicy zwiększa ich hydrofobowość i zwiększa elastyczność po usieciowaniu, czyniąc te materiały odpowiednimi do zastosowania w charakterze powłok ochronnych. Żywice takie, po naniesieniu na podłoże, dzięki obecności wiązań podwójnych w resztach kwasów tłuszczowych, mogą reagować z tlenem atmosferycznym, co prowadzi do utlenienia i chemicznego sieciowania żywicy, która tworzy twardą i błyszczącą powłokę. Obecnie, takie żywice cieszą się znowu większym zainteresowaniem, ze względu na zawartość kwasów tłuszczowych, które są naturalnymi związkami chemicznymi pochodzącymi z surowców odtwarzalnych [35].

Modyfikacje żywicy fenolowo-formaldehadowych kwasami tłuszczowymi można prowadzić wykorzystując wolne kwasy tłuszczowe lub stapiając żywice z olejami. Obydwa sposoby wymagają użycia wysokich temperatur i/lub stosowania katalizatorów. Poniżej przytoczono kilka przykładów opisujących metodę estryfikacji żywicy rezolowych.

Do estryfikacji żywicy wykorzystać można kwasy tłuszczowe lub ich pochodne. W amerykańskim patencie przedstawiono proces otrzymywania estryfikowanych żywicy fenolowo-formaldehadowych z wykorzystaniem kwasu laurynowego. Najpierw otrzymano żywicę fenolowo-formaldehdową w obecności kwasu szczawiowego. Następnie do otrzymanej niemodyfikowanej żywicy dodano bezwodnik propionowy i kwas laurynowy. Reakcję estryfikacji prowadzono w temperaturze do 300°C do uzyskania produktu o liczbie kwasowej nie przekraczającej 20 mgKOH/g. Uzyskany w ten sposób produkt estryfikowany, rozpuszczał się w olejach i był odporny na działanie zasad. Tego typu żywice estryfikowane mają zastosowanie w przemyśle lakierniczym [36].

W innym amerykańskim patencie opisano sposób otrzymywania żywicy estryfikowanej, oparty na modyfikacji żywicy nowolakowej otrzymanej z fenolu i formaldehydu w obecności kwasu szczawiowego, za pomocą kwasów tłuszczowych oleju sojowego. Produkt żywiczny, otrzymany w wyniku kondensacji fenolu i formaldehydu, poddano estryfikacji z udziałem mieszanych kwasów tłuszczowych pochodzących z oleju sojowego oraz żywicy drzewnej, w obecności 2 g fosforynu trifenyli i ksylenu. Układ reakcyjny ogrzewano w temp. 232-235°C przez 5 godz.,

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

a następnie podwyższono temp. do 270°C przez 45 min, aby do końca przeprowadzić reakcję estryfikacji. Woda z estryfikacji była usuwana azeotropowo. Po zakończeniu estryfikacji sporządzono 60 % r-r otrzymanej estryfikowanej żywicy w etanolu i dodano 0,1 % wag. kobaltu w postaci naftanianu. Z przygotowanego roztworu zrobiono powłokę, która szybko wysychała w temperaturze pokojowej i była twarda [37].

Kolejny patent opisuje żywicę fenolowo-formaldehydową (wolną od grup metylolowych) estryfikowaną wyższymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi pochodzącymi z olejów lnianego i sojowego, otrzymaną w celu uzyskania bezbarwnej utwardzalnej powłoki ochronnej. Reakcję kondensacji fenolu z formaldehydem prowadzono w obecności katalizatora kwasowego jak: kwas octowy, kwas solny lub kwas siarkowy. Tak otrzymana żywica była nierozpuszczalna w olejach schnących lub półschnących (olej sojowy, olej lniany, olej tungowy, olej perilla i olej oiticica). Reakcja estryfikacji otrzymanej żywicy była prowadzona bez katalizatora w temp. powyżej 200°C lub w obecności katalizatora w temperaturze od 50 do 250°C. Preferowany katalizator do estryfikacji to stearynian cynku lub kwas borowy. Produkt o liczbie kwasowej wynoszącej 6,3 mgKOH/g i liczbie hydroksylowej wynoszącej 15 mgKOH/g, rozpuszczono w ksylenie i po naniesieniu na podłoże suszono w suszarce w temp. 130°C, otrzymując twardą bezbarwną powłokę w ciągu 10 min.. Powłoka w temp. pokojowej wysychała w ciągu 30 min. [38].

Z kolei w innym japońskim patencie opisano sposób otrzymywania żywicy fenolowej modyfikowanej nienasyconymi kwasami karboksylowymi (kwasem krotonowym lub maleinowym). Do żywicy nowolakowej wyprodukowanej przez Sumitomo Bakelite Co (PR-53194) o temp. mięknienia 93°C dodano kwasu krotonowego (lub kwasu maleinowego) i kwasu p-toluenosulfonowego i prowadzono reakcję estryfikacji przez 6 godz. w temp. 170°C. Za pomocą analizy ¹H NMR potwierdzono, że otrzymany związek polimerowy zawierał w swej strukturze nienasycone podwójne wiązania. Otrzymana estryfikowana żywica, była przeznaczona do wzmacniania kompozycji gumowej [39].

Inny sposób otrzymania żywicy fenolowo-formaldehdowej modyfikowanej przez estryfikację grup fenolowych, został opisany przez naukowców z Chin. W tym przypadku w pierwszej kolejności fenol poddawano reakcji estryfikacji, a następnie do otrzymanych estrów dodawano formaldehyd i prowadzono reakcję kondensacji. Do

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

estryfikacji fenolu wykorzystywano kwasy nieorganiczne (kwas borowy, kwas fosforowy lub kwas molibdenowy), dzięki czemu otrzymywane żywice po usieciowaniu charakteryzowały się doskonałą odpornością termiczną, zmniejszoną palnością i odpornością na ablację. Otrzymana w taki sposób estryfikowana żywica może być stosowana w przemyśle lotniczym, kosmicznym i wojskowym [11,40].

Typowe modyfikacje klasycznych żywic fenolowo-formaldehydowych za pomocą kwasów tłuszczowych prowadzi się, przez stapianie żywicy z olejami w temperaturze powyżej 200°C, lub wykorzystuje się do estryfikacji wolne kwasy tłuszczowe, co również wymaga stosowania wysokich temperatur i odpowiednich katalizatorów. Gdy estryfikację prowadzi się bezpośrednio kwasem tłuszczowym, konieczne jest zastosowanie względnie wysokich temperatur reakcji, nawet w procesach przebiegających w obecności katalizatora. Reakcja estryfikacji może być prowadzona w obecności kwasowych katalizatorów. Powszechnie stosowane są kwasowe katalizatory homogeniczne tj. kwas siarkowy, kwas solny i kwas p-toluenosulfonowy, posiadają żrące i korodujące właściwości dla instalacji chemicznych, a ich stosowanie jest poważnym problemem dla środowiska, ponieważ nie nadają się do recyklingu, co prowadzi do powstania odpadów i zanieczyszczeń [41]. Znane są także sposoby estryfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych w obecności mniej uciążliwych katalizatorów takich jak estry kwasu fosforowego (alifatyczne lub aromatyczne), stearynian cynku, czy bezwodnik kwasu borowego. Użycie tych katalizatorów nadal jednak wymaga stosowania wysokich temperatur reakcji, powyżej 150°C. Innymi katalizatorami, które mogą być stosowane w reakcji estryfikacji są kwasowe katalizatory heterogeniczne, takie jak Dowex50WX2 i Dowex50WX4, Amberlyst15 i Nafio. Zaletą tych katalizatorów jest łatwość separacji, zdolność do recyklingu oraz mniejsze problemy z utylizacją i korozją [42]. Katalizatory te wykazują dużą skuteczność w procesach estryfikacji, jednak one również wymagają stosowania wysokich temperatur reakcji, a ich stabilność w temperaturze powyżej 150°C nie zawsze jest zadawalająca.

Przeprowadzenie reakcji estryfikacji w niższych temperaturach jest możliwe z wykorzystaniem katalizatorów enzymatycznych, które są ekologiczne i przyjazne dla środowiska i stanowią doskonałą alternatywę przy wdrażaniu zrównoważonych metod syntezy we współczesnych technologiach [43]. Jednym z takich enzymatycznych katalizatorów stosowanych w przemyśle jest Novozym 435, czyli immobilizowana

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

lipaza z *Candida antarctica* B. Znajduje on zastosowanie m. in. do produkcji detergentów, biosurfaktantów, farmaceutyków, kosmetyków, a także w produkcji biodiesla [43].

Novozym 435 z powodzeniem stosowano do estryfikacji kwasów tłuszczowych. Został on m. in. wykorzystany do estryfikacji oleju zawierającego w swoim składzie 88,8 %wag. kwasu rycynowego. Estryfikację prowadzono alkoholem furfurylowym w temperaturze 60°C, przez 5 godzin i przy udziale 10 %wag. immobilizowanej lipazy Novozym 435. Najlepszą wydajność reakcji estryfikacji 100 % uzyskano przy stosunku molowym alkoholu furfurylowego do oleju rycynowego, 3:1 [44].

Innym przykładem reakcji estryfikacji w której wykorzystano Novozym 435, może być estryfikacja kwasu palmitynowego cytronelolem. Reakcja prowadzona była w n-heksanie, temperaturze 30°C, przy równomolowym stosunku kwasu palmitynowego do alkoholu. Przy zastosowaniu wyższego stężenia alkoholu cytronelowego nastąpiła inhibicja enzymu [45].

W procesie enzymatycznym otrzymano także dwa inne estry kwasów tłuszczowych: stearynian butylu i stearynian etylu. Reakcja estryfikacji była prowadzona w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Do reakcji użyto 1 %wag. Novozymu 435, w przeliczeniu na wsad surowców. Stosunki molowe substratów wynosiły 1:2 dla stearynianu butylu i 1:5 dla stearynianu etylu. Enzymatyczny biokatalizator był używany trzykrotnie, a nawet pięciokrotnie z zadowalającym rezultatem [46].

Alternatywą dla prowadzenia reakcji w wysokich temperaturach jest także realizacja procesu z wykorzystaniem bardziej reaktywnych pochodnych kwasów karboksylowych np. w postaci chlorków. J. Grinins i jego współpracownicy, modyfikowali rezolową żywicę fenolowo-formaldehydową w reakcji estryfikacji z użyciem chlorków kwasów tłuszczowych. Reakcję z chlorkami kwasowymi: chlorkiem dekanoilu, chlorkiem lauroilu, chlorkiem mirystoilu, chlorkiem palmitoilu albo chlorkiem stearoilu (C_{10} - C_{18}) prowadzono w etanolu, w celu uzyskania jednorodnego układu reakcyjnego. Estryfikacja była prowadzona w temperaturze 50-60°C przez 2-3 godzin. Stopień estryfikacji uzyskano na poziomie 2-26 %. Celem prowadzonych badań było otrzymanie rezolowej żywicy fenolowej o właściwościach pozwalających na zastosowanie jej jako hydrofobowej powłoki do ochrony powierzchni drewnianych przed zawilgoceniem. Modyfikacja grup

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

hydroksymetylenowych w żywicy rezolowej, chlorkami kwasów tłuszczowych znacznie poprawiła właściwości żywicy pod względem hydrofobowej powierzchni. Kąt zwilżania zwiększył się 2,5-krotnie i wynosił 80-125°. Masa żywicy niemodyfikowanej wynosiła 266 g/mol, a po zmodyfikowaniu wynosiła 884 g/mol. Właściwości starzenia się drewna brzoźowego pokrytego żywicą modyfikowaną zostały przeanalizowane przy użyciu sztucznego starzenia za pomocą promieniowania ultrafioletowego oraz kombinacji promieniowania UV i rozpylonej wody. Wyniki pokazały, że właściwości hydrofobowe drewna poddanego obróbce, miały charakter krótkotrwały i stopniowo zanikały podczas długotrwałego stosowania w warunkach zewnętrznych. Zastosowanie chlorków kwasowych pozwala przeprowadzić reakcję estryfikacji w łagodnych warunkach. Taki sposób modyfikacji ma jednak ograniczenia w skali przemysłowej, ze względu na lotność chlorków i ich działanie toksyczne, lakrymatoryjne itp. a także na ich wysoki koszt i małą dostępność [28].

1.3. Żyvice fenolowo-furfuralowe

Żyvice fenolowo-furfuralowe zaliczane są do większej grupy tzw. żywic furanowych. Żyvice furanowe, to syntetyczne żywice otrzymane na bazie alkoholu furfurylowego lub furfuralu, w wyniku polikondensacji furfuralu z fenolem (żyvice furfuralowo-fenolowe) lub ketonami (zwłaszcza acetonem), polikondensacji alkoholu furfurylowego lub też jego polikondensacji z formaldehydem, mocznikiem i in. związkami. Żyvice furanowe można uznać za interesującą alternatywę dla polimerów opartych na paliwach kopalnych, ze względu na użycie do ich syntezy furfuralu lub alkoholu furfurylowego pozyskiwanych z biomasy. Ich użycie jako alternatywy dla żywic fenolowo-formaldehydowych pozwala ograniczyć lub wyeliminować użycie formaldehydu i uniknąć zanieczyszczenia tym związkiem. Z tego powodu żywice furanowe można uznać za bardzo obiecujący, przyjazny dla środowiska, termoutwardzalny materiał.

Żyvice fenolowe oparte na furfuralu (żyvice fenolowo-furfuralowe) są znane od lat 20-tych XX wieku, kiedy to zostały opracowane i rozpoczęła się ich produkcja przemysłowa. Jednakże, ich popularność i udział w rynku żywic fenolowych, nie był

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

zbyt znaczący aż do końca XX wieku, kiedy to ze względów ekologicznych zaczęły przeżywać swój renesans.

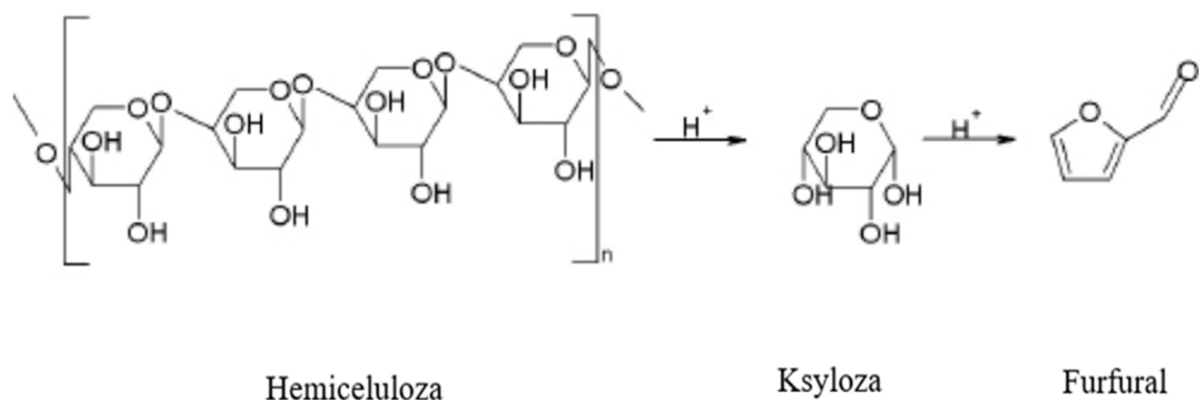
W 1821 lub 1832 r. Döbereiner, po raz pierwszy otrzymał furfural ze strumienia bocznego podczas syntezy kwasu mrówkowego, natomiast w 1835 Emmett pozyskał furfural z surowców roślinnych. W 1840 r. Stenhouse odkrył możliwość wykorzystania furfuralu do wytwarzania żywic furanowych, natomiast ich produkcja rozpoczęła się dopiero w 1923 r, rok po uruchomieniu w skali przemysłowej produkcji furfuralu [47].

Na światowych rynkach przemysłu chemicznego dąży się do wykorzystania zasobów odnawialnych do produkcji nowych materiałów polimerowych. Żywice alkilofenolowo-furfuralowe mogą stać się w przyszłości alternatywą dla żywic fenolowo-formaldehydowych, ponieważ toksyczny formaldehyd może zostać zastąpiony (częściowo lub całkowicie) przez korzystniejszy dla środowiska i zdrowia furfural, który dodatkowo jest surowcem odtwarzalnym, otrzymywanych z odpadów rolnych. Ochrona zdrowia oraz środowiska i racjonalne wykorzystanie surowców odnawialnych w trosce o środowisko, skłoni w przyszłości producentów żywic do całkowitej zamiany formaldehydu na inny aldehyd, bardziej przyjazny dla otoczenia i człowieka [48].

1.3.1. Otrzymanie furfuralu

Furfural otrzymywany jest z hemicelulozy wywodzącej się głównie z surowej biomasy. Z odpadów rolnych i leśnych (kolby i łodygi kukurydzy, łuski ryżu, łuski owsa i wytloki trzciny cukrowej), można pozyskać furfural poprzez hydrolizę hemicelulozy do ksyloz, a następnie do pentoz, wg schematu pokazanego na rysunku 13 [47,49].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

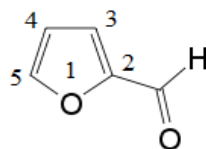


Rys. 13 Schemat reakcji prowadzącej do otrzymania furfuralu z hemicelulozy [47, 49].

1.3.2. Właściwości chemiczne i fizyczne furfuralu

Furfural jest to bezbarwna, oleista ciecz, o charakterystycznym migdałowym zapachu. Pod wpływem światła słonecznego i tlenu z powietrza, następuje jego autooksydacja, ze zmianą barwy na czerwono-brązową [50-53].

Furfural jest heteroaromatycznym aldehydem o wzorze pokazanym na rysunku 14. Ze względu na obecną grupę aldehydową jest związkiem bardzo reaktywnym. W pięcioczłonowym pierścieniu występują podwójne wiązania przy 2 i 3 oraz 4 i 5 atomie węgla, które łatwo ulegają polimeryzacji. Furfural może również ulegać reakcji „dienowej” z przegrupowaniem i utworzeniem podwójnego wiązania w pozycji 3-4 [12].



Rys.14 Cząsteczka furfuralu [12].

1.3.3. Produkcja i zastosowanie furfuralu

Furfural jest towarem przemysłowym od prawie stu lat, a obecnie jego roczna światowa produkcja wynosi około 300 000 ton, przy czym małe i duże fabryki na całym świecie wykorzystują odpady rolnicze i leśne związane z roślinnością, które zawierają pentozany zawarte w trzcinie cukrowej, łuskach owsa i ryżu, kolbach kukurydzy, łupinach oliwek, a także m.in. nasionach bawełny. W przeciwieństwie do zasobów kopalnych, które są nierównomiernie rozmieszczone na naszej planecie, furfural jest potencjalnie dostępny wszędzie, a dodatkową zaletą jest to, że jego produkcja wymaga stosunkowo prostego procesu przemysłowego. Około 70 % furfuralu jest przekształcane w alkohol furfurylowy, reszta znajduje zastosowanie w ekstrakcji związków aromatycznych z olejów smarowych, do oczyszczania węglowodorów C₄ i C₅, jako rozpuszczalnik i środek zwilżający oraz jako surowiec do produkcji innych pochodnych furanu [54]. Wykorzystywany jest również jako reagent do prowadzenia reakcji chemicznych. Jest także składnikiem żywic używanych do wytwarzania polimerobetonów odpornych na działanie kwasów, ługów i soli. Jego pochodne mają zastosowanie jako alternatywne biopaliwa i komponenty biopaliwowe [51,55].

Głównym liderem światowym w produkcji (80 %) i konsumpcji (72 %) furfuralu są Chiny (dane z 2010 roku), które mają ogromną przewagę w produkcji furfuralu na całym świecie [51].

Drugim na świecie ważnym producentem furfuralu, z roczną wydajnością tego produktu wynoszącą 250 tys. t. jest Central Romana Corporation na Dominikanie. Chiny i Dominikana ze względu na swoje konkurencyjne ceny, pełnią na skalę światową, istotną rolę w imporcie produktów chemicznych [53].

Produkcja furfuralu w USA nie jest tak ogromna jak w Chinach. Niskie ceny furfuralu z Chin, sprawiły zamknięcie w latach 1995 i 2003 kilku firm w USA produkujących furfural. Jedynym kluczowym producentem produkującym furfural do roku 2004 była firma w USA (Quaker Oats – Pepsico). Obecnie działa kilka firm w USA produkujących furfural, do których zaliczyć możemy: Vigon International (Pensylwania), Catalynt Solutions, Inc (Waszyngton), Wego Chemical Group Inc (Nowy Jork). Niestety nie udało się odnaleźć informacji przedstawiających dane liczbowe, dotyczące rocznej produkcji furfuralu w USA [56-58].

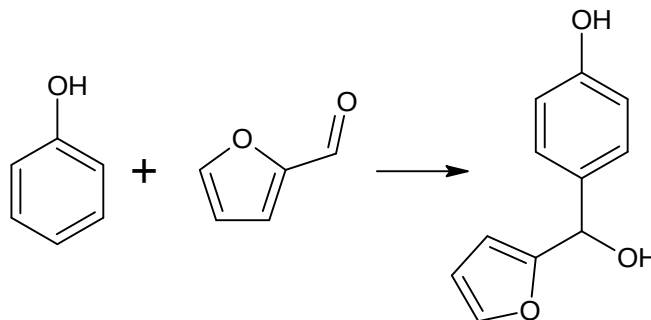
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W Europie produkuje się znacznie mniej furfuralu niż Chinach. Na rynku europejskim produkcja furfuralu pozostaje na stałym poziomie ok. 40 tys. t/r od 1996 r. Do największej z firm w Europie zaliczyć należy International Furan Chemicals (IFC) w Holandii, która jest największą agencją marketingową, w dziedzinie furfuralu i alkoholu furfurylowego na całym świecie [59].

Do ważnych producentów furfuralu, o mniejszej skali produkcji, należy zaliczyć także Tajlandię 8,5 tys. t/r, Południową Afrykę 20 tys. t/r i Hiszpanię 6 tys. t/r [53]. Niestety, w Polsce nie produkuje się furfuralu.

1.3.4. Otrzymywanie żywic fenolowo-furfuralowych

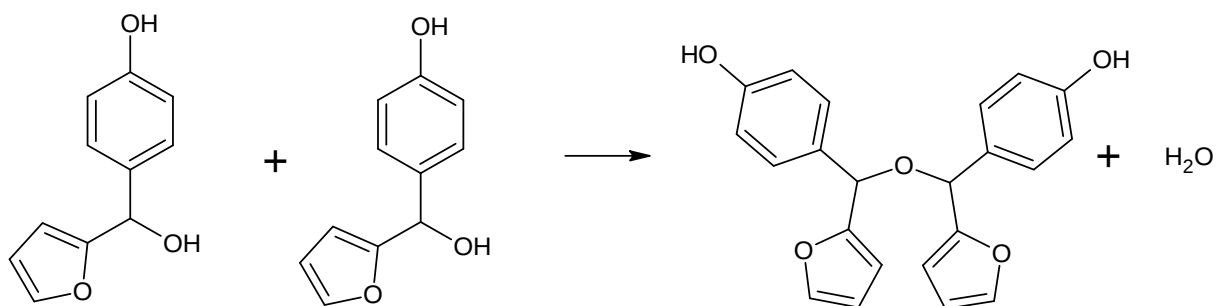
Podczas reakcji polikondensacji formaldehydu i furfuralu z fenolami powstają żywice termoplastyczne i termoreaktywne. Przebieg reakcji chemicznej fenolu z furfurałem jest identyczny, jak dla reakcji fenolu z formaldehydem. Fenol reaguje z furfurałem tworząc hydroksymetylofurfural fenolu, zawierający grupę hydroksylową, wg rysunku 15 [60].



Rys. 15 Schemat reakcji fenolu z furfurałem w otrzymywaniu hydroksymetylofurfuralu fenolu [60].

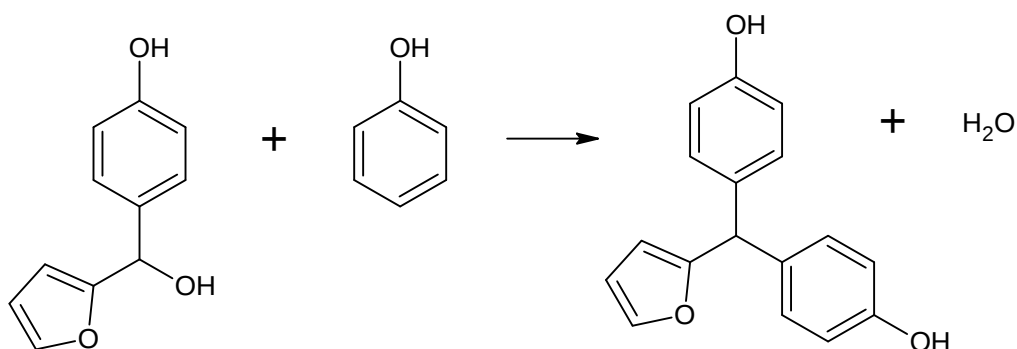
W temp. powyżej 100°C i przy odpowiednich katalizatorach 2 cząsteczki hydroksymetylofurfuralu fenolu reagują ze sobą (Rys.16), tworząc mostek eterowy, a produktem ubocznym tej reakcji jest woda [60].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys.16 Dwie cząsteczki hydroksymetylofurfuralu fenolu reagujące ze sobą z utworzeniem mostka eterowego [60].

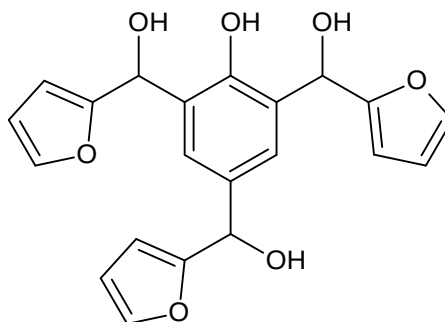
Również cząsteczka fenolu może reagować z hydroksymetylofurfurałem fenolu, co pokazano na rysunku 17 [60].



Rys.17 Reakcja fenolu z hydroksymetylofurfurałem fenolu z wydzielaniem wody [60].

Procesy te mogą być kontynuowane ze względu na obecność trzech reaktywnych atomów wodoru w fenolu. Fenol może tworzyć nie tylko monohydroksymetylofurfural fenolu, ale także dihydroksymetylofurfural fenolu i trihydroksymetylofurfural fenolu o wzorze pokazanym na rysunku 18 [60].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys.18 Cząsteczka trihydroksymetylofurfuralu fenolu [60].

Grupa hydroksylowa fenolu nie bierze udziału w żadnej z tych reakcji, jej jedyną funkcją jest aktywacja trzech atomów wodoru w pierścieniu benzenowym [60]. Pierścienie furanowe są połączone za pomocą mostków metylenowych i dimetylenoeterowych. Ponadto można zaobserwować rozgałęzienia i sekwencje poliskoniugowane. W warunkach stosowanych przy otrzymywaniu żywic fenolowo-furfuralowych nie obserwowano otwarcia pierścienia furanowego [61]. Do klasycznych żywic fenolowo-furfuralowych należą głównie żywice termoutwardzalne otrzymane na bazie fenolu i furfuralu w obecności katalizatorów zasadowych tj. (Na_2CO_3 , NaOH i K_2CO_3) w reakcji kondensacji prowadzonej w zakresie temp. 120–170°C. Sposoby otrzymywania tych żywic zostały zastrzeżone kilkoma patentami i opisane w literaturze publikacyjnej [62-65]. Autorzy patentów opisują również utwardzanie otrzymanych żywic, w wyniku, którego uzyskuje się nietopliwe i nierozpuszczalne materiały. Utwardzone w odpowiednich warunkach żywice fenolowo-furfuralowe znalazły zastosowanie, m.in. jako aerożele do pianek otwartokomórkowych [66].

W literaturze patentowej można znaleźć także opisy żywic otrzymanych z wykorzystaniem furfuralu i formaldehydu [67-69]. Otrzymana żywica fenolowo-furfuralowo-formaldehadowa o lepkości w zakresie 130-10 000 cP i barwie brązowej była zastosowana do produkcji sklejk [67,68]. Z kolei żywica fenolowo-formaldehadowo-furfuralowa o lepkości 1000-3000 cP miała zastosowanie do mas formierskich [69].

W innych badaniach opisujących syntezę żywic furfuralowych próbowano fenol zastąpić krezolem oraz acetonem. Prace te również zostały objęte ochroną patentową lub opublikowane [70-73].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W innych pracach opisano żywice furanowe otrzymane z alkoholu furfuralowego i paraformaldehydu w obecności NaOH, kwasów: adypinowego lub mlekowego i fosforanu dibutyli [74-76]. Tak uzyskane żywice furanowe, modyfikowano węglem szklстым [77].

W innych przypadkach do układów reakcyjnych fenol-formaldehyd i alkohol furfurylowy, który był zamiennie stosowany z furfurałem dodawano również mocznik lub ligninę [78,79]. W przeciwieństwie do żywic fenolowo-formaldehydowych, żywice fenolowo-furfuralowe bardzo dobrze mieszają się z alkoholami, tworząc lakiery, powłoki i impregnacje o lepszych właściwościach użytkowych i aplikacyjnych [68].

Przykładem takiego zastosowania jest wykorzystanie żywicy fenolowo-furfuralowej do otrzymania kompozytów napełnionych włóknami sizalowymi. Żywicę fenolowo-furfuralową otrzymano klasycznie w reakcji fenolu z furfurałem, katalizowanej węglanem potasu lub wodorotlenkiem potasu. Otrzymano cztery prepolimery. Pierwszy i drugi z fenolu i furfuralu w obecności odpowiednio K_2CO_3 i KOH (kondensacje prowadzono w temperaturze 130°C przez 3 godziny). Trzeci i czwarty prepolimer otrzymano w obecności KOH w temperaturze 70°C. W przypadku czwartego prepolimeru dodatkowo 20 %wag. furfuralu zastąpiono formaldehydem. Materiały kompozytowe uzyskano przez dodanie do mieszaniny prepolimerów, 10 %wag. rezorcyny i włókien sizalowych, wymieszanie wszystkiego mechanicznie w temp. 50°C przez 30 min., w celu nasączenia włókien sizalowych żywicami. Włókna te zostały wybrane głównie dlatego, że pochodziły z naturalnego materiału lignocelulozowego i wykazywały doskonałe właściwości mechaniczne. Analiza termiczna (DTG i DSC) i obserwacje mikroskopowe (SEM) wykazały doskonałą adhezję między żywicą, a włóknami sizalowymi [80].

Innym przykładem wykorzystania żywicy furanowej do otrzymania materiałów kompozytowych, było wykorzystanie jako napełniacza nanokrystalicznej celulozy. Żywicę furanową otrzymano na bazie fenolu z furfurałem w obecności wodnego roztworu K_2CO_3 . Taką żywicę zawierającą mikrokryształiczną celulozę stosowywano, jako materiał powłokowy na podłoża aluminiowe. Wyniki testów aplikacyjnych wykazały, że tak zmodyfikowana żywica posiada doskonałą adhezję międzyfazową do podłoża aluminiowego. Dodatek nanokrystalicznej celulozy zwiększył odporność mechaniczną powłok na trwałe uszkodzenia i nieoczekiwanie zmniejszył moduł sprężystości [81].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W innych pracach naukowych [82-83] badacze dokonali porównania niemodyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehydowej z żywicą fenolowo-formaldehydową modyfikowaną furfurałem. Reakcję polikondensacji fenolu z formaldehydem, lub formaldehydem i furfurałem prowadzono w obecności 50-proc. roztworu NaOH. Zastąpienie części formaldehydu furfurałem miało na celu poprawę parametrów procesu technologicznego oraz właściwości użytkowych otrzymanych materiałów. W przeprowadzonej analizie spektroskopowej metodą FTIR wykazano, że furfural jest aktywnym reagentem podczas reakcji polikondensacji [82]. Opracowano również prosty model kinetyczny i określono stałą szybkości reakcji chemicznej. Stwierdzono, że szybkość reakcji kondensacji dla żywicy fenolowo-formaldehydowej jest wyższa, niż dla fenolowo-furfuralowej [83]. Żywica modyfikowana furfurałem wykazała natomiast wyższą reaktywność w procesie utwardzania (84 s), niż żywica niemodyfikowana (117 s). Po wbudowaniu furfuralu do struktury żywicy, pojawiały się między- i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, które wpływały pozytywnie na właściwości otrzymanych materiałów [82].

W literaturze można znaleźć także inne porównanie żywic zawierających furfural z odpowiednikami nie zawierającymi tego surowca. W jednej z prac [84] porównano materiały otrzymane z klasycznej fenolowo-formaldehydowej żywicy nowolakowej, do której na etapie utwardzania dodawano lub nie, furfural i alkohol furfurylowy. Sporządzono dwie kompozycje. Pierwsza z nich niezawierająca furfuralu (65 % nowolaku, 32 % acetonu lub etanolu i 3 % środka sieciującego) i druga modyfikowana furfurałem (50 % nowolaku, 45 % furfuralu lub alkoholu furfuralowego i 5 % środka sieciującego), które następnie wykorzystano do otrzymania usieciowanych materiałów kompozytowych. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że zmodyfikowany furfurałem materiał zapewniał większą gęstość materiału przy mniejszej liczbie cykli impregnacji w porównaniu z niemodyfikowanym układem [84].

Na bazie furfuralu otrzymywano także żywice, w których fenol próbowano zastąpić bardziej ekologicznymi surowcami, pochodzącymi z odtwarzalnych źródeł. Interesujące są wyniki badań nad zastąpieniem fenolu kardanołem, surowcem bardziej przyjaznym dla otoczenia. Kardanol jest jasnożółtym olejem fenolowym, uzyskiwanym jako produkt uboczny z przetwarzania orzechów nerkowca. W literaturze opisano sposób otrzymywania żywicy nowolakowej na bazie kardanolu i furfuralu w obecności kwasu szczawiowego jako katalizatora, w temp. 120°C. Otrzymaną żywicę poddano

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

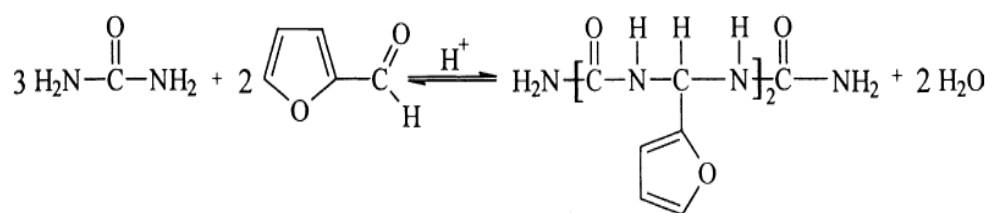
analizom FTIR, ^1H NMR, potwierdzając jej strukturę. Do otrzymanej żywicy dodano 15 % heksametylenotetraaminy i przeprowadzono proces utwardzania (160°C przez 90-150 min.). Utwardzona żywica kardanolowo-furfuralowa miała lepsze właściwości mechaniczne, lepszą odporność cieplną i odporność chemiczną w porównaniu z klasyczną żywicą fenolowo-formaldehydową [85,86].

W literaturze publikacyjnej znaleźć można również wyniki badań nad otrzymaniem żywic mocznikowo-formaldehydowo-furfuralowych. W tych pracach, badacze proponują częściowe zastąpienie formaldehydu furfurałem w żywicach mocznikowych. Z powodu występującej zawady przestrzennej w pierścieniu furanowym i różnic w reaktywności między formaldehydem i furfurałem, syntezę żywicy prowadzono dwuetapowo. Najpierw reakcji poddano mocznik z formaldehydem, a furfural dodano w drugim etapie z drugą porcją mocznika. Grupa aldehydowa furfuralu reagowała z grupą aminową mocznika lub z nieprzereagowanym metylołomocznikiem otrzymanym w pierwszym etapie. Widma masowe MALDI-TOF wykazały podobieństwo struktury żywicy mocznikowo-formaldehydowo-furfuralowej do żywicy mocznikowo-formaldehydowej. Obydwie żywice zawierały duże ilości oligomerów, w których występowały mostki metylenowe i dimetylenoeterowe. Stwierdzono także obecność wolnych grup hydroksymetylowych oraz nieprzereagowanego mocznika i wolnego formaldehydu w otrzymanej żywicy. Żywicę utwardzano w temp. 100°C w obecności NH_4Cl lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Zawartość wolnego formaldehydu w utwardzonych produktach zmniejszała się wraz ze wzrostem stosunku molowego furfuralu do formaldehydu, a czas utwardzania wydłużył się wraz ze wzrostem tego stosunku. Główną wadą żywic mocznikowo-formaldehydowo-furfuralowych był wydłużony czas utwardzania, który można skrócić, dodając więcej środków utwardzających, takich jak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ [87].

Kolejni badacze próbowali otrzymać żywice mocznikowo-furfuralowe bez udziału formaldehydu. Reakcję mocznika z furfurałem prowadzono na dwa sposoby: w fazie wodnej i w układzie heterogenicznym. Prowadzenie reakcji w fazie wodnej polegało na wprowadzeniu do układu reakcyjnego mocznika, który został rozpuszczony w wodzie. Następnie dodano furfural i katalizator HCl . Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 72 godziny. Po 8-20 minutach zaczęła wytrącać się biała substancja. Produkt został przemity kilkakrotnie wodą, a następnie filtrowany metodą próżniową i wysuszony próżniowo. Wydajność reakcji była na

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

poziomie 50-65 %. Drugi sposób prowadzenia reakcji odbył się w układzie heterogenicznym. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej bez katalizatora i rozpuszczalnika w zamkniętym naczyniu. Mocznik i furfural dokładnie wymieszano, aby zagwarantować maksimum interakcji między odczynnikami. Reakcję zakończono po dwóch tygodniach. Produkt dokładnie przemyto kilka razy wodą i wysuszono w piecu próżniowym. Produkt miał barwę lekko brązową, a wydajność wynosiła 56–60%. Widma NMR wykazały, że produktem reakcji zawsze był oligomer o wzorze przedstawionym na rysunku 19, niezależnie od stosunku molowego furfuralu do mocznika w mieszaninie reakcyjnej. Osiągnięto wydajność w zakresie 56-65 %. Reakcja prowadzona w fazie wodnej była szybsza niż reakcja w fazie heterogenicznej. Produkty otrzymane podczas syntezy w fazie heterogenicznej były bardziej krystaliczne niż te uzyskane z syntezy w fazie wodnej. Stopień krystaliczności produktów wzrastał wraz ze wzrostem stosunku molowego mocznik/furfural [88].



Rys.19 Reakcja mocznika z furfurałem [88].

W kolejnej pracy zaproponowano łagodną i skuteczną syntezę termoutwardzalnej żywicy rezorcynowo-furfuralowej z katalizatorem alkalicznym. Rezorcynol jest mniej lotny i bardziej reaktywny niż fenol, co pozwoliło złagodzić warunki syntezy i ułatwić proces utwardzania żywicy. Reakcję otrzymywania prowadzono w etanolu. Zastosowanie etanolu, jako rozpuszczalnika, nie tylko pomagało w utworzeniu jednorodnego układu reakcyjnego, ale także zmniejszyło bariery energetyczne, między początkowymi i pośrednimi stanami przejściowymi w reakcjach addycji. W trakcie syntezy nie możliwe było osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania substratów, ponieważ przy wyższych stopniach przereagowania obserwowano sieciowanie mieszaniny reakcyjnej. Wraz z postępem polikondensacji, stopień polimeryzacji żywicy rezorcynowo-furfuralowej wzrastał, co prowadziło do powstania nietopliwego i nierozpuszczalnego produktu o usieciowanej strukturze [89].

1.3.5. Zalety żywic fenolowo-furfuralowych

Do surowców wykorzystywanych przy produkcji żywic furanowych, należą furfural i alkohol furfurylowy. Z odpadów rolniczych otrzymuje się furfural, a następnie jest on uwodorniany do alkoholu furfurylowego.

Żywice fenolowo-furfuralowe i furanowe otrzymywane na bazie alkoholu furfurylowego, wykazują znaczne podobieństwa w właściwościach fizykochemicznych jak i mechanicznych. Można wymienić i wyróżnić kilka zalet charakteryzujących te żywice które wyróżniają je spośród innych żywic syntetycznych np. poliestrowych czy epoksydowych [90]. Należą do nich wyjątkowe właściwości takie jak: ognioodporność, stabilność wymiarowa i termiczna odporność chemiczna i elektroizolacyjność. Swoimi właściwościami żywice furanowe wykazują podobieństwo do żywic fenolowo-formaldehydowych, ale w niektórych zastosowaniach są od nich lepsze. Posiadają np. lepszą adhezję do metali (często nawet lepszą niż żywice epoksydowe) i dzięki temu są odpowiednie do wytwarzania powłok ochronnych antykorozyjnych, stosowanych jako okładziny zbiorników [63,80,90,91]. Żywice fenolowo-furfuralowe mają bardzo dobrą odporność cieplną do 177°C, odporność chemiczną na kwasy, zasady, alkohole, węglowodory oraz dobre właściwości dielektryczne [91]. W latach 60-tych XX wieku badacz Ponomarev wykazał także dobrą przyczepność żywic furanowych do drewna [92].

W przemyśle odlewniczym wykorzystywane są żywice fenolowo-formaldehydowe modyfikowane furfurałem, które posiadają wysoką wytrzymałość mechaniczną i dużą reaktywność. Uzyskane na tym spoiwie masy formierskie i rdzeniowe charakteryzują się dobrą wybijalnością i przepuszczalnością gazów [69].

Żywice furanowe oparte na alkoholu furfurylowym są także chętnie stosowane w masach odlewniczych. Duża ilość alkoholu furfurylowego w żywicy powoduje lepsze właściwości spoiwa, co znaczy, że alkohol przyspiesza proces utwardzania i zwiększa zdolność wiązania żywicy [93,94]. W kompozycjach tych stosuje się nawet do 95 % wolnego alkoholu furfurylowego. Unia Europejska wprowadziła nowe przepisy, które wymagają, aby w końcowej żywicy zawartość wolnego alkoholu furfurylowego była poniżej 25 %. Te same przepisy zawierają również ograniczenia

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

i związane z redukcją emisji SO_2 , benzenu i toluenu. Wymienione wolne związki organiczne jak i SO_2 powstają z rozkładu kwasu p-toluenosulfonowego. Stosowanego jako utwardzacz. Niestosowanie się do wymogów, powoduje poważne konsekwencje zdrowotne podczas pracy z masami formierskimi w odlewnictwie [93].

Jak się okazuje żywice fenolowo-furfuralowe dzięki doskonałym właściwościom fizykochemicznym i mechanicznym, mają ogromną przewagę nie tylko nad żywicami fenolowo-formaldehydowymi, ale również furanowymi na bazie alkoholu furfurylowego. Do głównych zalet żywic fenolowo-furfuralowych w porównaniu z żywicami fenolowo-formaldehydowymi, można zaliczyć: po pierwsze, żywice fenolowo-furfuralowe utwardzają się wolniej, niż żywice fenolowo-formaldehydowe. Czas utwardzania wydłuża się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej aldehydu. Po drugie, żywice fenolowo-furfuralowe mają lepszą charakterystykę rozpuszczalnościową niż żywice fenolowo-formaldehydowe. Wykazują większą kompatybilność z rozpuszczalnikami węglowodorowymi i innymi substancjami błonotwórczymi. Jest to zaletą przy wytwarzaniu żywic stosowanych w przemyśle lakierniczym oraz do impregnacji papieru lub tkanin do laminowania. Żywice fenolowo-furfuralowe stosowane w materiałach kompozytowych dają produkty o znacznie zmniejszonej kruchości i lepszej udarność, dzięki lepszej adhezji żywicy i napelnacza [60].

1.3.6. Zastosowanie żywic furanowych

Żywice furanowe posiadają zastosowanie przy produkcji tłoczyw, kitów, klejów, lakierów i tworzyw warstwowych. Są stosowane w przemyśle odlewniczym jako spoiwa do piasku, do odlewania form i rdzeni. Do utwardzaczy tego rodzaju żywic najczęściej stosuje się kwas p-toluenosulfonowy lub urotropinę. Często stosuje się je w połączeniu z innymi żywicami [3,16,47, 48 ,95-97].

Żywice furanowe znalazły zastosowanie w laminatach wzmocnionych włóknem szklanym, które są szeroko stosowane jako materiały budowlane w przemyśle chemicznym, a także w innych gałęziach przemysłu, w których występuje korozja (elektrownie, huty stali, przemysł papierniczy) [90].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Są one także stosowane jako materiał polimerowy przy otrzymywaniu betonów. Betony polimerowe otrzymywane na bazie żywicy furanowej mają dobre właściwości mechaniczne i doskonałą odporność chemiczną. Dzięki temu są doskonałym przykładem materiału konstrukcyjnego, znajdującego zastosowanie w inżynierii lądowej [90].

Żywice oparte na furfuralu, próbowano również wykorzystać do otrzymania aerożeli. Otrzymano je z żywicy fenolowo-furfuralowej i porównano właściwości z innymi żywicami. Najczęściej aerozele otrzymuje się z żywic rezorcynowo-formaldehydowych, melaminowo-formaldehydowych lub polimerów izocyjanianowych. Okazało się, że aerozele fenolowo-furfuralowe miały bardzo dobre właściwości, a w stosunku do rezorcynowo formaldehydowych były tańsze i proces żelowania i suszenia wymagał znacznie krótszego czasu [98].

Żywice oparte na furfuralu próbuje się także wykorzystać do produkcji klejów. Od kilku lat badacze zmagają się z obniżeniem zawartości wolnego formaldehydu i jego emisji do środowiska w produktach klejowych wykorzystywanych do drewna tj. sklejka wewnętrzna, płyta pilśniowa, płyta wiórowa, płyta drewniana i kompozytowa. Do tych celów najchętniej stosowane są żywice mocznikowo-formaldehydowe i fenolowo-formaldehydowe. Mają one bardzo dobre właściwości fizykochemiczne, ale niestety nie spełniają norm środowiskowych [99-104].

Furfural wykorzystywany jest także jako substytut formaldehydu do wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehdowo-furfuralowych. Częściowe zastąpienie formaldehydu w takich żywicach furfurałem pozwala zmniejszyć ilość formaldehydu w klejach i innych produktach. Poza tym właściwości żywic mocznikowo-formaldehdowo-furfuralowych powodują, że taki polimer nadaje się do klejenia płyt konstrukcyjnych o zwiększonej wytrzymałości, odporności na wodę i odporności na ogień. Żywice otrzymane na bazie furfuralu wykazują zwiększoną masę cząsteczkową, mają lepsze usieciowanie i bardzo dobre właściwości fizykomechaniczne [87,88,92,105,106].

Żywicę formaldehydowo-furfuralowo-mocznikową, otrzymali m. in. Ghafari i Hosseini, zastępując furfurałem 25 lub 50 % obj. formaldehydu. Katalizatorem reakcji był NaOH. Furfural dodawano do mieszaniny przy pH wynoszącym 7. Reakcje prowadzono w temp. 70°C. Po syntezie uzyskano następujące właściwości fizykochemiczne: zawartość substancji stałych była na poziomie 50-82 %wag., lepkość

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

wynosiła 100-110 cP, czas żelowania wyniósł 72 sek. [105].

W innych badaniach nad żywicami mocznikowo-formaldehydowymi, formaldehyd zastąpiono hydroksymetylenofurfurałem w ilościach 9, 19 lub 29 %wag. W opisanych badaniach, porównywano właściwości żywicy mocznikowo-formaldehdowej i mocznikowo-furfuralowo-formaldehdowej. Do utwardzania żywic zastosowano chlorek amonu w postaci 15 % roztworu. Żywica otrzymana z udziałem hydroksymetylenofurfuralu miała mniejszą reaktywność od żywicy mocznikowo-formaldehdowej, ale miała na tyle dobre właściwości, że może ona stanowić alternatywę do stosowania jako klej w przemyśle płyt drewnopochodnych [106].

Jeszcze inne badania pokazują wykorzystanie żywicy furanowo-formaldehdowej (otrzymanej przez polikondensację alkoholu furfurylowego z formaldehydem) jako substytutu dla żywicy fenolowo-formaldehdowej w kompozycjach mocznikowo-fenolowo formaldehydowych (UF-PF) do produkcji sklejek. W badaniach wykorzystano 3 rodzaje żywic dostępnych na rynku: żywicę mocznikowo-formaldehdową (UF) o zawartości wolnego formaldehydu 0,06-0,15 %, żywicę fenolowo-formaldehdową (PF) o zawartości wolnego formaldehydu 1,2 % oraz żywicę furanową (FR), otrzymaną z alkoholu furfurylowego i formaldehydu o zawartości wolnego formaldehydu 3,5 %. Przygotowano i przetestowano 3 kompozycje klejów na bazie tych żywic: UF z 3,33 % PF, UF z 3,33% FR i UF z 6,66 % FR. Jako wypełniacz zastosowano stałą ilość 12,33 % mąki żytniej. Katalizatorem utwardzania był chlorek amonu w ilości 1,17 %. Po wykonaniu badań, okazało się, że kompozycje klejowe na bazie żywicy furanowej miały o 43 % lepszą odporność na wodę, a emisję formaldehydu zgodną z normą. Poprawie uległy też właściwości mechaniczne. Wytrzymałość na ścinanie kompozycji zawierających żywicę furanową, wzrosła z 14 do 30 % w porównaniu z produktami niezawierającymi żywic furanowych [92].

Innym sposobem na zastąpienie klasycznych żywic fenolowo-formaldehdowych w produkcji sklejek drewnianych, było wykorzystanie do syntezy żywicy adduktu acetonowo-furfuralowego. Po zastosowaniu adduktu acetonowo-furfuralowego jako komonomera w syntezie żywicy fenolowo-formaldehdowej uzyskano zmiany w chemicznej strukturze makrocząsteczki, a otrzymana żywica fenolowo-formaldehdowa zmodyfikowana monomerem acetonowo-furfuralowym miała dobre parametry fizykochemiczne i wykazywała lepsze właściwości

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

mechaniczne po utwardzeniu. Dzięki wprowadzeniu furfuralu do struktury żywicy uzyskano materiał o zwiększonej wytrzymałości i odporności na wodę i ogień, a także o zmniejszonej zawartości toksycznych substancji, nadający się bardzo dobrze do wykorzystania, jako materiał płyt konstrukcyjnych [99-104].

Badano również wpływ monomeru difurfuraloacetonu na właściwości materiałów kompozytowych krzemooorganicznych na bazie polimetylofenylosiloksanu. Proces utwardzania prowadzono w obecności kwasu p-toluenosulfonowego przez 24 h w temp. 20°C, a następnie przez 1 h w temp. 130°C. Wykazano, że wprowadzenie modyfikatorów w postaci związków furanowych do matrycy krzemooorganicznej zwiększa odporność chemiczną, a w zakresie odpowiednich stężeń 7-15 % nie pogarsza takich właściwości jak: uderzalność i odporność cieplną [107].

Jako alternatywę dla klasycznych klejów fenolowo-formaldehydowych opracowano także biokleje na bazie furfuralu i oleju pochodzącego z łusek ryżu. Bioklej przygotowywano w ten sposób, że bioolej z łusek ryżu, fenol, NaOH i wodę ogrzewano w temp. 60°C przez 1 h, a następnie układ ogrzano do 80°C i dodawano kroplami roztwór formaldehydu i furfuralu. Mieszanina reakcyjna była utrzymywana w temp. 80°C przez 3 h, a następnie odwadniana pod próżnią do lepkości 300-700 mPa·s. Otrzymany w ten sposób bioklej porównano z klasycznym klejem fenolowo-formaldehydowym przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:1,3. W badaniach wytrzymałości na rozciąganie na mokro, bioklej osiągnął wyższą wytrzymałość (2,84 MPa), w porównaniu z klejem fenolowo-formaldehydowym (1,54 MPa) [108].

Opisano także inne zastosowania żywic fenolowo-furfuralowych np. do chelatowania jonów metali. Żywice chelatujące (o-HAP-DDE-HCHO i o-HAP-DDE-FFD) syntezowano przez kondensację eteru o-hydroksyacetofenonu-4,4'-diaminodifenylu (o-HAP-DDE) z formaldehydem (HCHO) lub furfurałem (FFD). Zakres obciążenia jonami metali Cu(II) i Ni(II) badano przy zmieniających się warunkach czasu kontaktu, stężenia jonów metali i pH środowiska. Obie żywice były w stanie idealnie usunąć Cu(II) i Ni(II) z mieszaniny przy pH 5,89. Stwierdzono, że żywica furfuralowa jest bardziej skuteczna w usuwaniu z kolumny jonów Cu(II) i Ni(II) niż żywica formaldehydowa. Maksymalne wchłanianie wynosiło 76,8 i 84,1%, odpowiednio dla o-HAP-DDE-HCHO i o-HAP-DDE-FFD [109].

1.4. Najwięksi światowi producenci żywic furanowych

Światowi i europejscy producenci posiadają aktualnie w swojej ofercie żywice furanowe z gwarancją wysokiej jakości. Do wiodących firm można zaliczyć:

Kanadyjski producent Mancuso Chemicals Ltd. posiada w swojej ofercie żywice o wysokiej zawartości alkoholu furfurylowego, bez wody, aż po zaawansowane technicznie hybrydowe żywice furanowe, o wysokiej stabilności nadające się do formowania w wysokiej temperaturze i wilgotności, co skutkuje mocniejszymi formami i rdzeniami, które mają znacznie wydłużony okres przydatności do użycia w gorących i wilgotnych warunkach przechowywania [110].

Chińska firma Shandong Baofeng New Materials posiada w swojej ofercie żywicę furanową do odlewania, która stanowi spoiwo dla piasku formierskiego (rdzeniowego). Produkty z serii żywic furanowych produkowane przez firmę charakteryzują się wysoką wytrzymałością, kontrolowaną szybkością utwardzania, niską emisją zapachu i gazów oraz nadają się do odlewania mechanicznego [111].

Niemiecka firma ASK Chemicals oferuje nową generację żywic furanowych MAGNASET™, których właściwości są porównywalne z właściwościami standardowych żywic furanowych, ale żywice te są nietoksyczne i zawierają mniej niż 25 % alkoholu furfurylowego [112].

Kolejna niemiecka firma Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH posiadają żywice furanowe typu KALTHARZ, proponowane do produkcji prawie wszystkich rodzajów odlewów, charakteryzujące się niskimi lepkościami, długim okresem przechowywania, dobrym utwardzaniem, słabym zapachem i niską emisją zanieczyszczeń podczas mieszania piasku i napełniania form [113].

Angielska firma Eurotek Foundry Products Ltd. oferuje gamę spoiw zimnych Permaset opartych na sprawdzonej technologii furanowej i dostępną we wszystkich popularnych gatunkach. Żywice modyfikowane mocznikiem i formaldehydem o zawartości azotu od 0,0 do 10,0 % lub fenolowe-furanowe oparte na żywicach fenolowo-formaldehydowych. Ponadto w ofercie firmy dostępne są specjalne żywice bezfenolowe i bezazotowe o wysokiej reaktywności [114].

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Angielska firma Foseco International Ltd. oferuje z kolei produkty Eshanol i Furotec utwardzane kwasem furanowym. Spoiwa Eshanol i Furotec są odpowiednie do najnowszych metod formowania, od szybkiego nakładania żywicy z czasem schnięcia wynoszącym kilka minut, po ciągle wypełnianie dużych form piaskowych bezpośrednio z mieszalnika. ESHANOL to gama spoiw bezfenolowych, które zapewniają doskonałą wytrzymałość, gwarantując stałą produkcję nawet najbardziej skomplikowanych rdzeni i form o niezawodnej dokładności wymiarowej i najwyższej spójności produktu. Dostosowana reaktywność produktów zapewnia minimalne zużycie spoiwa, a wydajność może spełniać wymagania nowoczesnej odlewni. Produkty są opracowane zgodnie z najnowszymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska. FUROTEC to gama samoutwardzalnych spoiw furanowych o specjalnych wymaganiach dotyczących wytrzymałości, reaktywności i plastyczności, spełniających najnowsze przepisy dotyczące ochrony środowiska [115].

Polska firma Lerg SA także dysponuje nowoczesną wytwórnią żywic furanowych, które świetnie sprawdzają się zarówno w przypadku techniki odlewania pełnego, jak i stopniowego. Są to żywice furanowe typu EKOTEC i EKOFUR (bezazotowe) utwardzane kwasami w technologiach: COLD-BOX i HOT-BOX [116].

1.5. Światowy rynek żywic fenolowo-formaldehydowych - prognozy na lata 2025-2030

Według danych pochodzących z raportu analitycznego [117] za rok 2025 wynika, że wartość globalnego rynku żywic fenolowych została oszacowana na 13,6 miliarda USD w 2022 roku. Prognozy wskazują, że do 2030 roku popyt na żywice fenolowe wzrośnie nawet do 20,8 miliarda USD. Dane te odpowiadają skumulowanemu rocznemu wskaźnikowi wzrostu (CAGR) na poziomie 5,5 % w latach 2023–2030.

1.5.1. Globalne zastosowanie żywic fenolowych

Żywice fenolowe są powszechnie wykorzystywane do wielu zastosowań, w tym: w klejach do drewna, formowaniu, izolacjach, laminatach, impregnacji papieru, powłokach, materiałach ściernych, kompozytach. Rosnący popyt na żywice fenolowe w różnych branżach, takich jak budownictwo, meblarstwo i motoryzacja oraz postęp w zakresie właściwości żywic fenolowych są czynnikami napędzającymi wzrost globalnego rynku żywic fenolowych. W branży budowlanej żywice fenolowe są coraz częściej stosowane w materiałach izolacyjnych i laminatach ze względu na ich ognioodporność i trwałość, które są zgodne z nowoczesnymi normami bezpieczeństwa i celami w zakresie efektywności energetycznej [118].

1.5.2. Rynek żywic fenolowych według regionu geograficznego

Na podstawie analizy regionalnej, globalny rynek żywic fenolowych dzieli się na Amerykę Północną, Europę, Azję i Pacyfik oraz resztę świata. Dynamika regionalna rynku żywic fenolowych odzwierciedla różne poziomy dojrzałości przemysłowej, presję regulacyjną i popyt charakterystyczny dla poszczególnych sektorów w kluczowych regionach geograficznych [119]:

Region **Azji i Pacyfiku** posiada duży udział w rynku ze względu na zwiększone inwestycje w budownictwie, konstrukcjach i przemyśle motoryzacyjnym w tym regionie. Jest to największy regionalny rynek żywic fenolowych. Azja i Pacyfik pozostają dominującym i najszybciej rozwijającym się regionem, napędzanym silną produkcją przemysłową w Chinach, Indiach, Japonii i Korei Południowej.

Chiny są największym producentem żywic fenolowych. Inne rynki to kraje rozwijające się, takie jak Indie i Tajlandia, które przyczyniają się do wzrostu rynku żywic fenolowych w regionie. Chiński rynek żywic fenolowych nabiera tempa dzięki inwestycjom w budownictwo, produkcję samochodów i elektronikę. Agresywny program infrastrukturalny kraju widoczny w dużych projektach realizowanych w ramach „Planu nowej urbanizacji” i inicjatywy „Jeden pas i jedna droga”, zwiększa popyt na panele izolacyjne i laminaty ognioodporne, które w dużym stopniu opierają

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

się na żywicach fenolowych. W 2023 r. inwestycje Chin w infrastrukturę wzrosły o ponad 6 %, wzmacniając stały popyt na materiały budowlane na bazie żywic.

Ameryka Łacińska odnotowuje umiarkowany wzrost żywic fenolowych. Kraje takie jak Brazylia i Meksyk wykazują rosnący popyt na żywice fenolowe na rynku motoryzacyjnym i w zakresie rozwoju infrastruktury. Chociaż rynek ten jest mniej dojrzały w porównaniu z innymi regionami, rosnąca aktywność przemysłowa i inwestycje zagraniczne w produkcję stwarzają długoterminowe możliwości dla dostawców żywic fenolowych.

W Ameryce Północnej obserwuje się stały popyt na żywice fenolowe ze strony branży budowlanej i transportowej. Rynek amerykański charakteryzuje się powszechnym stosowaniem żywic fenolowych w materiałach budowlanych o właściwościach ognioodpornych, a także w przemyśle lotniczym i obronnym. Przepisy rządowe dotyczące materiałów energooszczędnych i ognioodpornych, takie jak te określone w kodeksach National Fire Protection Association (NFPA), sprzyjają stosowaniu tych materiałów w izolacjach komercyjnych i laminatach konstrukcyjnych. Rynek żywic fenolowych w Stanach Zjednoczonych odnotowuje stały wzrost, wspierany przez popyt strukturalny w sektorach budownictwa, motoryzacji i izolacji przemysłowej. W budownictwie żywice fenolowe pełnią rolę kluczowych środków wiążących w panelach drewnopochodnych, takich jak sklejka i płyty OSB, które są szeroko stosowane w podłogach, pokryciach dachowych i poszyciach ściennych. Według danych amerykańskiego urzędu statystycznego (U.S. Census Bureau) wydatki na budownictwo mieszkaniowe wzrosły w 2023 r. o ponad 7 %, co wzmocniło popyt na kleje do drewna i laminaty na bazie żywic. Ponadto w segmencie izolacji obserwuje się wzrost popytu na piankę fenolową, cenioną za niską przewodność cieplną i odporność ogniową. Jest to zgodne z bardziej rygorystycznymi przepisami energetycznymi, w tym aktualizacjami normy ASHRAE 90.1, które skłaniają deweloperów komercyjnych do stosowania zaawansowanych materiałów, które zmniejszają straty ciepła i poprawiają wydajność budynków.

Europa koncentruje się bardzo mocno na zrównoważonym rozwoju i zgodności z przepisami. Kraje takie jak Niemcy, Francja i Holandia inwestują w technologie budownictwa ekologicznego i materiały przyjazne dla środowiska, co doprowadziło do

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

rosnącej popularności żywic fenolowych o niskiej emisji formaldehydu. Sektor motoryzacyjny w Niemczech, jeden z najsilniejszych w regionie, wykorzystuje komponenty fenolowe w częściach silników i materiałach ciernych. Dyrektywy REACH i RoHS Unii Europejskiej również wpływają na skład żywic, zachęcając producentów do opracowywania czystszych, zgodnych z przepisami alternatyw.

Bliski Wschód i Afryka znajdują się na wczesnym etapie rozwoju rynku, ale zaobserwowano tam stopniowy wzrost w sektorze budowlanym oraz zastosowaniach związanych z ropą naftową i gazem. Kraje Zatoki Perskiej inwestujące w infrastrukturę niezwiązaną z ropą naftową i dywersyfikację przemysłową tworzą popyt na materiały odporne na wysoką temperaturę i stabilne chemicznie, w tym powłoki i kleje na bazie fenolu.

1.5.3. Wzrost zapotrzebowania żywic fenolowych

Połączenie popytu przemysłowego, presji regulacyjnej i wymagań dotyczących wydajności w kluczowych zastosowaniach napędza rynek żywic fenolowych. Głównym czynnikiem napędzającym ten rynek jest rosnące zapotrzebowanie na materiały odporne na wysoką temperaturę i ogień w budownictwie i transporcie. Żyvice fenolowe są szeroko stosowane w piankach izolacyjnych, panelach ognioodpornych i laminatach do budynków komercyjnych i projektów infrastrukturalnych. Wraz z zaostreniem globalnych przepisów dotyczących bezpieczeństwa przeciwpożarowego i norm efektywności energetycznej, takich jak Międzynarodowy Kodeks Budowlany i dyrektywa Unii Europejskiej w sprawie charakterystyki energetycznej budynków. Spowodowało to znaczący wzrost zapotrzebowania na materiały zgodne z tymi normami. Ponadto tendencja regulacyjna w kierunku ograniczenia emisji lotnych związków organicznych i formaldehydu skłania producentów do opracowywania niskoemisyjnych, przyjaznych dla środowiska materiałów. Dążenie do zrównoważonego rozwoju w zakresie materiałów w Europie i Ameryce Północnej stwarza nowe możliwości w zakresie klejów, powłok i produktów formowanych, które spełniają normy ekologiczne w budownictwie i produkcji.

W branży elektronicznej rozwój infrastruktury 5G i produkcji elektroniki użytkowej napędza popyt na laminaty fenolowe w płytkach drukowanych. Chińscy

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

giganci elektroniczni i dostawcy wykorzystują materiały odporne na wysoką temperaturę i o niskiej dielektryczności, aby zwiększyć niezawodność urządzeń, zwłaszcza w zastosowaniach wysokiej częstotliwości.

Ponadto kwestie środowiskowe i zmieniające się normy emisji skłaniają chińskich producentów żywic do stosowania technologii redukujących formaldehyd i opracowywania alternatywnych rozwiązań o niskiej zawartości lotnych związków organicznych. Wsparcie ze strony polityki rządowej promującej ekologiczną produkcję, takie jak ulgi podatkowe i dotacje na czystą produkcję, nadal kształtują działania badawczo-rozwojowe w całym krajowym przemyśle [119].

1.5.4. Ryzyko na rynku żywic fenolowych

Zmienność cen surowców, zwłaszcza fenolu, metanolu i formaldehydu, stanowi dodatkowe obciążenie, ponieważ surowce te są powiązane z rynkami ropy naftowej i podatne na zakłócenia w łańcuchu dostaw. Pandemia i niestabilność geopolityczna uwydatniły to ryzyko, wpływając na stabilność kosztów i ciągłość dostaw.

Rosnąca konkurencja ze strony alternatywnych produktów pochodzenia biologicznego i o niskiej zawartości lotnych związków organicznych (takich jak żywice epoksydowe i poliuretanowe) również ogranicza stosowanie żywic fenolowych w kluczowych sektorach, w tym w motoryzacji i budownictwie. Alternatywne produkty oferują podobną wydajność przy mniejszym wpływie na środowisko.

Złożoność procesów przetwórczych i niespójne globalne normy regulacyjne, takie jak REACH w UE i Proposition 65 w Kalifornii oraz presja regulacyjna ze strony agencji takich jak amerykańska EPA i europejska ECHA oraz Kalifornijska Rada ds. Zasobów Powietrza spowodowały przesunięcie rynku w kierunku żywic fenolowych o zmniejszonej emisji formaldehydu. Wiodący producenci kierują inwestycje w badania i rozwój na zgodne z normami receptury o niskiej zawartości lotnych związków organicznych, aby zrównoważyć wymagania dotyczące zrównoważonego rozwoju z trwałością w zastosowaniach budowlanych wewnątrz pomieszczeń i wnętrzach samochodów. Rynek żywic fenolowych stoi więc przed dużymi wyzwaniami. Bardziej rygorystyczne normy emisji skłaniają producentów do

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

stosowania alternatywnych rozwiązań o niskiej emisji lub bez formaldehydu, co często wiąże się z wyższymi kosztami badań i rozwoju oraz produkcji [118].

1.5.5. Żywiec fenolowe na rynku polskim

W Polsce produkuje się wszystkie polimery z grupy tworzyw standardowych, tj.: poliolefiny (HDPE, LDPE, PP), (poli)chlorek winylu (PVC), polistyren (PS, EPS) oraz (poli)tereftalan etylenu (PET). Tworzywa konstrukcyjne krajowej produkcji to głównie poliamidy (PA6), polioksymetylen (POM), a także poliestry, żywice epoksydowe i fenolowe oraz systemy poliuretanowe.

Na polskim rynku aktywni są główni światowi producenci tworzyw sztucznych, reprezentowani przez lokalne przedstawicielstwa i firmy dystrybucyjne. Wśród nich wymienić należy m.in. Evonik Industries, BASF, DowDuPont, SABIC, Arkema czy ExxonMobil. Grupę największych polskich producentów tworzyw sztucznych stanowią natomiast: Bassell Orlen Polyolefins (Płock), Anwil (Włocławek), Synthos (Oświęcim), Grupa Azoty (Tarnów), PCC Rokita, Stepan (Brzeg Dolny), Ciech Sarzyna (Nowa Sarzyna), LERG (Pustków), Indorama Ventures Poland (Włocławek), Solvay Engineering Poland (Gorzów Wielkopolski).

Jak wynika z danych przedstawionych w raporcie „Branża tworzyw sztucznych”, przygotowanym przez PKO Bank Polski, nasz kraj jest szóstym największym konsumentem tworzyw sztucznych w Europie. W 2018 r. ich zużycie w naszym kraju wyniosło ok. 3,6 mln ton, co jest wartością większą o 7 % w porównaniu do 2017 r [120].

Według danych International Trade Center w latach 2014–2018 eksport polskich tworzyw sztucznych wzrósł o 53,1 % – z poziomu 7,2 mld euro do 11 mld euro. Polska jest 16. największym eksporterem tworzyw sztucznych na świecie, z udziałem na poziomie 2 %. Jeśli chodzi o import do Polski, to w 2018 r. wyniósł on 13,3 mld euro. Jako kraj jesteśmy na 12. miejscu wśród największych importerów tworzyw sztucznych na świecie, z udziałem na poziomie 2,4% [119].

Są podstawy, by w najbliższych latach spodziewać się wzrostu krajowej produkcji polimerów, która – jak wynika z danych GUS-u za lata 2015–2018 – zatrzymała się na poziomie 3,2–3,5 mln ton rocznie (w 2017 r. zapotrzebowanie na

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

tworzywa sztuczne wyniosło u nas 3,5 mln ton). Sprzyjać temu będzie koniunktura w branży opakowań, budownictwie i motoryzacji, które należą do największych odbiorców plastików [120].

Rosnąca skala wykorzystywania tworzyw sztucznych w gospodarce i życiu codziennym, w powiązaniu ze złymi nawykami konsumentów (śmiecenie jednorazówkami) i brakiem wystarczającej infrastruktury do zagospodarowywania odpadów, powoduje jednak coraz większe obciążenia dla środowiska naturalnego. Dlatego też branża tworzyw sztucznych stoi przed pilnym zadaniem wdrożenia technologii sprzyjających ograniczeniu ilości odpadów z tworzyw i umożliwiającym większy ich recykling i odzysk.

Rynek żywic fenolowych takich jak rezolowe i nowolakowe odgrywają kluczową rolę w globalnym przemyśle chemicznym oraz sektorze tworzyw sztucznych. Pod względem produktów żywica nowolak zdominowała rynek, osiągając udział w przychodach wynoszący ponad 25,0 % w 2022 r.

Rezol jest najbardziej dochodowym segmentem produktów, odnotowującym najszybszy wzrost w okresie prognozy.

Jego dynamika i struktura podlegają ciągłym zmianom, na które wpływ mają zarówno czynniki ekonomiczne, jak i lokalne uwarunkowania rynkowe. W 2025 roku branża ta będzie nadal zmagać się z wyzwaniami wynikającymi z sytuacji geopolitycznej, polityki handlowej oraz zmieniających się preferencji konsumentów [120].

1.6. Podsumowanie danych literaturowych

Literatura naukowa jak i ta patentowa z zakresu żywic fenolowo-formaldehydowych jest dosyć obszerna. Żywice te długo istnieją na rynku światowym i nadal cieszą się ogromną popularnością wśród tworzyw sztucznych. Żywice fenolowe można dostosować do wielu zastosowań. Lista jest bardzo długa, jednak główne zastosowania to kleje do drewna, spoiwa do izolacji szklanych, masy formierskie, laminaty, spoiwa odlewnicze, powłoki, okładziny cierne, materiały ściernie. Znajdują one zastosowanie w wielu nowych, zaawansowanych technologicznie dziedzinach, takich jak części zużywalne silników rakietowych, pancerze wojskowe. Ich wysoka

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

gęstość usieciowania i właściwości adhezyjne zapewniają wysoką wytrzymałość mechaniczną. Mają też bardzo dobrą odporność termiczną i chemiczną. Są doskonałymi izolatorami elektrycznymi [17].

Obecnie żywice fenolowe przechodzą swego rodzaju renesans, natomiast wszechobecny trend na bycie „eko” wymusza znalezienie alternatywy dla ich wytwarzania bez użycia toksycznego fenolu i formaldehydu.

Tematem i celem pracy doktorskiej jest otrzymanie ekologicznych żywic, przeznaczonych do zastosowań w przemyśle farb i lakierów. Jego głównym założeniem jest zastąpienie toksycznego i szkodliwego dla człowieka formaldehydu furfurałem, aldehydem który pozyskiwany jest z biomasy odpadowej i nie jest szkodliwy dla środowiska i człowieka.

W planowanych do otrzymania żywicach, fenol zostanie zastąpiony o-krezolem, który ma lepsze właściwości fizykochemiczne od fenolu, gdyż zmniejsza: reaktywność, twardość, gęstość usieciowania i tworzenie koloru, natomiast zwiększa: rozpuszczalność w niepolarnych rozpuszczalnikach, elastyczność i kompatybilność z naturalnymi olejami [2]. Dzięki zastosowaniu takich surowców nowy produkt osiągnie neutralność klimatyczną i gospodarczą. Stwarza to duże perspektywy dla produkcji i użytkowania żywic fenolowych na bazie furfuralu, jako możliwej alternatywy dla klasycznych żywic fenolowo-formaldehydowych.

Żywice fenolowo-furfuralowe i o-krezolowo-furfuralowe są znane i opisywane w literaturze, ale wykorzystywane są głównie jako spoiwa w masach formierskich w przemyśle odlewniczym. Żywice te są syntezowane przy nadmiarze fenolu i są żywicami niereaktywnymi typu nowolaków.

Innowacyjność produktu będącego przedmiotem pracy doktorskiej, opiera się na otrzymaniu żywicy fenolowo-furfuralowej typu rezolowego oraz jej modyfikacji na drodze eteryfikacji alkoholami (np. n-butanolem, n-oktanolem) lub estryfikacji z udziałem nienasyconych kwasów tłuszczowych (np. kwas oleinowy lub kwas linolowy). Rezultatem tego rodzaju modyfikacji żywicy jest zwiększenie elastyczności wyrobu, przyczepności do podłoża, połysku, odporności chemicznej i mechanicznej.

W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących sposobu i możliwości modyfikowania żywic alkilofenolowo-furfuralowych na drodze eteryfikacji grup hydroksyfurfuralowych alkoholami lub ich estryfikacji kwasami tłuszczowymi. Takie sposoby modyfikacji wykorzystuje się natomiast podczas produkcji żywic fenolowo-

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

formaldehydowych przeznaczonych do powłok lakierniczych. Eteryfikowane rezole wykazują większą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach aromatycznych i zwiększoną elastyczność. Są one stosowane głównie w powłokach oraz impregnujących żywicach do laminatów i klejów stosowanych w przemyśle elektrycznym. Modyfikacje z udziałem kwasów tłuszczowych także korzystnie zmieniają zarówno charakterystykę rozpuszczalnościową takich żywic, jak też ich elastyczność, a dodatkowo pozwalają wprowadzić do żywicy wiązania podwójne, dzięki którym takie żywice mogą wysychać wg mechanizmu tlenowego, charakterystycznego dla żywic alkidalowych, zachowując przy tym zalety fenoplastów. Dlatego też stosowne wydaje się podjęcie i rozwiązanie tego problemu badawczego.

2. Cel pracy i hipotezy badawcze

Cel pracy:

Celem pracy jest opracowanie sposobu otrzymywania modyfikowanej (eteryfikowanej i/lub estryfikowanej) żywicy rezolowej na bazie furfuralu jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehadowych, stosowanych jako składnik farb i lakierów wykorzystywanych do zabezpieczania powierzchni metalowych lub drewnianych.

Hipotezy badawcze:

Całkowite lub częściowe zastąpienie, toksycznego formaldehydu otrzymanym z odpadów rolnych, furfurałem spowoduje że otrzymane żywice staną się mniej szkodliwe dla człowieka i środowiska naturalnego.

Zastosowanie furfuralu pozwoli na otrzymanie żywicy reaktywnej typu rezolu, zawierającej grupy hydroksylowe zdolne do reakcji z alkoholami i/lub kwasami tłuszczowymi.

Modyfikacja żywicy polegająca na przereagowaniu grup hydroksylowych z alkoholami i/lub kwasami tłuszczowymi spowoduje, że otrzymana w ten sposób żywica stanie się mniej polarna, lepiej rozpuszczalna w rozpuszczalnikach lakierniczych i produkt będzie nadawał się do zastosowania jako spoiwo lakiernicze.

Zmodyfikowana żywica będzie podatna na utwardzanie w podwyższonej temperaturze i/lub w temperaturze pokojowej, a po utwardzeniu będzie bardziej elastyczna niż żywica niemodyfikowana.

Problemy badawcze:

Opracowanie odpowiednich warunków procesowych do całkowitego lub częściowego zastąpienia toksycznego formaldehydu przez korzystniejszy dla środowiska i zdrowia furfural, w syntezie żywic fenolowo-formaldehadowych.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Odpowiedni dobór warunków procesowych pozwalających na otrzymanie żywicy furfuralowej zawierającej grupy funkcyjne hydroksylowe umożliwiające następczą reakcję modyfikacji.

Opracowanie warunków procesowych pozwalających na zmodyfikowanie żywicy furfuralowej w reakcji eteryfikacji z alkoholami.

Opracowanie warunków procesowych pozwalających na zmodyfikowanie żywicy furfuralowej w reakcji estryfikacji kwasami tłuszczowymi.

3. Część doświadczalna

W części doświadczalnej przedstawiono charakterystykę surowców oraz wykorzystywanych metod analitycznej kontroli procesu. Opisano sposób otrzymywania żywicy o-krezolowo-furfuralowej oraz o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej oraz sposób modyfikacji żywicy rezolowej w procesie eteryfikacji wybranymi alkoholami i w procesie estryfikacji wybranymi nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Przedstawiono także sposób przygotowania powłok na bazie otrzymanych żywic oraz opisano procedury wykonania podstawowych badań fizyko-mechanicznych tych powłok.

3.1. Charakterystyka surowców

W przeprowadzonych laboratoryjnych badaniach nad syntezą żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej i jej modyfikacją, stosowano następujące surowce:

o-krezol

dostawca	ORLEN
wzór sumaryczny	C_7H_8O
ciężar cząsteczkowy	108,14 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	$\geq 99\%$

Furfural

producent	SIGMA-ALDRICH
wzór sumaryczny	$C_5H_4O_2$
ciężar cząsteczkowy	96,08 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	$\geq 99\%$

Trietanolamina

producent	Chempur
wzór sumaryczny	$C_6H_{15}NO_3$
ciężar cząsteczkowy	149,2 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	$\geq 99\%$

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Monoetanoloamina

producent	Chempur
wzór sumaryczny	C_2H_7NO
ciężar cząsteczkowy	61,1 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	$\geq 99\%$

Trietyloamina

producent	Chempur
wzór sumaryczny	$C_6H_{15}N$
ciężar cząsteczkowy	101,2 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	$\geq 99\%$

Formalina (roztwór wodny formaldehydu)

stężenie	46-50,4 %
producent	Silekol Sp. z o.o., Lerg S.A
wzór sumaryczny	CH_2O
ciężar cząsteczkowy	30,03 g/mol
stan skupienia	ciecz

Węglan potasu

producent	Chempur
wzór sumaryczny	K_2CO_3
ciężar cząsteczkowy	138,21 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

Wodorowęglan potasu

producent	Chempur
wzór sumaryczny	$KHCO_3$
ciężar cząsteczkowy	100,12 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

Węglan sodu

producent	Chempur
wzór sumaryczny	Na_2CO_3
ciężar cząsteczkowy	105,99 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Wodorotlenek potasu

producent	Chempur
wzór sumaryczny	KOH
ciężar cząsteczkowy	56,4 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

Kwas malonowy

producent	SIGMA-ALDRICH
wzór sumaryczny	$C_3H_4O_4$
ciężar cząsteczkowy	104,06 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

Kwas szczawiowy

producent	Pol-AURA
wzór sumaryczny	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
ciężar cząsteczkowy	126,07 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

Kwas bursztynowy

producent	Warchem
wzór sumaryczny	$C_4H_6O_4$
ciężar cząsteczkowy	118,09 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	czysty

Kwas adypinowy

producent	Warchem
wzór sumaryczny	$C_6H_{10}O_4$
ciężar cząsteczkowy	146,16 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	czysty

Kwas sebacynowy

producent	Sigma-Aldrich
wzór sumaryczny	$C_{10}H_{18}O_4$
ciężar cząsteczkowy	202,25 g/mol
stan skupienia	ciało stałe
czystość	99 %

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

n-butanol

producent	Grupa Azoty Kędzierzyn-Koźle
wzór sumaryczny	$C_4H_{10}O$
ciężar cząsteczkowy	74,12 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

2-etyloheksanol, oktanol

producent	Grupa Azoty Kędzierzyn-Koźle
wzór sumaryczny	$C_8H_{18}O$
ciężar cząsteczkowy	130,23 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

Ksylen (mieszanina izomerów)

producent	POL-AURA
wzór sumaryczny	C_8H_{10}
ciężar cząsteczkowy	106,17 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

Toluen

producent	Sigma-Aldrich
wzór sumaryczny	$C_6H_5CH_3$
ciężar cząsteczkowy	92,14 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

Heksan

producent	ChemLand
wzór sumaryczny	C_6H_{14}
ciężar cząsteczkowy	86,18 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

Kwas oleinowy

producent	Chempur
wzór sumaryczny	$C_{18}H_{34}O_2$
ciężar cząsteczkowy	282,46 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Kwas linolowy

producent	PolAura
wzór sumaryczny	$C_{18}H_{32}O_2$
ciężar cząsteczkowy	280,44 g/mol
stan skupienia	ciecz
czystość	cz.d.a.

Novozym 435 (lipaza immobilizowana B *Candida antarctica*)(CALB)

producent	STREAM Chemicals, INC
masa cząsteczkowa	33 kDa aktywny enzym (CALB)
stan skupienia	ciało stałe
czystość	cz.d.a.

3.2. Metody analitycznej kontroli procesu

Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC)

Metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) oznaczano zawartość nieprzereagowanych związków: o-krezolu i furfuralu. Oznaczenia wykonano, przy użyciu chromatografu Agilent Technologies 1260 Infinity II z niepolarnymi kolumnami wypełnieniem Agilent 5HC-C18(2)250x4,6 mm PN588905-902 SN518853. Analizę prowadzono w fazie odwróconej. Próbkę do badań rozpuszczano w mieszaninie rozpuszczalników: woda-metanol 9:1 v/v i rozdzielano przy prędkości przepływu 0,5 ml/min.

Analiza zawartości wolnego formaldehydu

Zawartość wolnego formaldehydu oznaczano metodą z chlorowodorkiem hydroksyloaminy, wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 9397 [N1]. Wolny formaldehyd obecny w próbce analitycznej w wyniku reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy przekształcano w oksym, a tworzący się podczas reakcji kwas chlorowodorowy odmiareczkowano potencjometrycznie roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu – 0,1mol/l.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Analiza substancji nielotnych

Zawartość substancji nielotnych oznaczono jako pozostałość (wyrażoną w procentach) po odparowaniu z niej składników lotnych w temperaturze $135^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ w czasie 1 godz., wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 3251 [N2]. Do badań wykorzystano próbki o masie około 2 g.

Oznaczanie lepkości

Lepkość roztworów żywicznych oznaczano w temperaturze 20°C za pomocą wiskozymetru Brookfielda. Do pomiaru lepkości użyto wrzeciono o numerze 31 obracające się z prędkością 160-200 obr.

Spektrometria mas z jonizacją ujemną metodą elektrorozpylania (ESI-MS)

Za pomocą spektrometrii mas ESI-MS zarejestrowano widma masowe żywic: niemodyfikowanych, eteryfikowanych i estryfikowanych. Widma ESI-MS zarejestrowano na spektrometrze 4000Q TRAP (AB SCIEX). Około 20 μg próbki żywicy rozpuszczano w 10 ml metanolu. Do analizy ESI-MS próbkę rozcieńczono 10 $\times$ metanolem. Próbki z widocznym osadem były filtrowane przed analizą.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma ^1H NMR, ^{13}C NMR i (HSQC)NMR dla żywic niemodyfikowanych zarejestrowano na spektrometrze Varian 600 MHz przy użyciu acetonu- d_6 jako rozpuszczalnika i TMS, jako wzorca wewnętrznego. Widma ^1H NMR żywic modyfikowanych n-butanolem, 2-etyloheksanolem, kwasem oleinowym i kwasem linolowym, zarejestrowano na spektrometrze Unity INOVA 300 MHz przy użyciu acetonu- d_6 lub chloroformu jako rozpuszczalnika i TMS jako wzorca wewnętrznego.

Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)

Z wykorzystaniem spektrometru FT-IR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic firmy THERMO zarejestrowano widma IR w zakresie pasm od 4000 do 500 cm^{-1} . Próbki żywic: niemodyfikowanych i estryfikowanych przygotowano w postaci pastylek KBr. Próbki żywicy eteryfikowanych przygotowano w postaci filmów na kryształach NaCl, powstałych po naniesieniu na kryształ roztworu żywicy i odparowaniu rozpuszczalnika.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Analizę termiczną otrzymanych żywic niemodyfikowanych i modyfikowanych przeprowadzono przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo. Pomiary prowadzono w atmosferze azotu w zakresie temperatur od -40 do 240°C, przy szybkości grzania 10 K/minutę. Dla każdej próbki przeprowadzono 2 biegi ogrzewania.

Chromatografia żelowa (GPC)

Analizę GPC przeprowadzono przy użyciu chromatografu żelowego wyposażonego w detektor refraktometryczny Viscotek VE3580, pompę L-7100 (Merck Hitachi, Tokio, Japonia) z odgazowywaczem Knauer i ręcznym zaworem dozującym 20 µL. Wyposażony w szeregowo połączoną kolumnę wstępną i 2 kolumny PlgelMiniMIX E 3 µm 250×4,6 mm (Polymer Laboratories, Lewiston, ME, USA) pracujące w temperaturze otoczenia, eluent tetrahydrofuran (THF) przepływ 0,3 ml/min. Około 50 mg badanej próbki odważono do kolby miarowej o pojemności 10 ml i napełniono do kreski THF. Roztwory poddano analizie chromatograficznej w stałych warunkach.

Oznaczenie zawartości wody metodą Karl'a Fischera

Oznaczanie zawartości wody wykonano metodą wolumetryczną Karl'a Fischera, za pomocą aparatu T7 firmy Mettler Toledo.

Liczba kwasowa L_K

Liczbę kwasową L_K żywicy oznaczono przez miareczkowanie r-ru żywicy w metanolu mianowanym r-rem KOH, (oznaczanie miana wg normy PN-81 C-04530/01 [N3]). W tym celu odważoną próbkę żywicy (0,1-0,2 g) rozpuszczano w 60 ml metanolu w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml. Miareczkowanie prowadzono 0,1 mol/dm³ roztworem KOH wobec błękitu alkalicznego (1ml) do zmiany zabarwienia z ciemnoniebieskiego na ciemnobrązowy. Liczbę kwasową L_K obliczono korzystając ze wzoru (1).

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

$$L_K = \frac{C_{KOH} \cdot 56,1 \cdot V_{KOH}}{m} \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

V_{KOH} - objętość [ml] 0,1 mol/dm³ r-ro KOH zużytego do miareczkowania

C_{KOH} - miano roztworu KOH

m - masa próbki [g]

Liczba zmydlenia L_Z

Liczbę zmydlenia L_Z żywicy oznaczano przez zmydlenie wolnych i związanych grup kwasowych w żywicy roztworem KOH o stężeniu 0,5 mol/l, a następnie odmiareczkowanie nadmiaru KOH, który nie wziął udziału w reakcji roztworem HCl (0,5 mol/l). Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml odważono próbkę żywicy w ilości 0,1-0,2 g. Do kolby dodano 25 ml roztworu KOH (0,5 mol/l) w etanolu. Zawartość kolby ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przez 2 godz. Po zakończeniu grzania, chłodnicę zwrotną spłukano 5 ml alkoholu etylowego. Do gorącego roztworu dodano 0,5-1 ml roztworu błękitu alkalicznego i otrzymany roztwór miareczkowano mianowanym roztworem 0,5 mol/l HCl, (oznaczenie miana zgodnie z normą PN-81 C-04530/01 [N3]) do zmiany zabarwienia z brązowego na niebieski. Jednocześnie wykonano ślepą próbę. Liczbę zmydlenia L_Z obliczono korzystając ze wzoru (2).

$$L_Z = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_{HCl} \cdot 56,1}{m} \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right] \quad (2)$$

V_0 - objętość (ml) roztworu HCl (0,5 mol/dm³) użytego do zmiareczkowania próby ślepej

V_1 - objętość (ml) roztworu HCl (0,5 mol/dm³) użytego do zmiareczkowania próbki żywicy

C_{HCl} - miano roztworu HCl mol/dm³

m - masa próbki [g]

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Liczba estrowa L_E

Liczba estrowa L_E oznacza liczbę mgKOH potrzebną do zobojętnienia grup kwasowych związanych w postaci ugrupowania estrowego, a uwolnionych w procesie zmydlania 1 g próbki. Liczbę estrową L_E można obliczyć na podstawie oznaczonych liczb zmydlenia i kwasowej korzystając ze wzoru (3).

$$L_E = L_Z - L_K \text{ [mgKOH/g]} \quad (3)$$

3.3. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowej

Niemodyfikowaną żywicę o-krezolowo-furfuralową otrzymywano w reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu wobec katalizatorów aminowych i nieorganicznych soli zasadowych. Podczas prowadzenia badań zmieniano stosunki molowe reagentów, dobierano rodzaj i ilość katalizatora, a także zmieniano temperaturę i czas reakcji, sprawdzając wpływ zmienianych parametrów na przebieg reakcji i właściwości otrzymywanych żywic.

Reakcję prowadzono w następujący sposób.

Do kolby okrągłodennej o poj. 500 cm³ z czaszą grzejną, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termoparę połączoną z miernikiem temperatury firmy Almemo oraz króciec wsadu surowców wprowadzono o-krezol 1 mol (108,14 g) i furfural 1,1-2 mola (105,7-192,2 g). Reakcję kondensacji prowadzono z użyciem związków aminowych jako katalizatorów reakcji (trietyloamina 7,7 g (3,48 %wag.), monoetanolamina 4,0 g (1,69 %wag.) lub trietanolamina 9,4 g (3,88 %wag.)), w temperaturze od 110 do 140°C, w czasie od 6 do 22 godzin, lub z użyciem nieorganicznych soli zasadowych jako katalizatorów reakcji (Na₂CO₃ 0,95 g (0,4 %wag.), K₂CO₃ 0,65-1,3 g (0,3-0,53 %wag.) lub KHCO₃ 0,2-0,7 g (0,08-0,3 %wag.)), w temperaturze od 120 do 150°C, w czasie od 12 do 74 godzin. Podczas stosowania nieorganicznych soli zasadowych jako katalizatorów, układ reakcyjny był wyposażony dodatkowo w nasadkę do odbioru wody. Po zakończeniu każdej syntezy, próbkę otrzymanej żywicy poddawano charakterystyce fizykochemicznej, oznaczając

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

zawartość nieprzereagowanych substratów tj. o-krezolu i furfuralu (HPLC). Oznaczano również zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej. W tabeli 1 przedstawiono warunki reakcji i właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych w jednoetapowej reakcji kondensacji w obecności związków aminowych, natomiast w tabeli 2, warunki reakcji i właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych w jednoetapowej reakcji kondensacji w obecności nieorganicznych soli zasadowych.

Tabela 1. Parametry reakcji i właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych w obecności katalizatorów aminowych.

Nr syntezy	1	2	3
Właściwości	Parametry	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol:furfural	1:1,1	1:1,3	1:1,3
Rodzaj katalizatora reakcji, Stężenie, %wag.	Tri- etyloamina 3,48	Mono- etanoloamina 1,69	Tri- etanoloamina 3,88
Temperatura reakcji, °C	125-102	136-110	140
Czas reakcji, godz.	22	20	6
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	-	21,0	-
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	10,7	13,3	-
Zawartość wody, %wag.	-	3,3	0,32
Stan skupienia w 20 °C, mPa·s	-	4511	-

Tabela 2. Parametry reakcji i właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych w obecności nieorganicznych soli zasadowych.

Nr syntezy	4	5	6
Właściwości	Parametry	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol:furfural	1:1,3	1:1,3	1:1,3
Rodzaj katalizatora reakcji, Stężenie, %wag.	Na ₂ CO ₃ 0,4	K ₂ CO ₃ 0,4	KHCO ₃ 0,3
Temperatura reakcji, °C	130	130	130-150
Czas reakcji, godz.	34	12	60
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	11,0	2,25	1,51
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	17,3	12,47	7,73
Stan skupienia w 20°C, mPa·s	Ciało stałe	Ciało stałe	Ciało stałe

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela cd.2

Nr syntezy	7	8	9
Właściwości	Parametry	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol:furfural	1:1,6	1:2	1:1,2
Rodzaj katalizatora reakcji	KHCO ₃	KHCO ₃	K ₂ CO ₃
Stężenie, %wag.	0,08	0,07	0,48
Temperatura reakcji, °C	130-140	130-150	120-140
Czas reakcji, godz.	74	74	24
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	8,66	Żywica zżelowiała	1,98
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	29,6		12,43
Stan skupienia w 20°C, mPa·s	Ciało stałe	Ciało stałe	Ciało stałe
Nr syntezy	10	11	
Właściwości	Parametry	Parametry	
Stosunek molowy o-krezol:furfural	1:1,1	1:1,4	
Rodzaj katalizatora reakcji	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	
Stężenie, %wag.	0,3	0,53	
Temperatura reakcji, °C	120	150	
Czas reakcji, godz.	24	57	
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	9,3	1,11	
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	22,0	15,8	
Stan skupienia w 20°C, mPa·s	Ciało stałe	Ciało stałe	

3.4. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej

Niemodyfikowaną żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową otrzymano w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono polikondensację o-krezolu i furfuralu w obecności katalizatora zasadowego. W drugim etapie, do układu reakcyjnego dodawano formalinę i kontynuowano polikondensację.

Podczas prowadzenia badań zmieniano stosunki molowe reagentów, dobierano rodzaj i ilość katalizatora, a także zmieniano temperaturę i czas reakcji, sprawdzając wpływ zmienianych parametrów na przebieg reakcji i właściwości otrzymywanych żywic. Po zakończeniu każdej syntezy, próbkę otrzymanej żywicy poddawano analizie HPLC, monitorując głównie zawartości nieprzereagowanych substratów o-krezolu i furfuralu oraz analizie ESI-MS, na obecność lub

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

nieobecność grup hydroksymetylenowych w strukturze żywicy. Zawartość wolnego formaldehydu oznaczano metodą chlorowodoru hydroksyloaminy.

Reakcję prowadzono w następujący sposób.

Do kolby okrągłodennej o poj. 500 cm³ z czaszą grzejącą, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termoparę połączoną z miernikiem temperatury firmy Almemo oraz króciec wsadu surowców wprowadzono o-krezol w ilości 1 mol (108,14 g) i furfural w ilości 0,3-0,8 mola (28,8 -76,9 g). Następnie do układu dodano katalizator reakcji: 0,48 %wag. K₂CO₃ (7,83 r-ru o stężeniu 10 %) lub 0,48-0,72 %wag. KOH (7,83-11,2 g r-ru o stężeniu 10 %). Reakcje polikondensacji prowadzono w temperaturze 120°C, przez 5-11 godzin. Układ reakcyjny był wyposażony dodatkowo w nasadkę do odbioru azeotropu woda-furfural, z której furfural znajdujący się w dolnej części nasadki zawracany był do układu reakcyjnego, w celu całkowitego przereagowania. Po zakończeniu reakcji o-krezolu z furfurałem, do układu reakcyjnego dodawano formaldehyd w postaci 46 % r-ru formaliny w ilości 0,4-1,0 mola (26,1-65,3 g). Reakcję prowadzono w temperaturze 70-90°C przez 1-18 godzin. Przebieg reakcji kontrolowano, oznaczając w próbkach żywicy zawartość nieprzereagowanych substratów: o-krezolu, furfuralu i formaldehydu. Próbkę żywicy poddawano także analizie ESI-MS, monitorując obecność lub nieobecność grup hydroksymetylenowych w strukturze żywicy. Parametry reakcji oraz właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowych otrzymanych w dwuetapowej reakcji polikondensacji przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry reakcji i właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowych otrzymanych w dwuetapowej reakcji.

Nr syntezy	12	13
Właściwości	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol-furfural-formaldehyd	1:0,5:0,5	1:0,8:0,4
Rodzaj katalizatora reakcji	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Stężenie, %wag.	0,48	0,48
Temperatura reakcji, °C (I etap/II etap)	120/70	120/90
Czas reakcji, godz. (I etap/II etap)	11/10	11/4
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	14,4	4,8
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 0,1	4,76
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag	1,63	1,13
Stan skupienia, 20°C	Ciało stałe	Ciało stałe

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela cd.3

Nr syntezy	14	15
Właściwości	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol-furfural-formaldehyd	1:0,6:0,9	1:0,3:1,0
Rodzaj katalizatora reakcji	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Stężenie, %wag.	0,48	0,48
Temperatura reakcji, °C (I etap/II etap)	120/90	120/90
Czas reakcji, godz. (I etap/II etap)	11/7	5/18
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	6,56	27,3
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,9	0,1
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag	3,10	3,87
Stan skupienia, 20°C	Ciało stałe	Ciało stałe
Nr syntezy	16	17
Właściwości	Parametry	Parametry
Stosunek molowy o-krezol-furfural-formaldehyd	1:0,65:0,65	1:0,65:0,65
Rodzaj katalizatora reakcji	K ₂ CO ₃	KOH
Stężenie, %wag.	0,48	0,48
Temperatura reakcji, °C (I etap/II etap)	120/90	120/90
Czas reakcji, godz. (I etap/II etap)	11/1	11/1
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	11,4	5,18
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	1,66	1,09
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	2,6	0,54
Stan skupienia, 20°C	Ciało stałe	Ciało stałe
Nr syntezy	18	
Właściwości	Parametry	
Stosunek molowy o-krezol-furfural-formaldehyd	1:0,65:0,65	
Rodzaj katalizatora reakcji	KOH	
Stężenie, %wag.	0,72	
Temperatura reakcji, °C (I etap/II etap)	120/90	
Czas reakcji, godz. (I etap/II etap)	11/1	
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	2,2	
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,2	
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	
Stan skupienia, 20°C	Ciało stałe	

3.5. Eteryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej n-butanolem i 2-etyloheksanolem

Reakcji eteryfikacji poddano żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową otrzymaną w dwuetapowej reakcji wg przepisu podanego pkt. 3.4. Do eteryfikacji wykorzystano żywicę otrzymaną w warunkach opisanych dla syntezy nr 18 (tabela 3). Reakcję polikondensacji niemodyfikowanej żywicy rezolowej przeznaczonej do przeprowadzenia reakcji eteryfikacji prowadzono w kolbie o poj. 1000 cm³. Po zakończeniu reakcji polikondensacji (warunki reakcji jak w syntezie nr 18) i pobraniu próbki żywicy do badań, do układu reakcyjnego od razu wprowadzono wybrany alkohol (n-butanol lub 2-etyloheksanol) oraz katalizator reakcji eteryfikacji (kwas dikarboksylowy: szczawiowy, malonowy, adypinowy, bursztynowy lub sebacynowy). Podczas prowadzenia badań, w kolejnych syntezach zmieniano, ilość wybranego alkoholu oraz rodzaj i ilość katalizatora. Katalizator dodawano w takiej ilości, żeby uzyskać roztwór żywicy o pH odpowiednio w zakresie 6-5, 5-4, lub 4-3. Reakcję eteryfikacji żywicy rezolowej prowadzono metodą destylacji azeotropowej w tej samej aparaturze laboratoryjnej, w której prowadzono kondensację. Kolba o pojemności 2000 cm³ była wyposażona w nasadkę Deana-Starka do odbioru azeotropu n-butanol/2-etyloheksanol-woda i zawrotu n-butanolu/ 2-etyloheksanolu do środowiska reakcji. Wybrany alkohol (n-butanol, 2-etyloheksanol) zastosowano w ilościach 40 %wag. (142 g), 60 %wag (320 g) lub 80 %wag (852 g) w przeliczeniu na żywicę. Alkohol n-butyłowy lub 2-etyloheksylowy oraz katalizator kwasowy (kwas szczawiowy, kwas malonowy, kwas adypinowy, kwas bursztynowy, kwas sebacynowy) dodawano do niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, a następnie układ reakcyjny podgrzewano do temperatury 110°C, prowadząc destylację azeotropową, do całkowitego usunięcia wody z układu, co trwało 5 - 25 h. W czasie reakcji systematycznie oznaczano lepkość roztworu żywicznego i zawartość wody w roztworze żywicznym oraz w nasadce. Po zakończonej reakcji, pobrane próbki roztworu żywicznego poddawano charakterystyce fizykochemicznej, monitorując zawartość nieprzereagowanych substratów: o-krezolu, furfuralu i formaldehydu. Oznaczano także zawartość substancji nielotnych. Warunki procesu wpływające na przebieg reakcji eteryfikacji oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanych żywic zamieszczono w tabelach 4-17.

3.5.1. Badanie wpływu ilości n-butanolu i pH środowiska reakcyjnego na przebieg eteryfikacji

W pierwszym etapie badań nad eteryfikacją, reakcję prowadzono przy zawartości 40 %wag. n-butanolu i w obecności kwasu malonowego, który wprowadzano do układu w postaci 50 %-owego roztworu dodając go w takiej ilości, aby uzyskać pH roztworu reakcyjnego w zakresie 6-5. Szczegółowe warunki procesu zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Warunki procesowe w reakcji eteryfikacji żywicy n-butanolem (40 %wag.) w obecności kwasu malonowego (pH=5,6).

n-butanolu 40 %, kwas malonowy, pH=5,6							Substancje nielotne, %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	215	0,11	1,55	0,05	-	-
2	90	5	844	0,17	1,10	0,05	56,06	-
3	112	10	3 277	0,13	1,82	0,00	58,68	4,95
4	120	15	11 158	0,09	1,71	0,00	59,42	1,34
5	120	20	34 800	0,11	1,45	0,00	61,47	0,50

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

W drugiej kolejności zbadano przebieg reakcji przy zawartości 60 %wag. n-butanolu w obecności kwasu malonowego, który dodano do układu reakcyjnego w takiej ilości, aby uzyskać pH w zakresie 5-4. Szczegółowe warunki procesu zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Warunki procesowe w reakcji eteryfikacji n-butanolem (60 %wag.), w obecności kwasu malonowego (pH=4,5).

n-butanolu 60 %, kwas malonowy, pH=4,5							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	20	0,09	1,09	0,00	-	-
2	98	5	44	0,08	1,52	0,00	33,95	-
3	117	10	52	0,13	1,19	0,05	35,07	2,30
4	117	15	97	0,13	1,31	0,00	39,32	0,80
5	118	20	144	0,12	1,22	0,06	41,95	0,44

Następnie zbadano przebieg eteryfikacji przy zawartości 80 %wag. n-butanolu w obecności kwasu malonowego, dodanego w takiej ilości, aby uzyskać pH w zakresie 4-3. Szczegółowe warunki procesu zamieszczono w tabeli 6.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 6. Warunki procesowe w reakcji eteryfikacji n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu malonowego (pH=3,0).

n-butanol 80 %, kwas malonowy, pH=3,0							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	~8,0	0,00	0,57	0,08	-	-
2	107	5	~8,1	0,00	0,55	0,08	16,35	-
3	111	10	~10,8	0,00	0,47	0,00	16,61	13,58
4	111	15	~27,0	0,00	0,31	0,00	16,74	5,53
5	114	20	~22,5	0,00	0,35	0,00	17,52	0,43

W kolejnym etapie zbadano przebieg reakcji eteryfikacji przy zawartości 80 %wag. n-butanolu, w obecności różnych kwasów dikarboksylowych (kwasu szczawiowego, kwasu bursztynowego, kwasu adypinowego lub kwasu sebacynowego), które wprowadzano do układu reakcyjnego w postaci 50 %-owych roztworów dodając je do układu reakcyjnego w takiej ilości, aby uzyskać pH w zakresie 3-4. Szczegółowe warunki procesu zamieszczono w tabelach 7-10.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 7. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji żywicy n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu szczawiowego (pH= 3,0).

n-butanol 80 %, kwas szczawiowy, pH=3,0							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol -woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	7,0	0,00	0,53	0,19	17,03	-
2	97	5	9,5	0,00	0,40	0,20	17,83	21,02
3	112	10	9,1	0,00	0,44	0,20	18,10	10,03
4	114	15	9,8	0,00	0,44	0,17	18,27	2,65
5	114	20	12,1	0,00	0,56	0,02	19,91	0,56

Tabela 8. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu bursztynowego (pH=4,3).

n-butanol 80 %, kwas bursztynowy, pH=4,3							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	5,3	0,00	0,47	0,07	-	-
2	106	5	6,7	0,00	0,39	0,00	15,43	-
3	111	10	7,4	0,00	0,38	0,01	15,20	-
4	114	15	7,7	0,00	0,32	0,05	15,38	6,30
5	115	20	8,4	0,00	0,38	0,03	16,14	1,90
6	115	25	8,6	0,00	0,46	0,02	15,84	0,50

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 9. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu adypinowego (pH =5,3).

n-butanol 80 %, kwas adypinowy, pH=5,3							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	8,0	0,00	0,46	0,08	17,08	-
2	111	5	9,8	0,00	0,41	0,06	18,84	-
3	114	10	11,2	0,00	0,43	0,02	19,55	6,30
4	115	15	12,3	0,00	0,47	0,00	20,60	1,80
5	115	20	13,8	0,00	0,46	0,00	21,66	1,50
6	116	25	18,3	0,00	0,52	0,00	23,51	0,40

Tabela 10. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu sebacynowego (pH = 5,4).

n-butanolu 80 %, kwas sebacynowy, pH=5,4							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka - butanol- woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	7,8	0,00	0,55	0,19	-	-
2	111	5	10,6	0,00	0,38	0,09	18,34	21,28
3	114	10	15,9	0,00	0,40	0,00	18,91	7,23
4	114	15	13,9	0,00	0,42	0,00	19,34	2,40
5	114	20	13,6	0,00	0,38	0,00	20,47	1,17
6	115	25	13,5	0,00	0,47	0,00	21,74	0,42

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

3.5.2. Badanie wpływu ilości 2-etyloheksanolu i pH środowiska reakcyjnego na przebieg eteryfikacji

W pierwszej kolejności reakcję eteryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej 2-etyloheksanolem prowadzono w obecności kwasu malonowego. Kwas malonowy wprowadzano do układu reakcyjnego w postaci 50 %-owego roztworu dodając go w takiej ilości, aby uzyskać pH w zakresie 6-5, 5-4 lub 4-3. Zmieniało także ilość 2-etyloheksanolu w układzie reakcyjnym dodając go w ilości 40 %wag., 60 %wag. lub 80 %wag. Szczegółowe warunki procesu eteryfikacji 2-etyloheksanolem prowadzonej wobec kwasu malonowego zamieszczono w tabelach 11-13.

Tabela 11. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (40 %wag.) w obecności kwasu malonowego (pH=5).

2-etyloheksanol 40 %, kwas malonowy, pH=5							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka -2- etyloheksa- nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	3 524	0,19	1,46	0,00	-	-
2	110- 135	5	stała	Brak oznaczeń próbka nierozpuszczalna			81,25	-

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 12. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (60 %wag.) w obecności kwasu malonowego (pH=4).

2-etyloheksanol 60 %, kwas malonowy, pH=4							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka 2- etyloheksa- nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	180	0,14	1,48	0,00	-	-
2	110	5	735	0,07	1,45	0,00	38,50	-
3	148	10	stała	0,00	1,38	0,00	56,61	1,64

Tabela 13. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu malonowego (pH= 3).

2-etyloheksanol 80 %, kwas malonowego, pH=3							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka -2- etyloheksa nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	31,5	0,09	0,89	0,00	-	-
2	110	5	51	0,07	0,93	0,00	20,33	-
3	143	10	52	0,06	0,92	0,00	19,59	0,73
4	154	15	72	0,06	0,90	0,00	19,77	1,14
5	160	20	248	0,03	0,89	0,00	20,57	0,59

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

W kolejnych syntezach reakcję eteryfikacji prowadzono stosując 2-etyloheksanol w ilości 80 %wag., zmieniając kwasy dikarboksyłowe stosowane jako katalizatory reakcji. Kwas szczawiowy, kwas bursztynowy, kwas adypinowy lub kwas sebacynowy wprowadzano do układu reakcyjnego w postaci 50%-owego roztworu, który dodawano w takiej ilości, aby uzyskać pH w zakresie 3-4. Szczegółowe warunki procesu eteryfikacji żywicy 2-etyloheksanolem stosowanym w ilości 80 %wag. w obecności różnych kwasów dikarboksyłowych zamieszczono w tabelach 14-17.

Tabela 14. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu szczawiowego (pH=3).

2-etyloheksanol 80 %, kwas szczawiowy, pH=3							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka 2-etylo- heksanol -woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji °C	Czas reakcji godz.	Lepkość mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	10,2	0,00	0,41	0,03	17,89	-
2	110	5	10,0	0,00	0,38	0,00	18,26	68,80
3	158	10	11,0	0,00	0,37	0,05	18,00	1,65
4	170	15	11,1	0,00	0,39	0,00	20,00	0,80
5	172	20	12,1	0,00	0,38	0,00	19,91	0,50

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 15. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu bursztynowego (pH=4,2).

2-etyloheksanol 80 %, kwas bursztynowy pH=4,2							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka 2- etyloheksa- nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	11,0	0,02	0,51	0,16	16,69	-
2	110	5	22,0	0,00	0,44	0,08	17,40	-
3	173	10	25,0	0,00	0,43	0,04	18,0	0,87
4	174	15	30,0	0,00	0,42	0,04	19,0	0,50

Tabela 16. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu adypinowego (pH=4,2).

2-etyloheksanol 80 %, kwas adypinowy, pH=4,2							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka 2- etyloheksa- nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	20,0	0,00	0,43	0,02	17,89	-
2	110	5	25,0	0,00	0,49	0,00	20,50	-
3	160	10	24,0	0,00	0,48	0,00	21,50	1,10
4	170	15	25,0	0,00	0,45	0,00	22,50	0,50
5	172	20	26,0	0,00	0,44	0,00	22,00	0,40

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 17. Warunki procesowe reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu sebacynowego (pH = 5,5).

2-etyloheksanolu 80 %, kwas sebacynowy, pH=5,5							Substancje nielotne %wag.	H ₂ O %wag. nasadka 2- etyloheksa- nol-woda
Warunki procesu				Zawartość nieprzereagowanych reagentów, %wag.				
Lp.	Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, godz.	Lepkość, mPa·s 20°C	furfural	o- krezol	formaldehyd		
1	20	0	30,0	0,00	0,5	0,00	17,89	-
2	110	5	32,0	0,00	0,41	0,00	21,70	-
3	172	10	33,0	0,00	0,38	0,00	22,00	1,6
4	172	15	32,0	0,00	0,38	0,00	22,20	0,8
5	173	20	35,0	0,00	0,37	0,00	22,30	0,5

3.6. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej kwasami tłuszczowymi

Żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową otrzymaną w dwuetapowej reakcji polikondensacji, w warunkach opisanych w części doświadczalnej (pkt.3.4) dla syntezy nr 18 (tabela 3), poddano reakcji estryfikacji za pomocą nienasyconego kwasu tłuszczowego: oleinowego i linolowego. Reakcję polikondensacji niemodyfikowanej żywicy rezolowej przeznaczonej do przeprowadzenia reakcji estryfikacji prowadzono w kolbie o poj. 1000 cm³. Po zakończeniu reakcji polikondensacji (warunki reakcji jak w syntezie nr 18) otrzymaną żywicę po ochłodzeniu do temp. 90°C, wylano na aluminiową tacę. Żywica, która w temperaturze pokojowej miała postać twardego i kruchego ciała stałego, została następnie rozdrobniona za pomocą ręcznego młotka do postaci drobnego proszku i w takiej postaci była wykorzystywana do estryfikacji.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Reakcję estryfikacji prowadzono na kilka sposobów w różnych układach reakcyjnych: w rozpuszczalniku lub w stopie, bez katalizatora oraz z zastosowaniem katalizatora kwasowego (kwas fosforowy) lub enzymatycznego (Novozym 435).

Podczas prowadzenia badań zmieniano stosunki wagowe żywicy niemodyfikowanej kwasu tłuszczowego, stosowano dwa różne kwasy tłuszczowe (kwas oleinowy lub kwas linolowy), zmieniano ilość katalizatora enzymatycznego oraz dobierano ilość i rodzaj rozpuszczalnika, badając wpływ warunków prowadzenia reakcji na przebieg reakcji estryfikacji.

3.6.1. Reakcja estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej w układzie rozpuszczalnikowym w obecności kwasu fosforowego

5-20g żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej wprowadzono do kolby o pojemności 500 cm³. Następnie do kolby wprowadzono kwas oleinowy w ilości 5-70 g (0,018-0,248 mola) oraz ksylen w ilości 10-90 g (0,094-0,848 mola) i kwas fosforowy w ilości 0,5-0,7 g (0,005-0,007 mola). Reakcję estryfikowanej żywicy prowadzono metodą destylacji azeotropowej. Kolba o pojemności 500 cm³ była wyposażona w nasadkę Deana-Starka do odbioru azeotropu ksylen-woda i zawrotu ksylenu do środowiska reakcji. Kolbę wyposażono także w rurkę barbotażową z dopływem azotu. Układ reakcyjny ogrzewano do temperatury 98°C, prowadząc destylację azeotropową, do momentu zaprzestania wydzielania się wody w układzie, co trwało 15 - 40 h. Reakcja estryfikacji zakończyła się przy osiągnięciu temperatury 150°C. Po zakończeniu reakcji estryfikacji, układ reakcyjny schłodzono do temperatury 20-25°C. Następnie z kolby zdekantowano rozpuszczalnik (ksylen), a żywicę zalano metanolem i pozostawiono do rozpuszczenia. Dnia następnego okazało się, że żywica się nie rozpuściła.

Próbowano również rozpuścić żywicę w rozpuszczalnikach tj. ksylen, aceton, toluen. Jak się okazało bez skutecznie. Warunki procesowe reakcji estryfikacji prowadzonej w rozpuszczalniku, wobec kwasu fosforowego jako katalizatora zamieszczono w tabeli 18.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 18. Warunki procesowe reakcji estryfikacji prowadzonej w rozpuszczalniku w obecności kwasu fosforowego

Nr syntezy	19	20
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	20,0	20,0
Kwas oleinowy, g	70,0	70,0
Ksylen, g	10,0	10,0
Kwas fosforowy 85%, katalizator, g	0,5	-
Temperatura reakcji, °C	98-150	98-150
Czas reakcji, h	15	15
Zawartość wody, %wag.	0,024	0,071
Dopływ azotu	z azotem	bez azotu
Nr syntezy	21	22
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	20,0	20,0
Kwas oleinowy, g	50,0	10
Ksylen, g	30,0	70,0
Kwas fosforowy 85%, katalizator, g	brak	0,7
Temperatura reakcji, °C	98-140	93-140
Czas reakcji, h	15	15
Zawartość wody, g	1,16	1,36
Dopływ azotu	z azotem	bez azotu
Nr syntezy	23	24
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	15,0	5,0
Kwas oleinowy, g	5,0	5,0
Ksylen, g	80,0	90,0
Kwas fosforowy 85%, katalizator, g	-	-
Temperatura reakcji, °C	80-140	94-140
Czas reakcji, h	35	40
Zawartość wody, g	1,5	0,45
Dopływ azotu	z azotem	bez azotu

3.6.2. Reakcja estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej prowadzona w układzie bezrozpuszczalnikowym (w stopie)

20-40g żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej wprowadzono do kolby o pojemności 500 cm³. Następnie do kolby dodano kwas oleinowy w ilości 5,4-20 g (0,019-0,071mola). Kolbę, w której prowadzona była reakcja estryfikacji, wyposażono w nasadkę do odbioru wody, ogrzano układ reakcyjny do temperatury 60°C i rozpoczęto reakcję prowadząc oddestylowanie wody z układu. W czasie 2 h temperatura stopu wzrosła do 127°C. Reakcja estryfikacji zakończyła się przy osiągnięciu temperatury 127°C. Po zakończeniu reakcji estryfikacji, układ reakcyjny schłodzono do temperatury 20-25°C. Następnie do kolby wlewo metanol. Roztwór żywiczny pozostawiono do rozpuszczenia. Dnia następnego okazało się, że żywica się nie rozpuściła. Próbowano również rozpuścić żywicę w rozpuszczalnikach tj. ksylen, aceton, toluen. Jak się okazało bezskutecznie. Warunki procesowe reakcji estryfikacji prowadzonej w stopie zamieszczono w tabeli 19.

Tabela 19. Warunki procesowe prowadzenia reakcji estryfikacji w stopie.

Nr syntezy	25	26
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	40,0	20,0
Kwas oleinowy, g	5,4	20,0
Temperatura reakcji, °C	60-127	60-120
Czas reakcji, h	2	2
Zawartość wody, g	2,3	1,2

3.6.3. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej w obecności Novozymu 435

Reakcję estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej kwasem oleinowym lub kwasem linolowym, w obecności katalizatora enzymatycznego Novozymu 435, prowadzono w mieszaninie dwóch rozpuszczalników niepolarnych toluenu i n-heksanu. Reakcję prowadzono w kolbie o pojemności 500 cm³, wyposażonej w nasadkę Deana-Starka do odbioru azeotropu toluen i n-heksan/woda i zawrotu rozpuszczalników niepolarnych (toluenu i n-heksanu) do środowiska reakcji.

Do kolby wprowadzano 10 lub 30 g żywicy oraz kwas oleinowy w ilości 1-17 g (0,0035-0,06 mola) lub kwas linolowy w ilości 4,25-8,5 g (0,015-0,03 mola). Następnie do układu reakcyjnego dodawano rozpuszczalniki niepolarne: toluen w ilości 55-140 g (0,597-1,519 mola) i n-heksan w ilości 25-70 g (0,29-0,812 mola) oraz katalizator enzymatyczny Novozym 435, w ilości 1-4 g. Układ reakcyjny zakwaszano do pH=4 przy zastosowaniu 85 % r-ru kwasu fosforowego i ogrzewano do wrzenia, w sposób ciągły odprowadzając wodę wydzielającą się w reakcji estryfikacji. Przez cały czas prowadzenia reakcji, temperatura układu mieściła się w granicach 70-85°C. Po zakończeniu reakcji estryfikacji (kiedy woda przestawała się wydzielać), rozpuszczalniki niepolarne dekantowano z nad żywicy, a następnie żywicę rozpuszczano w metanolu otrzymując 50%-owy roztwór żywiczny. Metanолоwый roztwór żywicy, przefiltrowano, odzyskując w ten sposób katalizator, który przemywano trzykrotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej (20-25°C), a następnie stosowano do kolejnych syntez. Z roztworu żywicznego odparowywano metanol, w temp. pokojowej (20-25°C), otrzymując estryfikowaną żywicę o stanie skupienia ciała stałego. Warunki procesowe reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej kwasem oleinowym lub linolowym, w obecności Novozymu 435 przedstawiono w tabelach 20 i 21.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 20. Warunki procesowe reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej, kwasem oleinowym, w obecności Novozymu 435.

Nr syntezy	27	28
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	10,0	10,0
Kwas oleinowy, g	1,0	1,0
n-heksan, g	25,0	60,0
Toluen, g	55,0	-
Novozym 435, g	1,0	1,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	77-87	56-64
Czas reakcji, h	5-10	5-10
Nr syntezy	29	30
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowanej, g	10,0	10,0
Kwas oleinowy, g	4,0	8,0
n-heksan, g	25,0	25,0
Toluen, g	55,0	55,0
Novozym 435, g	2,0	4,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	76-86	77-89
Czas reakcji, h	5-10	5-10
Nr syntezy	31	32
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	10,0	30,0
Kwas oleinowy, g	17,0	5,0
n-heksan, g	60,0	70,0
Toluen, g	-	140,0
Novozym 435, g	1,0	1,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	60-65	80-88
Czas reakcji, h	5-10	5-10
Nr syntezy	33	
Właściwości	Parametry	
Żywica niemodyfikowana, g	30,0	
Kwas oleinowy, g	8,5	
n-heksan, g	70,0	
Toluen, g	140,0	
Novozym 435, g	1,0	
Środowisko kwasowe, pH	5-4	
Temperatura reakcji, °C	74-85	
Czas reakcji, h	5-10	

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 21. Warunki procesowe reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej kwasem linolowym w obecności Novozymu 435.

Nr syntezy	34	35
Właściwości	Parametry	Parametry
Żywica niemodyfikowana, g	10,0	30,0
Kwas linolowy, g	4,25	5,0
n-heksan, g	25,0	60,0
Toluen, g	55,0	140,0
Novozym 435, g	2,0	3,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	72-87	66-88
Czas reakcji, h	5-10	5-10
Nr syntezy	36	
Właściwości	Parametry	
Żywica niemodyfikowanej, g	30,0	
Kwas linolowy, g	8,5	
n-heksan, g	70,0	
Toluen, g	140,0	
Novozym 435, g	1,0	
Środowisko kwasowe, pH	5-4	
Temperatura reakcji, °C	73-85	
Czas reakcji, h	5-10	

3.7. Badanie właściwości powłokotwórczych

Eteryfikowane i estryfikowane żywice wykorzystano do otrzymania powłok. W tym celu sporządzono roztwory żywiczne, o lepkości w zakresie 400-1000 mPa·s. Żywice eteryfikowane były przygotowane w postaci roztworów w n-butanolu lub 2-etyloheksanolu. Żywice estryfikowane były przygotowane w postaci roztworów w 2-heksanonie. Żywiczne roztwory nałożono aplikatorem szczelinowym na płytki ze stali kwasoodpornej (gatunek 1.4301, symbol EN X5CrNi18-10) i na płytki szklane. Wykorzystano aplikator szczelinowy pozwalający na otrzymanie warstw mokrych o grubości 30 µm. Powłoki suszono w temperaturze 20-25°C przez 24 h (odparowanie rozpuszczalnika), a następnie w temperaturze 150°C przez 1 h. Otrzymane powłoki poddano podstawowym badaniom oznaczając: grubość powłoki suchej, elastyczność powłoki metodą zginania na sworzniu stożkowym w zakresie średnic od 27 do 4 mm, twardość powłoki metodą wahadła, odporność na uderzenia, tłoczność, przyczepność do podłoża (metod siatki nacięć) oraz oznaczono kąt zwilżania.

3.7.1. Badania powłok polimerowych

Test pomiaru grubości powłoki

Pomiaru grubości powłoki dokonano zgodnie z normą PN-EN ISO 2808 [N4]. Miernikiem (grubościomierz) mierzono grubość suchej powłoki żywicznej na podłożu metalowym i szklanym. Najpierw przeprowadzono kalibrację w celu wyznaczenia punktu zerowego na podłożu metalowym lub szklanym bez powłoki. Następnie dokonano pomiaru właściwego na podłożu metalowym lub szklanym z nałożoną powłoką żywiczną. Aparat pokazuje wynik pomiaru w jednostkach μm .

Test pomiaru elastyczności

Elastyczność powłoki żywicznej kontrolowano metodą zginania, zgodnie z normą PN-EN ISO 4618 [N5]. Zginanie płytki z naniesioną powłoką odbywało się wokół stożkowego trzpienia o średnicy 27-4 mm. Jako wynik rejestrowano średnicę trzpienia, przy której zaobserwowano pęknięcie powłoki. Im mniejsza średnica trzpienia tym elastyczność powłoki jest lepsza.

Test pomiaru twardości metodą Persoza 12°

Twardość powłoki żywicznej oznaczano metodą wahadłową na podłożu szklanym, zgodnie z normą PN-EN ISO 1522 [N6]. Do oznaczenia twardości wykorzystano wahadło Persoza odchylone o 12° od pionu. Wahadło po delikatnym oparciu na powłoce, odchylono o 12° od pionu i zwolniono mechanizm, wprawiając wahadło w ruch. Po zakończeniu pomiaru odczytano wskazanie licznika wahan. Jednocześnie wyznaczono tzw. stałą szklaną dokonując pomiaru, na płytce szklanej bez powłoki. Twardość względną powłoki obliczono wg wzoru (4) jako stosunek czasu zanikania wahań wahadła na badanej powłoce (a) do czasu zanikania wahadła na płytce szklanej (b). Względna twardość powłoki stanowi wielkość bezwymiarową i jest wyrażana ułamkiem dziesiętnym.

$$\text{Twardość względna} = \frac{a}{b} \quad (4)$$

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Test odporności na uderzenia

Badanie odporności powłoki na uderzenia, wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 10027 [N7]. Badanie polegało na opuszczeniu ciężarka o masie 1 kg i średnicy 2 cm z wyznaczonej wysokości, na płytkę metalową pokrytą powłoką żywiczną. Ciężarek został podniesiony na wysokość 50 cm, a następnie opuszczony powodując mechaniczne odkształcenie badanej powłoki. Miejsce odkształconej powłoki oceniono przy użyciu lupy.

Test tłoczności powłoki

Odporność powłoki na tłoczenie, wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 20482 [N8] na płytce metalowej. Aparat służący do oceny odporności powłoki na tłoczenie jest wyposażony w matrycę z hartowanej stali, mechanizm mocujący płytkę metalową z powłoką i stempel z kulą. Badanie polega na wtłaczaniu kulki metalowej w płytkę metalową z powłoką. Ruch stempla uruchamiany jest poprzez przekładnię umieszczoną w obudowie, a następnie obracany ręczną korbką. Obracając korbą zgodnie z ruchem wskazówek zegara przesuwamy stempel tłoczący, zapewniając jednocześnie odpowiednią siłę tłoczenia. Korbką kręcimy tak długo, aż pojawi się pierwsze pęknięcie na powłoce żywicznej i odczytujemy wynik jako głębokość wtłoczenia stempla. Im większa głębokość, tym większa elastyczność powłoki i większa odporność na tłoczenie.

Test przyczepności (adhezji) powłoki do podłoża

Do badania adhezji wykorzystano metodę siatki nacięć. Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 2409 [N9]. Polegało ono na wykonaniu na powierzchni powłoki dwóch prostopadłych cięć specjalnym nożem, wyposażonym w sześć równoległych ostrzy, pomiędzy którymi odległość wynosi 1 mm. Powstała w ten sposób siatka nacięć. Na powstałą siatkę naklejono następnie specjalną taśmę, po czym gwałtownie ją oderwano. Otrzymaną siatkę nacięć, oglądano pod lupą z 5-ciokrotnym powiększeniem i porównano jej obraz z obrazami wzorcowymi, zawartymi w normie. Wynik pomiaru określa się w liczbach od 0 (adhezja bardzo dobra) do 5 (brak adhezji).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Oznaczenie kąta zwilżania

Kąt zwilżania oznaczano na powłokach otrzymanych z żywicy niemodyfikowanej oraz żywic eteryfikowanych i estryfikowanych. Oznaczenie wykonano metodą wiszącej kropli przy użyciu goniometru (OCA 15EC, DataPhysics, Filderstadt, Niemcy). Do gromadzenia i przetwarzania danych wykorzystano oprogramowanie SCA20_U. Oprogramowanie to umożliwiło pomiar kątów zwilżania (WCA) dla kropli wody spadającej na polimerową powłokę.

4. Omówienie wyników

Celem pracy doktorskiej było opracowanie sposobu otrzymywania modyfikowanej (etryfikowanej i/lub estryfikowanej) żywicy rezolowej na bazie furfuralu jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych stosowanych w przemyśle lakierniczym.

W omówieniu wyników przedstawiono i opisano sposób otrzymywania i właściwości niemodyfikowanej i modyfikowanej żywicy rezolowej opartej na furfuralu.

Niemodyfikowaną żywicę rezolową otrzymywano w jednoetapowej reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu oraz w dwuetapowej reakcji polikondensacji o-krezolu, furfuralu i formaldehydu.

Wybraną niemodyfikowaną żywicę rezolową, która miała najlepsze właściwości i spełniała założone wymagania poddano eteryfikacji n-butanolem i 2-etyloheksanolem oraz estryfikacji kwasem oleinowym i kwasem linolowym.

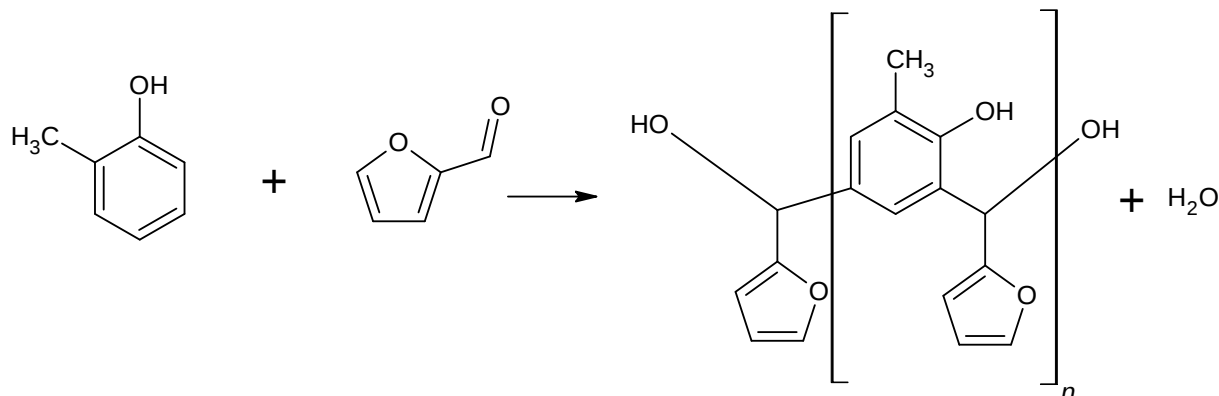
Otrzymane modyfikowane żywice wykorzystano jako materiał powłokotwórczy. Przeprowadzono testy aplikacyjne i oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne utwardzonych powłok na płytkach szklanych i metalowych.

4.1. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowej

Pierwszym krokiem zaplanowanym w pracy doktorskiej było przeprowadzenie badań, nad otrzymaniem żywicy rezolowej z o-krezolu i furfuralu. Reakcję polikondensacji o-krezolu z furfurałem prowadzono w obecności katalizatorów aminowych i nieorganicznych soli zasadowych. Celem tych badań było otrzymanie żywicy posiadającej wolne grupy hydroksymetylofurfuralowe, które można by wykorzystać do modyfikacji przez eteryfikację alkoholami lub estryfikację nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Na podstawie danych literaturowych [14, 17, 18], aby uzyskać żywicę furfuralową typu rezolowego, należy reakcję kondensacji prowadzić przy nadmiarze molowym furfuralu do o-krezolu, w obecności

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

katalizatorów zasadowych. Przebieg takiej reakcji przedstawiono schematycznie na rysunku 20.



Rys. 20 Schemat reakcji otrzymywania rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowej.

Reakcję kondensacji o-krezolu i furfuralu prowadzono w różnych warunkach procesowych: dobierano rodzaj i ilość katalizatora, stosowano różne temperatury i czasy reakcji oraz zmieniano stosunki molowe reagentów. Głównym powodem zmian parametrów procesu było dążenie do uzyskania żywicy zawierającej aktywne grupy hydroksymetylofurfuralowe. Jednocześnie starano się otrzymać w krótkim czasie żywicę, w której zawartość nieprzereagowanych substratów byłaby jak najmniejsza.

4.1.1. Badanie wpływu katalizatorów aminowych na przebieg reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu

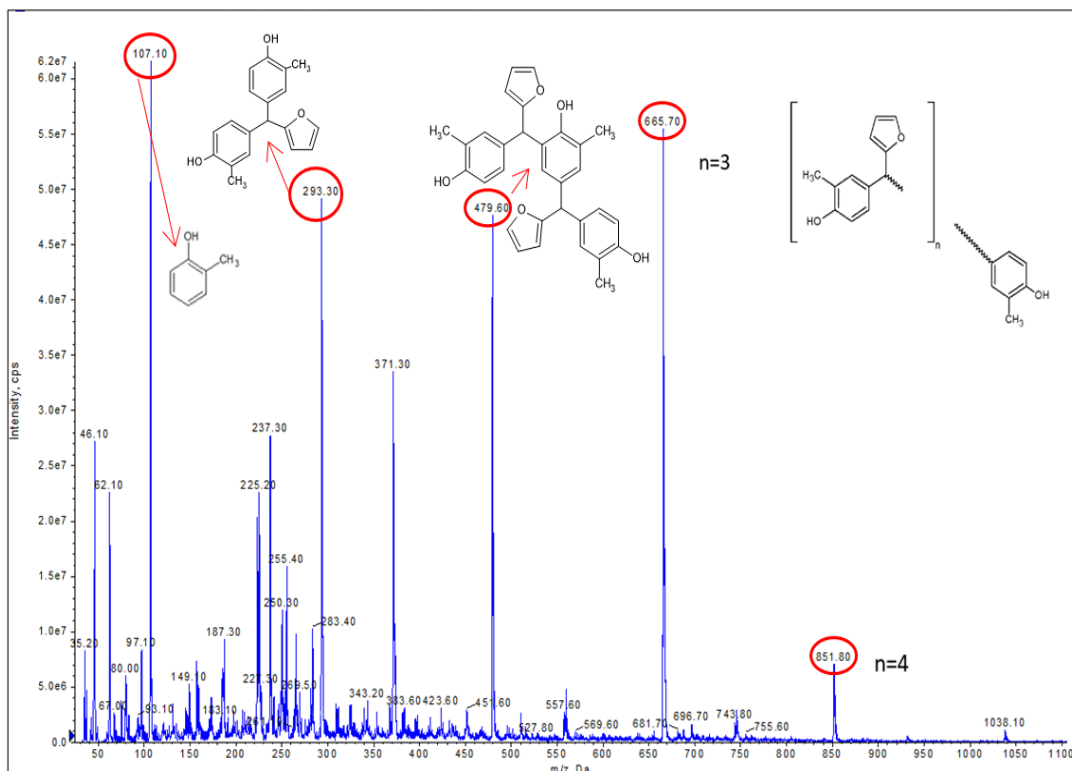
Pierwszą serię badań nad otrzymywaniem żywicy rezolowej wykonano z zastosowaniem amin jako katalizatorów. Do katalizowania reakcji wybrano trzy różne aminy: trietyloaminę, monoetanolaminę oraz trietanolaminę. Według doniesień literaturowych żywice rezolowe fenolowo-formaldehadowe można otrzymać w obecności amin [17]. Natomiast w literaturze publikacyjnej i patentowej nie znaleziono informacji o otrzymywaniu rezoli fenolowo-furfuralowych w obecności

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

amin.

Reakcję kondensacji o-krezolu i furfuralu, prowadzono przy stosunku molowym reagentów od 1:1,1 do 1:1,3. Do reakcji użyto furfural w molowym nadmiarze do o-krezolu, aby uzyskać żywicę typu rezolowego. Katalizator aminowy dodawano w ilości od 1,69 do 3,88 %wag. Reakcję prowadzono w temperaturze od 140 do 102°C w czasie od 6 do 22 godzin. Szczegółowe warunki prowadzenia reakcji przedstawiono w tabeli 1 w części doświadczalnej. Podczas prowadzenia badań zmieniano stosunki molowe reagentów, dobierano rodzaj i ilość katalizatora, a także zmieniano temperaturę i czas reakcji. Głównym powodem tych zmian było uzyskanie żywicy rezolowej z niskimi zawartościami nieprzereagowanych substratów (o-krezol, furfural) i grupami hydroksymetylofurfuralowymi nadającymi się do modyfikacji. Po zakończeniu każdej syntezy, próbkę otrzymanej żywicy poddawano pełnej charakterystyce fizykochemicznej (Tabela 1) i analizie ESI-MS. Monitorowano głównie zawartość nieprzereagowanego o-krezolu i furfuralu, badano lepkość i ilość wydzielonej wody. Na podstawie analizy ESI-MS sprawdzano możliwość uzyskania żywicy zawierającej grupy hydroksymetylofurfuralowe. Na podstawie otrzymanych wyników (tabela 1) uznano, że katalizatory aminowe, trietyloamina i monoetanolamina, nie są odpowiednie dla właściwego przebiegu reakcji między o-krezolem, a furfurałem. W obecności tych katalizatorów czas reakcji był zbyt długi (20-22 h), a mieszanina poreakcyjna zawierała duże ilości nieprzereagowanych substratów: 21 %wag o-krezolu i 10-13,3 %wag. furfuralu. Dodatkowo w układzie reakcyjnym wydzielala się woda, która spowodowała obniżenie temperatury reakcji z 136°C do 102°C, a tym samym spowolniła reakcję chemiczną. Z kolei w obecności trietanolaminy przy czasie 6 godzin i przy temperaturze 140°C, reakcja polikondensacji nie zachodziła, nie obserwowano wydzielającej się wody.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 21. Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym o-krezolu do furfuralu 1:1,3 w obecności 1,69 %wag. monoetanolaminy (synteza nr 2, tabela 1).

Na rysunku 21 przedstawiono widmo ESI-MS, żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym o-krezolu do furfuralu 1:1,3 w obecności 1,69 %wag. monoetanolaminy (warunki prowadzenia reakcji przedstawiono w tabeli 1 w części doświadczalnej, synteza nr 2). Na podstawie mas cząsteczkowych odpowiadających poszczególnym pikom molekularnym na widmie ESI-MS, określono prawdopodobne struktury związków oligomerycznych zawartych w otrzymanej żywicy. Analiza ESI-MS wykazała, że w otrzymanej żywicy o-krezolowo-furfuralowej znajdują się oligomeryczne cząsteczki o strukturze, pokazanej na rysunku 21, złożone z 1 do 4 powtarzających się merów. Na widmie znaleziono także sygnał odpowiadający cząsteczce nieprzereagowanego o-krezolu ($m/z=107,1$), a także kilka pików, dla których nie udało się znaleźć hipotetycznych struktur chemicznych.

Pomimo przeprowadzenia wielu zmian w parametrach reakcji, w żadnej z syntez prowadzonych w obecności katalizatorów aminowych (Tabela 1) nie udało się otrzymać żywicy rezolowej z aktywnymi grupami hydroksymetylofurfuralowymi

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

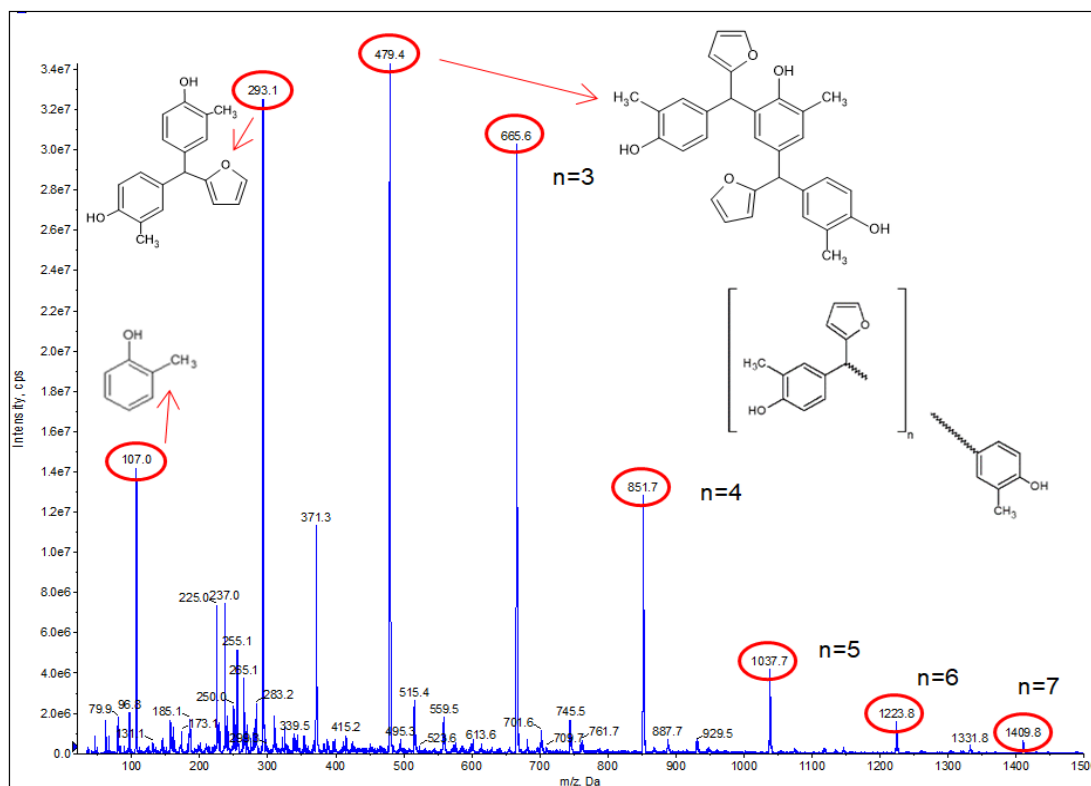
o budowie pokazanej na rysunku 20. Poza tym, w każdej otrzymanej żywicy zawartość nieprzereagowanych o-krezolu i furfuralu była bardzo wysoka.

4.1.2. Badanie wpływu katalizatorów typu nieorganicznych soli zasadowych na przebieg reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu

Drugą serię badań nad otrzymywaniem niemodyfikowanej żywicy rezolowej o-krezolowo-furfuralowej prowadzono w obecności katalizatorów typu nieorganicznych soli zasadowych takich jak: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 . Z przeglądu literaturowego wiadomo, że żywice rezolowe fenolowo-formaldehydowe można otrzymać w obecności nieorganicznych soli zasadowych [17]. Literatura publikacyjna oraz patentowa opisuje także sposób otrzymywania rezoli o-krezolowo-furfuralowych w obecności soli zasadowych [19,20,21,34,80]. Dlatego, postanowiono sprawdzić te katalizatory i ich działanie, wykonując syntezy z ich udziałem. Reakcję kondensacji o-krezolu i furfuralu w obecności nieorganicznych soli zasadowych prowadzono przy stosunku molowym reagentów od 1:1,1 do 1:2,0. Jako katalizatory stosowano: Na_2CO_3 w ilości 0,4 %wag., K_2CO_3 w ilości 0,3-0,53 %wag., KHCO_3 w ilości 0,07-0,3 %wag. w przeliczeniu na wsad reagentów. Podczas prowadzenia badań zmieniano parametry reakcji. Dobierano temperaturę reakcji w zakresie od 120 do 150°C i czas reakcji od 12 do 74 godziny. Zmieniano także stosunki molowe reagentów oraz rodzaj i stężenie katalizatora. Głównym powodem tych zmian było uzyskanie żywicy rezolowej z niskimi zawartościami nieprzereagowanych substratów (o-krezol, furfural), zawierającej grupy hydroksymetylofurfuralowe, nadające się do modyfikacji. Do reakcji użyto nadmiar molowy furfuralu w stosunku do o-krezolu, aby uzyskać rezol. Szczegółowe warunki prowadzenia reakcji przedstawiono w tabeli 2 w części doświadczalnej. Po zakończeniu każdej syntezy, próbkę żywicy poddawano pełnej charakterystyce fizykochemicznej (Tabela 2) i analizie ESI-MS (Rys. 22-25). Monitorowano głównie zawartość nieprzereagowanego o-krezolu i furfuralu oraz stan skupienia mieszaniny poreakcyjnej w 20°C. Na podstawie analizy widm ESI-MS, sprawdzano czy uzyskano produkt zawierający grupy hydroksylowe. Wyniki analiz żywic otrzymanych przy zastosowaniu jako katalizatorów nieorganicznych soli zasadowych (Tabela 2) wykazały, że w otrzymanych żywicach, zawartość o-krezolu była na poziomie 1,11-11 %wag., a furfuralu na poziomie 7,73-29,6 %wag.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Przykładowe widma ESI-MS żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych wobec nieorganicznych soli zasadowych przedstawiono na rysunkach 22-25.

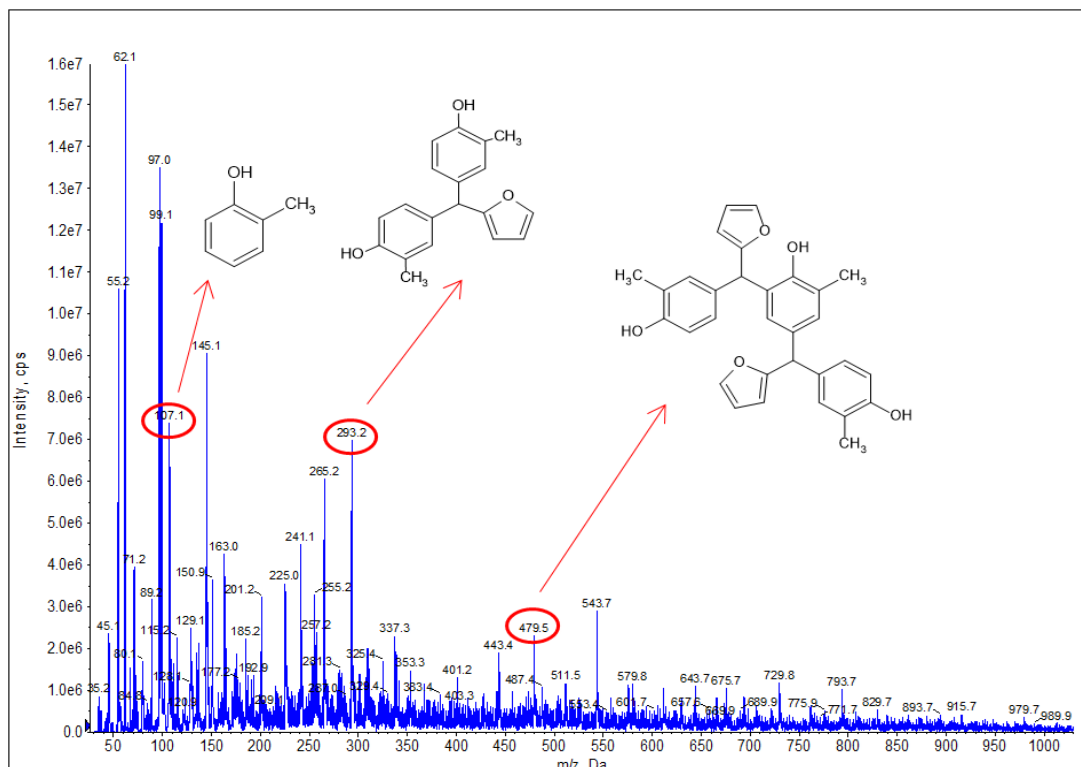


Rys. 22 Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym 1:1,3, w obecności 0,4 %wag. Na_2CO_3 (tabela 2, nr syntezy 4).

Na rysunkach 22-25 zamieszczono także prawdopodobne struktury związków oligomerycznych zawartych w żywicach, o masach cząsteczkowych odpowiadających poszczególnym pikom molekularnym na widmach masowych.

Analiza widma ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym 1:1,3, w obecności 0,4 %wag. Na_2CO_3 (Rys.22) wykazała, że w otrzymanej żywicy znajdują się oligomeryczne związki o strukturze, pokazanej na rys. 22, złożone z 1 do 7 powtarzających się merów. Na widmie znajduje się również pik molekularny o masie cząsteczkowej odpowiadającej o-krezolowi ($m/z=107,1$).

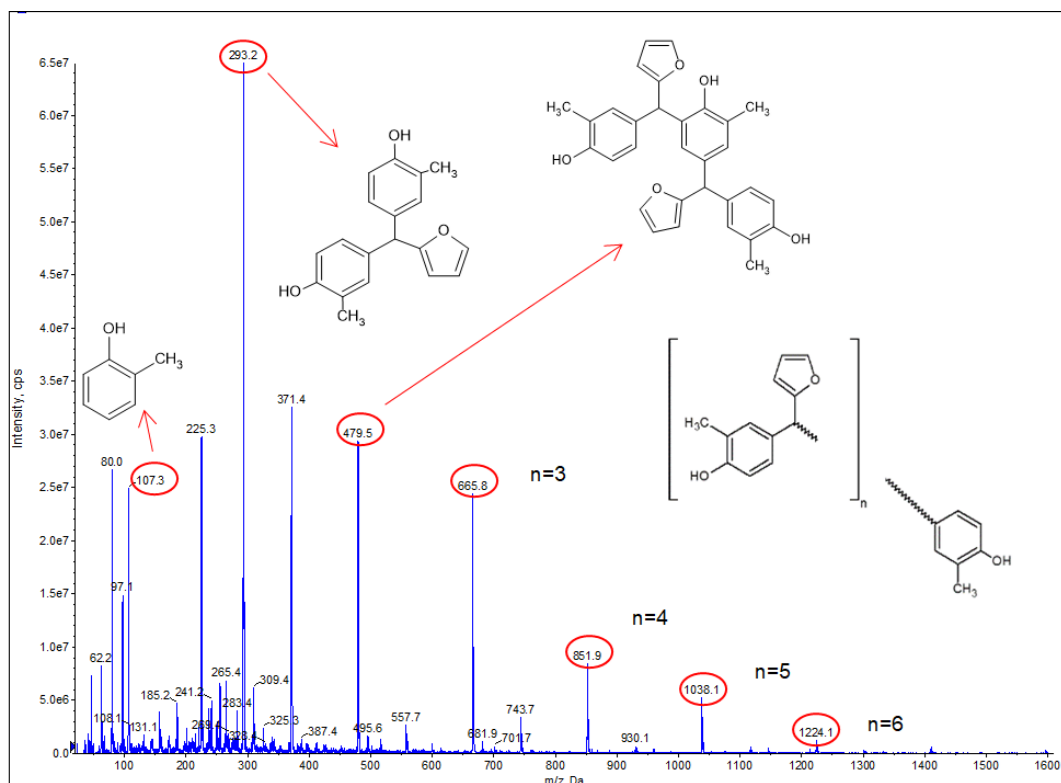
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilfenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 23 Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym 1:1,3, w obecności 0,3% wag. KHCO_3 (tabela 2, nr syntezy 6).

Rysunek 23 przedstawia widmo ESI-MS, żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej w obecności 0,3 % wag. KHCO_3 . Analiza widma ESI-MS wskazuje, że ten katalizator nie pozwolił na otrzymanie cząsteczek o wyższym stopniu kondensacji niż 2-3. Na widmie ESI-MS na rysunku 23 zidentyfikowano sygnały odpowiadające cząsteczkom żywicy złożonym z 1 lub 2 powtarzających się merów. Na widmie znajduje się również pik odpowiadający cząsteczce nieprzereagowanego o-krezolu.

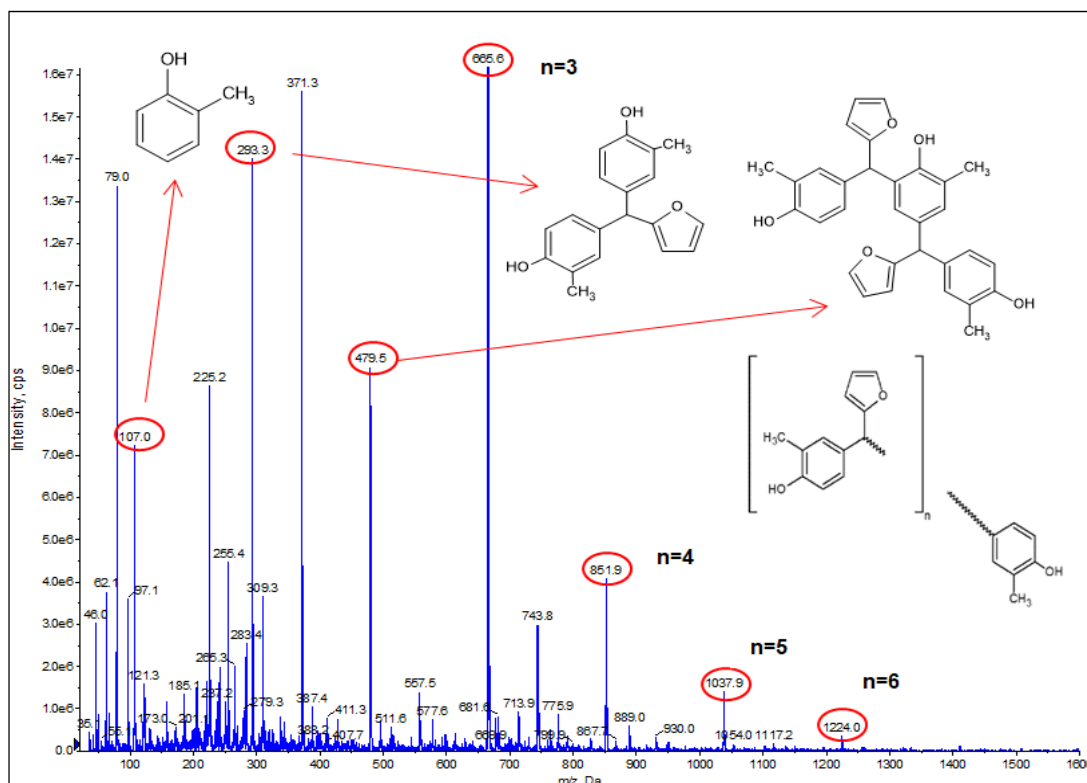
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 24 Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym 1:1,2, w obecności 0,48 %wag. K_2CO_3 (tabela 2, nr syntezy 9).

Na rysunkach 24 i 25 przedstawiono widma ESI-MS, żywic o-krezolowo-furfuralowych otrzymanych w obecności K_2CO_3 . Na obydwu widmach ESI-MS (Rys. 24 i Rys. 25) zidentyfikowano obecność pików molekularnych odpowiadających oligomerycznym cząsteczkom złożonym z 1 do 6 powtarzających się merów. Większy nadmiar furfuralu i większa ilość katalizatora w syntezie 11 (Rys. 25) spowodowały, że w otrzymanej żywicy jest więcej cząsteczek o wyższej masie cząsteczkowej niż w żywicy otrzymanej w syntezie nr 9 (Rys. 24), w której nadmiar furfuralu i ilość katalizatora były mniejsze. Świadczą o tym większe intensywności pików odpowiadających cząsteczkom złożonym z 3 i 4 merów na widmie ESI-MS (Rys. 25).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

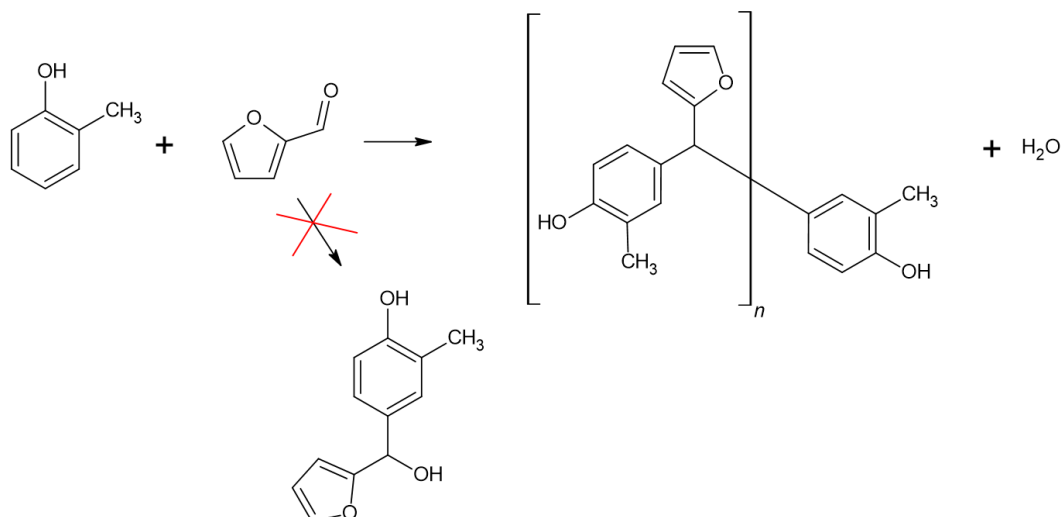


Rys. 25 Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowej otrzymanej przy stosunku molowym 1:1,4, w obecności 0,53 %wag. K_2CO_3 (tabela 2, nr syntezy 11).

Katalizatory typu nieorganicznych soli zasadowych okazały się bardziej aktywne w katalizowaniu reakcji pomiędzy o-krezołem, a furfurałem, jednak podobnie, jak katalizatory aminowe, także nie pozwoliły na otrzymanie żywicy, która nie zawierałaby nieprzereagowanych substratów i która posiadałaby wolne grupy hydroksymetylofurfuralowe. Niezależnie od zmienianych parametrów (stosunek molowy substratów, rodzaj i ilość katalizatora), nawet przy długim czasie reakcji (12-60 godzin) mieszanina reakcyjna zawierała duże ilości nieprzereagowanych substratów tj. o-krezol 1,5-11 %wag. i furfural 7-22 %wag. Otrzymane żywice znajdowały się w stanie skupienia ciała stałego.

Na widmach ESI-MS żywic otrzymanych wobec katalizatorów aminowych i nieorganicznych soli zasadowych nie stwierdzono obecności pików odpowiadających strukturom zawierającym grupy hydroksymetylofurfuralowe, pokazane na schemacie na rysunku 20. Otrzymane żywice miały budowę odpowiadającą żywicom nowolakowym, a ich cząsteczki były zakończone o-krezołem (Rys. 26).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 26 Schemat reakcji kondensacji dla żywicy o-krezolowo-furfuralowej.

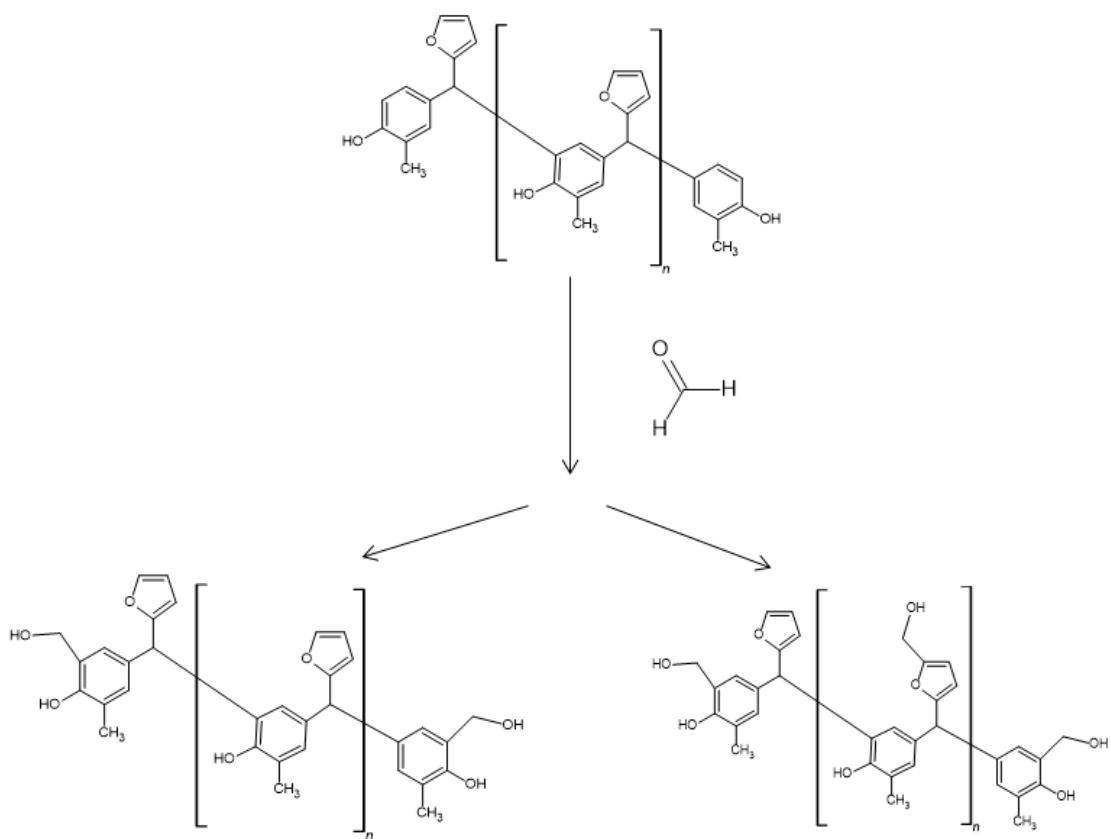
Ponieważ grupy hydroksylowe są niezbędne do przeprowadzenia reakcji modyfikacji alkoholami lub nienasyconymi kwasami tłuszczowymi, postanowiono zmienić koncepcję pracy i wprowadzić grupy hydroksymetylenowe do niereaktywnej żywicy o-krezolowo-furfuralowej, przez reakcję z formaldehydem.

Nowa koncepcja zakładała dwuetapowy przebieg reakcji. W pierwszym etapie postanowiono otrzymać żywicę o-krezolowo-furfuralową typu nowolaku, którą w drugim etapie zamierzano aktywować z użyciem formaldehydu.

Na podstawie wyników badań opisanych w tym rozdziale do dalszych badań wg. nowej koncepcji wybrano jako katalizator węglan wapnia o stężeniu 0,48 %wag., ponieważ dla tego katalizatora uzyskano najkorzystniejsze wyniki końcowe (tabela 2, synteza 9). Postanowiono także spróbować wykorzystać w pierwszym etapie reakcji bardziej zasadowy katalizator KOH, żeby porównać aktywność tych dwóch katalizatorów i sprawdzić, który z nich pozwoli otrzymać żywicę nowolakową w krótszym czasie i z lepszym przereagowaniem furfuralu.

4.2. Synteza żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej

Ponieważ w reakcji polikondensacji o-krezolu z furfurałem, prowadzonej w środowisku zasadowym, nie udało się otrzymać żywicy zawierającej grupy hydroksymetylofurfuralowe, potrzebne w dalszym etapie do modyfikacji, w kolejnych badaniach zdecydowano się na aktywowanie nowolakowej żywicy o-krezolowo-furfuralowej formaldehydem (Rys. 27). Formaldehyd wprowadzano do układu reakcyjnego po uprzednim przeprowadzeniu reakcji kondensacji o-krezolu z furfurałem, prowadzonej z nadmiarem o-krezolu.



Rys. 27 Schemat reakcji aktywowania żywicy o-krezolowo-furfuralowej formaldehydem.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W pierwszym etapie, aby otrzymać żywicę nowolakową, prowadzono reakcję polikondensacji przy stosunku molowym o-krezolu do furfuralu, odpowiednio od 1:0,3 do 1:0,8. Zbadano przebieg takiej reakcji w obecności 0,48 %wag. K_2CO_3 oraz w obecności 0,48-0,72 %wag. KOH. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C, przez 5 do 11 godzin. Po zakończeniu reakcji o-krezolu z furfurałem (I etap), do układu reakcyjnego dodawano formalinę w ilości odpowiadającej 0,4-1,0 mola formaldehydu i prowadzono dalej reakcję w temperaturze 70-90°C przez 1-18 godzin (II etap).

Podczas prowadzenia badań zmieniano stosunki molowe reagentów, rodzaj i stężenie katalizatora, a także temperaturę i czas reakcji oraz monitorowano wpływ tych zmian na właściwości otrzymywanej żywicy. Celem było uzyskanie po dwóch etapach reakcji, żywicy rezolowej z niskimi zawartościami nieprzereagowanych substratów (o-krezol, furfural i formaldehyd) i zawierającej grupy hydroksymetylenowe, nadające się do modyfikacji. Szczegółowe warunki prowadzenia reakcji przedstawiono w tabeli 3 w części doświadczałnej. Po zakończeniu każdej syntezy, próbkę otrzymanej żywicy poddawano pełnej charakterystyce fizykochemicznej (Tabela 3). Analizując wyniki przedstawione w tabeli 3 uznano, że najlepsze parametry żywicy (najmniejszą zawartość nieprzereagowanych substratów) uzyskano w syntezach nr 16 i 17. W syntezie nr 16 prowadzonej w obecności K_2CO_3 zawartość nieprzereagowanych surowców wynosiła: 11,4% o-krezolu, 1,66 % furfuralu i 2,6 % formaldehydu. Przy zastosowaniu KOH jako katalizatora (synteza 17) uzyskano lepsze przereagowanie substratów. Zawartość wolnych związków wyjściowych w żywicy wynosiła odpowiednio: o-krezol 5,18%, furfural 1,09 %, formaldehyd 0,54 %. W związku z tym, w kolejnej syntezie (synteza nr 18, tabela 3) postanowiono zwiększyć stężenie katalizatora KOH z poziomu 0,48 %wag do 0,72 %wag., aby spróbować uzyskać jeszcze niższe zawartości nieprzereagowanych związków.

Okazało się, że było to słuszne założenie i prowadząc reakcję w takich warunkach (tabela 3, synteza nr 18) udało się obniżyć zawartości nieprzereagowanych związków do akceptowalnych wartości: 2,2 %wag. o-krezolu, 0,2 %wag. furfuralu i < 0,1 %wag. formaldehydu (tabela 3, nr syntezy 18).

Żywicę otrzymaną w warunkach opisanych dla syntezy 18 uznano za najlepszą i odpowiednią do dalszych badań nad modyfikacją. Dlatego poddano ją pełnej charakterystyce fizykochemicznej i spektroskopowej, oznaczono masę cząsteczkową

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

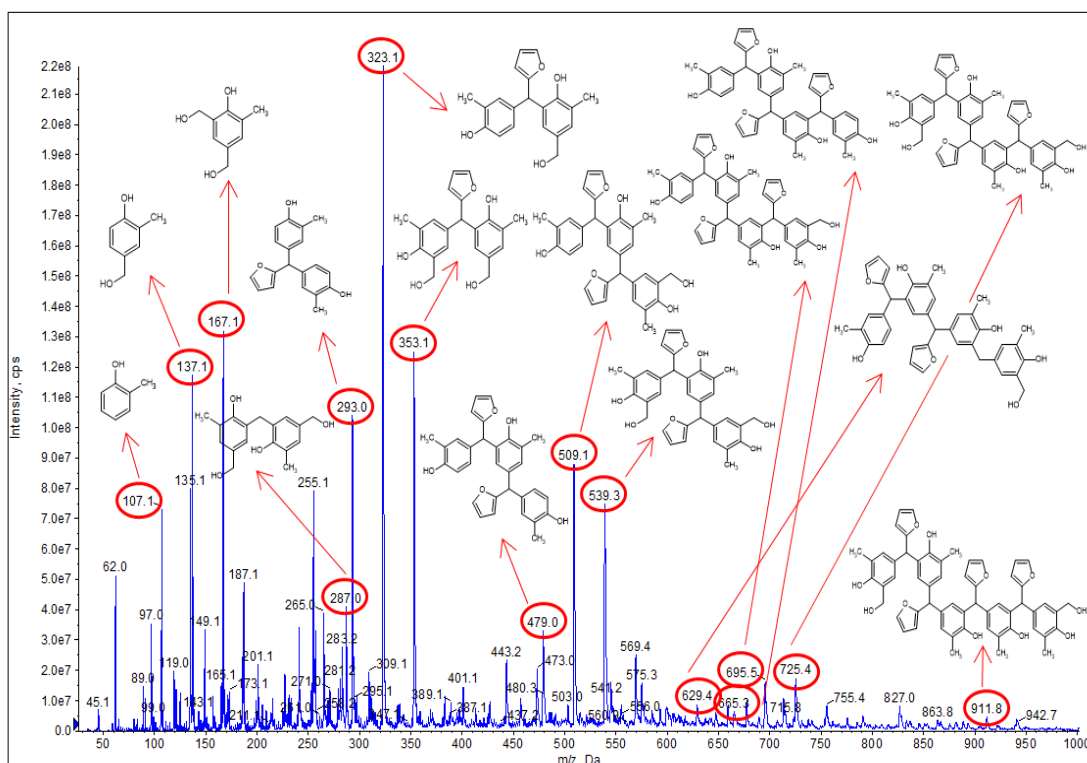
metodą GPC i parametry termiczne metodą DSC. Właściwości fizykochemiczne niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej przeznaczonej do dalszych badań nad eteryfikacją i estryfikacją zestawiono w tabeli 22. Otrzymana żywica miała postać ciała stałego o zawartości substancji lotnych poniżej 2 %wag. i temperaturze topnienia 152°C. Średnia masa cząsteczkowa żywicy oznaczona metodą GPC wynosiła 1245 g/mol.

Tabela 22. Właściwości fizykochemiczne niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej przeznaczonej do dalszych badań nad modyfikacją alkoholami.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry
Stosunek molowy o-krezol:furfural:formaldehyd	1:0,65:0,65
Katalizator KOH, %wag.	0,72
Temperatura reakcji, °C (I etap/II etap)	120/90
Czas reakcji, godz. (I etap/II etap)	11/1
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	2,2
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,2
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag	< 0,1
Masa cząsteczkowa, g/mol	1245
Temperatura zeszklenia, °C w I biegu	37
Temperatura zeszklenia, °C w II biegu po utwardzeniu	207
Temperatura topnienia, °C w I biegu	152
Zawartość substancji nielotnych, %	98
Stan skupienia	Ciało stałe

Wybraną żywicę poddano także analizie ESI-MS (Rys. 28), w celu sprawdzenia, czy w otrzymanej żywicy znajdują się cząsteczki zawierające grupy hydroksymetylowe i wykonano dla niej widma FTIR (Rys. 29), ^1H i ^{13}C NMR oraz oznaczono właściwości termiczne metodą DSC.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



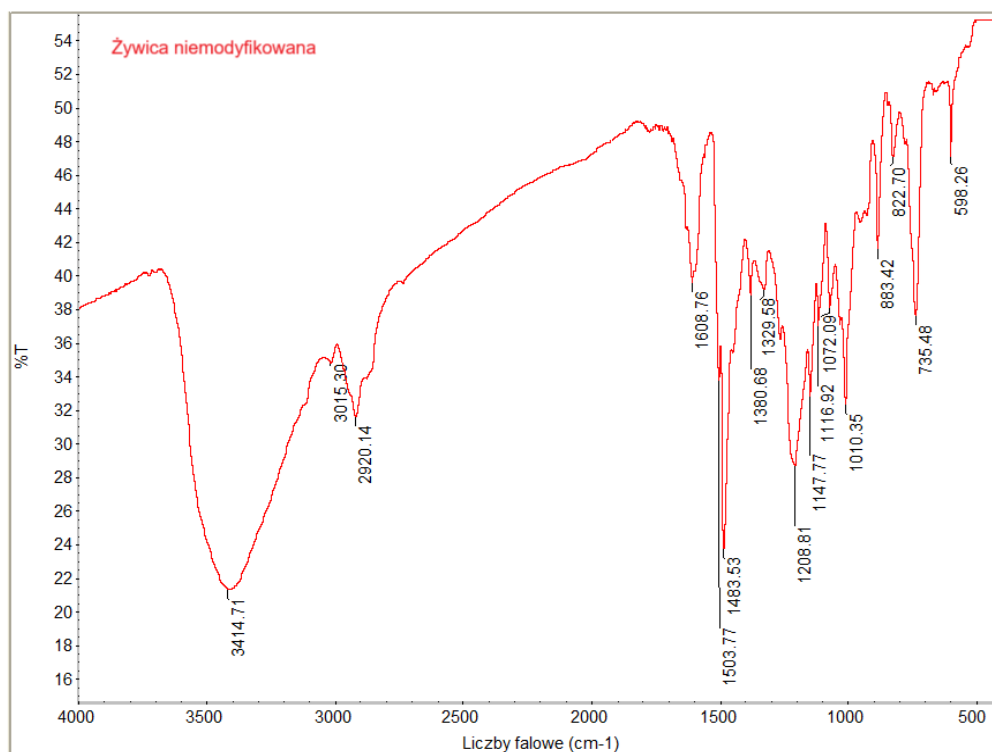
Rys. 28 Widmo masowe ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej o najlepszych właściwościach (synteza nr 18, właściwości opisane w tabeli 22).

Na widmie ESI-MS (Rys. 28) znajdują się piki molekularne odpowiadające masom cząsteczkowym oligomerycznych związków obecnych w żywicy. Na rysunku 28 zamieszczono także prawdopodobne struktury tych oligomerycznych związków, ustalone na podstawie masy cząsteczkowej. Na widmie można zaobserwować piki odpowiadające trzem rodzajom cząsteczek charakterystycznych dla żywic: o-krezolowo-formaldehydowej, o-krezolowo-furfuralowej i o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej. Większość struktur przypisanych do pików molekularnych, to związki posiadające w swojej budowie grupy –OH, ale są też takie, które grup –OH nie posiadają. Na widmie ESI-MS znajduje się także pik odpowiadający cząsteczce nieprzereagowanego o-krezolu ($m/z=107,1$).

Obecność grup hydroksylowych w otrzymanej żywicy potwierdzono także na podstawie analizy widm spektroskopowych IR i NMR. Analizę FTIR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej wykonano przygotowując próbkę

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

żywicy w postaci pastylki z KBr. Otrzymane widmo FTIR przedstawiono na rys. 29.

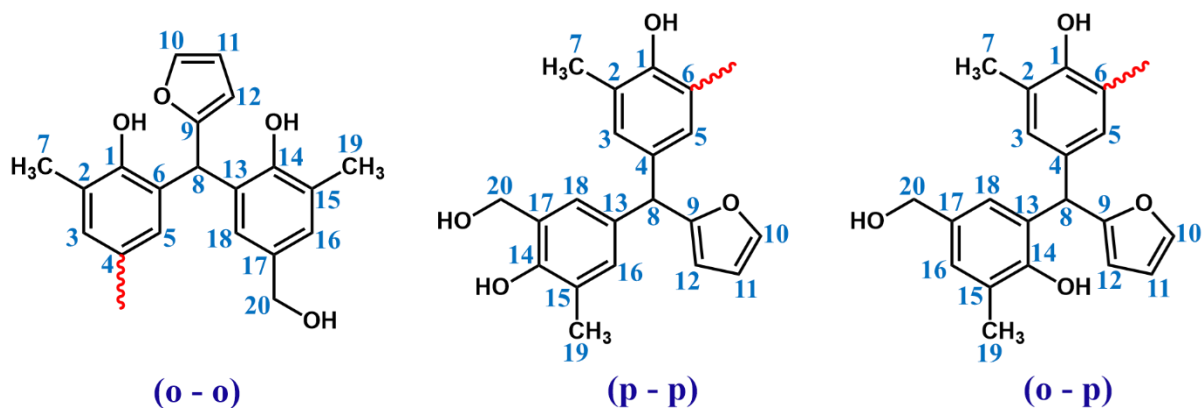


Rys.29 Widmo FTIR niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej o najlepszych parametrach (synteza nr 18, właściwości opisane w tabeli 22).

Na widmie FTIR żywicy niemodyfikowanej zidentyfikowano następujące pasma: szerokie pasmo o liczbie falowej około 3400 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania O-H w alkoholach lub kwasach, pasma o liczbach falowych 3015, 1600 i 1500 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań C-H i C=C w związkach aromatycznych, pasma 2920 i 2877 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym oraz 1484 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformującym C-H w alkanach, pasmo 1209 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C-O i deformujących wiązania O-H w alkoholach i fenolach, a także pasma przy $1115 - 879\text{ cm}^{-1}$ (drgania deformujące płaszczyznę C-H w podstawionych związkach aromatycznych) i $800 - 700\text{ cm}^{-1}$ (drgania deformujące poza płaszczyznę C-H w podstawionych związkach aromatycznych).

W celu potwierdzenia przewidywanej struktury żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, zarejestrowano widma ^1H NMR i ^{13}C NMR. Analizy widm NMR dokonano, biorąc pod uwagę trzy możliwe struktury występujące w otrzymanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przedstawione na rys. 30.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**



Rys. 30 Możliwe struktury połączenia dwóch cząsteczek o-krezolu z furfurałem wraz z ponumerowanymi atomami węgla (czerwone faliste linie wskazują możliwe miejsca przyłączenia kolejnych cząsteczek).

Sygnały protonów i atomów węgla przypisane do odpowiednich grup funkcyjnych na podstawie widm ^1H NMR i ^{13}C NMR przedstawiono w tabeli 23.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

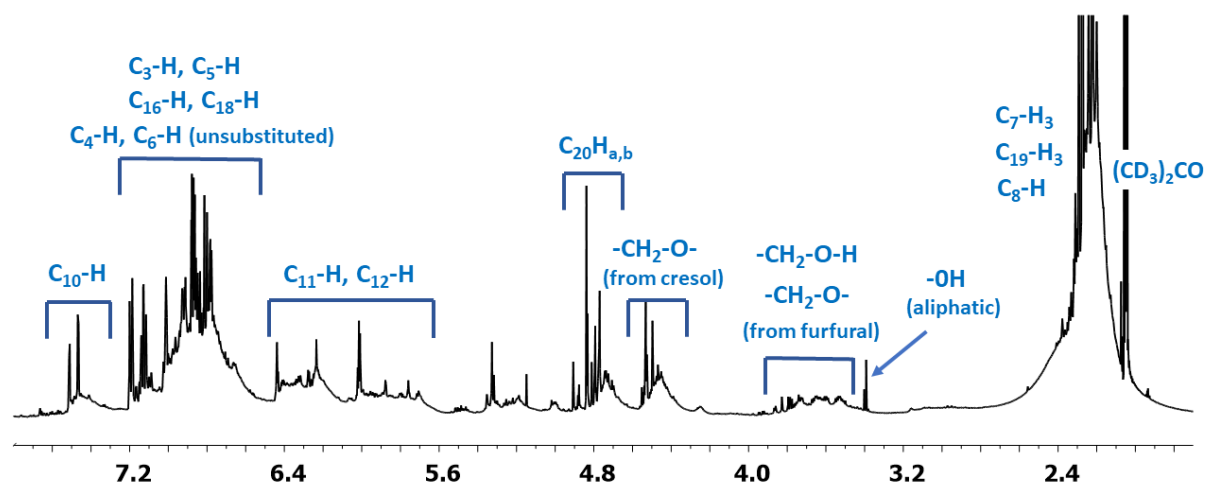
Tabela 23. Sygnały przypisane na podstawie widm jednowymiarowych NMR.

Grupa funkcyjna	¹³ C NMR		¹ H NMR	
	Przesunięcie chemiczne δ [ppm]	Symbol	Przesunięcie chemiczne δ [ppm]	Symbol
-CH ₃ -CH ₂ -	29.35-30.46	C-7,C-19,K-CH ₂ -K	2.08-2.56	C ₇ -H ₃ , C ₁₉ -H ₃
-CH-	43.79-43.98;44.40- 44.80;45.20-45.75	C-8	2.08-2.56	C ₈ -H
-CH ₂ -O-	85.72-85.85	K- <u>CH</u> ₂ -O- <u>CH</u> ₂ -K	4.37-4.52	K- <u>CH</u> ₂ -O- <u>CH</u> ₂ -K
-CH ₂ -O-H	92.30;92.40	C-20	4.68-4.83	C ₂₀ -H _{a,b}
-CH ₂ -O-	92.97-93.70	F- <u>CH</u> ₂ -O- F- <u>CH</u> ₂ -O-H	3.57-3.70	F- <u>CH</u> ₂ -O- F- <u>CH</u> ₂ -O-H
-CH- z F	136.80-137.62,139.66	C-11,C-12	5.68-6.45	C ₁₁ -H;C ₁₂ -H
-CH- z K	144.01,144.11	C-3, C-5, C-16, C-18	6.80 i 6.88	C ₃ -H;C ₅ -H;C ₁₆ -H; C ₁₈ -H
-C- z K	146.83	C-1,C-2,C-4,C-6,C-13,C-14,C-15,C-16	-	-
-CH- z K	149.27,150.80,152.03, 154.66,154.74,156.20, 156.31,156.86,156.98, 158.70,159.36,159.43, 160.34,160.29,161.76,	C-3,C-5, C-16,C-18	6.50-7.21	C ₃ -H;C ₅ -H;C ₁₆ -H; C ₁₈ -H
-C-	153.64,153.69,159.60	-C- z furfural	-	-
-CH- z F	163.39	C-11,C-12 (z cząsteczki furfuralu zawierającej grupy -CH ₂ -O- i -CH ₂ -O-H)	6.23-6.35	
-CH- z F	171.23	C-10	7.25-7.50	C ₁₀ -H

Oznaczenia: K- to o-krezol, F- to furfural

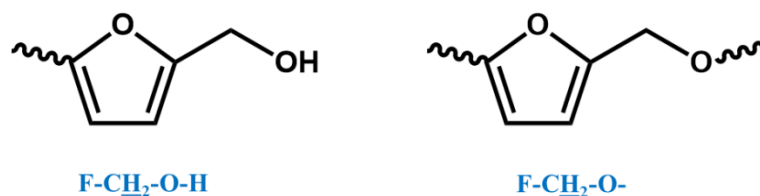
**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Na widmie ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej (Rys. 31) znaleziono sygnały w zakresie od 6,50 do 7,21 ppm charakterystyczne dla aromatycznych protonów pierścienia o-krezolowego (protony w pozycji meta ($\text{C}_3\text{-H}$; $\text{C}_5\text{-H}$; $\text{C}_{16}\text{-H}$; $\text{C}_{18}\text{-H}$) i niepodstawione orto ($\text{C}_6\text{-H}$) i para ($\text{C}_4\text{-H}$)), oraz sygnały przy $\delta = 5,68\text{-}6,45$ ppm ($\text{C}_{11}\text{-H}$; $\text{C}_{12}\text{-H}$) i $\delta = 7,25\text{-}7,50$ ($\text{C}_{10}\text{-H}$) ppm, które przypisano do protonów w pierścieniu furfuralowym. Obecność sygnałów w zakresie 4,83-4,68 ppm ($\text{C}_{20}\text{-H}$ a, b, $\text{K-CH}_2\text{-OH}$) i 4,52-4,37 ppm ($\text{K-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-K}$) potwierdziła addycję formaldehydu do o-krezolu i utworzenie grup hydroksymetylenowych, a także ich częściową kondensację z utworzeniem mostków dimetylenoeterowych.



Rys. 31 Widmo ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

Na widmie ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej znaleziono również dodatkowe sygnały w zakresie 3,70 - 3,57 ppm, które przypisano protonom metylenowym grup $\text{-CH}_2\text{-OH}$ i $\text{-CH}_2\text{-O-}$ przyłączonych do furfuralu (Rys. 32).



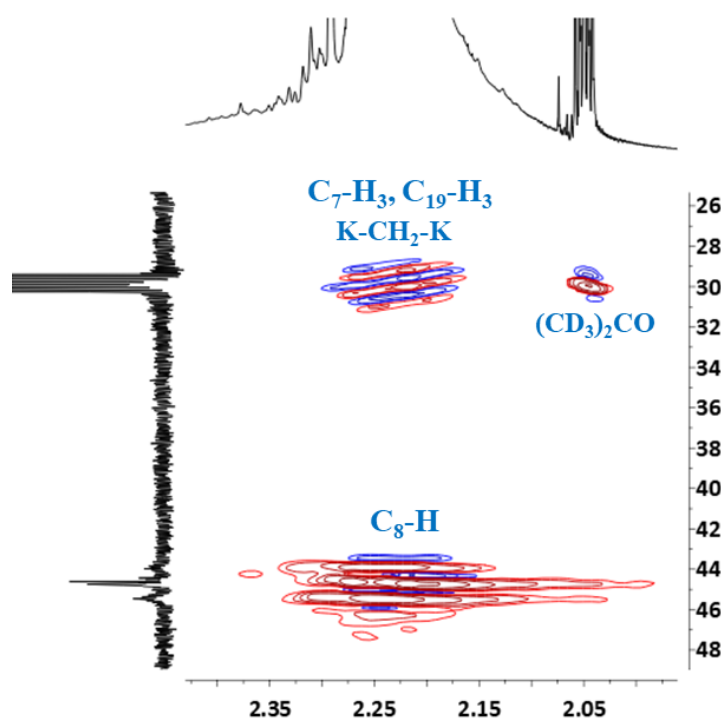
Rys. 32 Struktury furfurali z przyłączonymi grupami $\text{-CH}_2\text{-OH}$ i $\text{-CH}_2\text{-O-}$.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Struktury chemiczne pokazane na rys. 32 nie zostały zidentyfikowane na podstawie widma ESI-MS (Rys. 28), ponieważ piki molekularne odpowiadające cząsteczkom zawierającym grupy hydroksymetylenowe będą takie same, niezależnie od tego, czy grupa CH_2OH jest przyłączona do o-krezolu czy furfuralu.

W celu dokładnej weryfikacji struktury żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej oraz potwierdzenia prawidłowości przypisania sygnałów protonowych w widmie ^1H NMR i węglowych w widmie ^{13}C NMR do odpowiednich grup i atomów wykonano również dwuwymiarowe widmo HSQC.

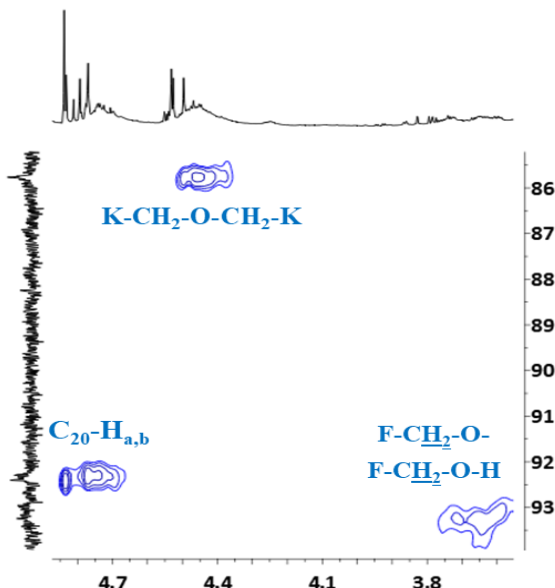
Widmo HSQC pozwoliło potwierdzić obecność sygnału grup metylowych (z o-krezolu) w widmie ^{13}C NMR, który pokrywał się z sygnałem deuterowanego acetonu (Rys.33). Sygnał $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ w widmie protonowym, pokrywał się z kolei z sygnałem protonów mostka metylenowego pomiędzy dwoma o-krezolami ($\text{K-CH}_2\text{-K}$). Dzięki analizie widma HSQC, udało się zidentyfikować i odleźć ten sygnał na widmie ^1H NMR.



Rys. 33 Częściowe widmo HSQC pokazujące sygnały grup metylowych i protonów wiązania -CH- ($\text{C}_8\text{-H}$): orto-orto (o-o), orto-para (o-p) i para-para (p-p).

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Widmo HSQC potwierdziło również prawidłowość przypisania sygnałów grup hydroksymetylenowych (C_{20} -H_{a,b}) i protonów mostka dimetylenoeterowego (K-CH₂-O-CH₂-K), a także potwierdziło obecność sygnałów grup -CH₂-OH i -CH₂-O- przyłączonych do furfuralu (Rys. 34).



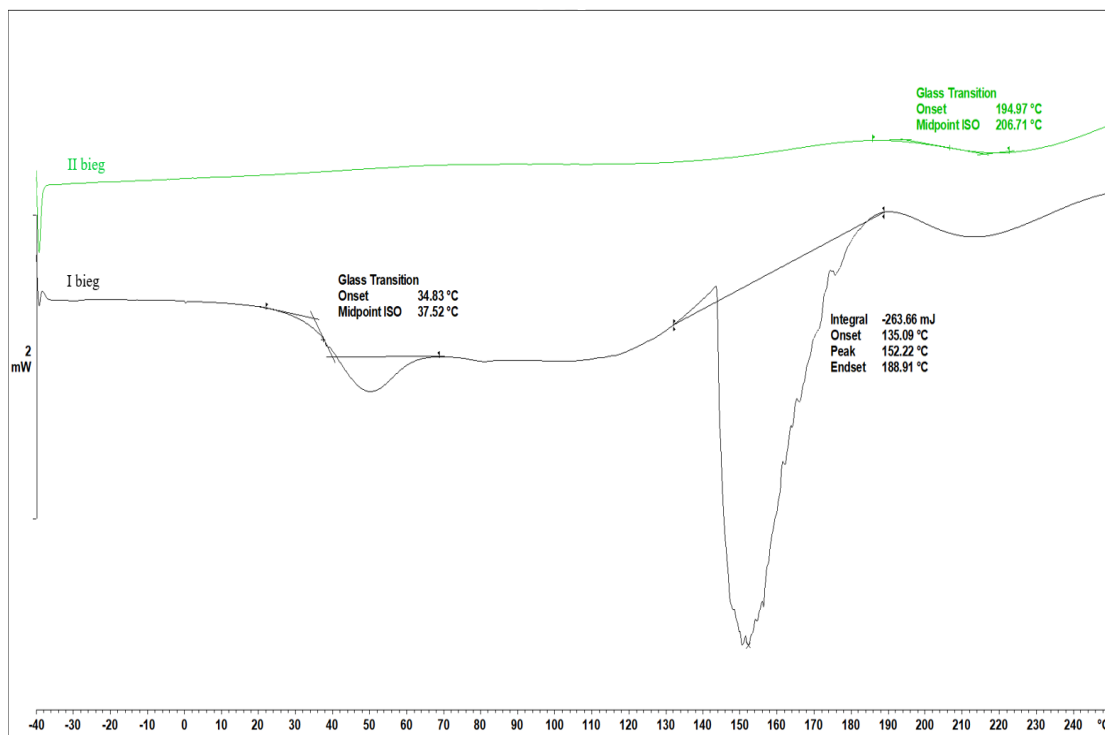
Rys. 34 Częściowe widmo HSQC pokazujące sygnały grup hydroksymetylenowych, protonów mostka dimetylenoeterowego oraz sygnały grup -CH₂-OH i -CH₂-O- przyłączonych do furfuralu.

Widma ESI-MS, FTIR i NMR potwierdziły założoną strukturę żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, a także obecność grup hydroksymetylowych w cząsteczkach żywicy co wskazało na możliwość modyfikacji takiej żywicy, w reakcjach eteryfikacji i/lub estryfikacji.

Właściwości termiczne otrzymanej żywicy oznaczono wykonując analizę termiczną DSC. Na termogramie DSC (Rys.35) żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej niemodyfikowanej, zarejestrowanym w I biegu ogrzewania obserwuje się temperaturę zeszklenia $T_g=37,5^{\circ}\text{C}$, oraz endotermiczną przemianę z temperaturą pikową $T=152^{\circ}\text{C}$ i ciepłem przemiany $\Delta H= -264 \text{ J/g}$. Przemiana ta jest związana z topnieniem żywicy, ale prawdopodobnie także z reakcją kondensacji grup hydroksymetylowych i odparowaniem wody kondensacyjnej. Ogrzewanie żywicy w warunkach prowadzenia badania DSC prowadzi do usieciowania żywicy. Po ogrzaniu do temperatury 250°C , żywica staje się nietopliwa, a w czasie powtórnego

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

ogrzewania, w II biegu, na termogramie DSC, nie obserwuje się przemian wskazujących na topnienie lub dalszą kondensację żywicy. Oznacza to, że termogram zarejestrowany w II biegu, jest termogramem zarejestrowanym dla utwardzonej żywicy. Temperatura zeszklenia niemodyfikowanej żywicy w II biegu ogrzewania jest bardzo wysoka i wynosi $T_g=207^{\circ}\text{C}$, co wskazuje na dobrą odporność termiczną i dużą sztywność żywicy po utwardzeniu w szerokim zakresie temperatur.



Rys. 35 Termogramy DSC żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej niemodyfikowanej zarejestrowane w I i II biegu ogrzewania.

4.3. Modyfikacja rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej

W wyniku badań nad syntezą żywic niemodyfikowanych, opisanych w rozdziałach 4.1 i 4.2 udało się uzyskać odpowiednią żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową typu rezolowego nadającą się do modyfikacji. Warunki procesowe, w których otrzymuje się niemodyfikowaną żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową zawierającą wolne grupy hydroksymetylowe

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

i korzystne właściwości fizykochemiczne są przedstawione w tabeli 22. Wybrana żywica przeznaczona do modyfikacji została otrzymana w dwuetapowej syntezie przy stosunkach molowych o-krezolu, furfuralu i formaldehydu 1:0,65:0,65, w obecności KOH jako katalizatora reakcji. W pierwszym etapie reakcji, kondensacji poddano o-krezol z furfurałem, a w drugim etapie do układu reakcyjnego dodawano formaldehyd. Reakcję prowadzono w temperaturze 120°C przez 11 godzin w pierwszym etapie i przez 1 godzinę w temperaturze 90°C, w drugim etapie. Otrzymana w ten sposób żywica o masie cząsteczkowej 1245 g/mol miała stan skupienia ciała stałego o temperaturze topnienia 152°C i zawierała niewielkie ilości nieprzereagowanych substratów, a przede wszystkim posiadała wolne grupy hydroksymetylowe ($-\text{CH}_2\text{OH}$), które można wykorzystać w reakcji eteryfikacji do modyfikacji żywicy alkoholami i w reakcji estryfikacji do modyfikacji żywicy nienasyconymi kwasami tłuszczowymi.

Kolejnym etapem w prowadzonych w ramach pracy doktorskiej badaniach, było opracowanie skutecznej metody modyfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej.

4.3.1. Eteryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej

Reakcję eteryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej prowadzono z udziałem dwóch alkoholi: alkoholu n-butyłowego i 2-etyloheksylowego stosowanych w ilościach 40 %wag., 60 %wag. lub 80 %wag. w przeliczeniu na żywicę. Reakcję prowadzono w obecności kwasów dikarboksylowych: szczawiowego, malonowego, adypinowego, bursztynowego lub sebacynowego, stosowanych jako katalizatory. Kwasy dikarboksylowe dodawane były do roztworu reakcyjnego w takiej ilości, aby uzyskać pH na poziomie odpowiednio pH=6-5, pH=5-4 lub pH=4-3. Alkohol n-butyłowy lub 2-etyloheksylowy oraz odpowiedni kwas dikarboksylowy dodawano do niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej bezpośrednio po syntezie i w tej samej kolbie reakcyjnej prowadzono modyfikację. Układ reakcyjny podgrzewano do temperatury 110°C, prowadząc destylację azeotropową, do całkowitego usunięcia wody z układu, co trwało przez 10 - 25 h. Po

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

zakończeniu reakcji, z żywicy odparowywano nieprzereagowany n-butanol lub 2-etyloheksanol, a otrzymaną eteryfikowaną żywicę poddawano analizie ESI-MS i FTIR oraz oznaczano podstawowe parametry fizykochemiczne takie jak lepkość, zawartość części nielotnych, zawartość nieprzereagowanych surowców i wody w otrzymanej żywicy. Do eteryfikacji wybrano dwa alkohole n-butanol i 2-etyloheksanol, które różnią się budową cząsteczki. Alkohol n-butyłowy posiada łańcuch węglowy złożony z 4 atomów węgla, natomiast 2-etyloheksylowy z 8 atomów węgla. Zgodnie z szeregiem homologicznym alkoholi, wraz z wydłużeniem łańcucha węglowego maleje polarność cząsteczki, a rośnie niepolarność. Zatem wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchu, maleje rozpuszczalność w wodzie. W przemyśle chemicznym najchętniej stosowany jest n-butanol i on jest najczęściej wykorzystywany do modyfikacji klasycznych żywic fenolowo-formaldehydowych. Stosowanie natomiast długołańcuchowych alkoholi do reakcji eteryfikacji, powoduje większe zmiany w charakterystyce rozpuszczalnościowej, jak również większe uelastycznienie modyfikowanego produktu. W ten sposób nowe produkty otrzymane po modyfikacji mają szerszy obszar zastosowań i nadają się np. jako substancje błonotwórcze do otrzymywania farb i lakierów.

Opracowując metodę modyfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przez eteryfikację zmieniano takie parametry reakcji jak: ilość stosowanego alkoholu, rodzaj katalizatora i pH układu reakcyjnego. Poprzez stosowanie zmiennych parametrów i warunków prowadzenia reakcji chemicznej, dążono do uzyskania jak najwyższego stopnia zeteryfikowania żywicy rezolowej alkoholami i do zmiany jej właściwości.

4.3.1.1. Reakcja eteryfikacji rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej n-butanolem

Badania nad eteryfikacją żywicy, rozpoczęto od reakcji z n-butanolem, katalizowanej kwasem malonowym. Stosowano n-butanol w ilości 40 %wag., 60 %wag. lub 80 %wag. w przeliczeniu na żywicę, a kwas malonowy dodawano w takiej ilości, aby pH układu reakcyjnego mieściło się w jednym z trzech przedziałów pH= 6-5, pH=5-4 lub pH=4-3. Kwas malonowy jako katalizator w reakcji eteryfikacji

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

został wybrany, ponieważ wg. danych literaturowych, ma on zdolność do obniżania resztkowych ilości formaldehydu w żywicy [121]. Dlatego postanowiono sprawdzić działanie katalityczne kwasu malonowego w reakcji eteryfikacji. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji n-butanolem wobec kwasu malonowego przedstawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy niemodyfikowanej n-butanolem w obecności kwasu malonowego.

Żywica niemodyfikowanej, %wag	60	40	20
n-butanol, %wag	40	60	80
Środowisko kwasowe, pH	5,6	4,5	3,0
Temperatura reakcji, °C	90-120	98-118	107-114
Czas reakcji, h	20	20	20

Po zakończeniu eteryfikacji próbkę roztworu żywicznego poddano testom analitycznym. Oznaczono zawartość wolnego o-krezolu, zawartość wolnego furfuralu i zawartość wolnego formaldehydu, a także zawartość substancji nielotnych, zbadano lepkość w 20°C i zawartość wody. Wyniki tych oznaczeń dla eteryfikacji prowadzonych wobec kwasu malonowego zestawiono w tabeli 25.

Tabela 25. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej n-butanolem w obecności kwasu malonowego.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry		
Katalizator	Kwas malonowy		
Zawartość n-butanolu, %wag.	40	60	80
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	1,45	1,22	0,35
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,11	0,12	0,00
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zawartość substancji nielotnych, %wag.	61,47	41,95	17,52
Lepkość 20°C, mPa·s	34 800	144	22,5
Zawartość wody, %wag.	0,5	0,44	0,43

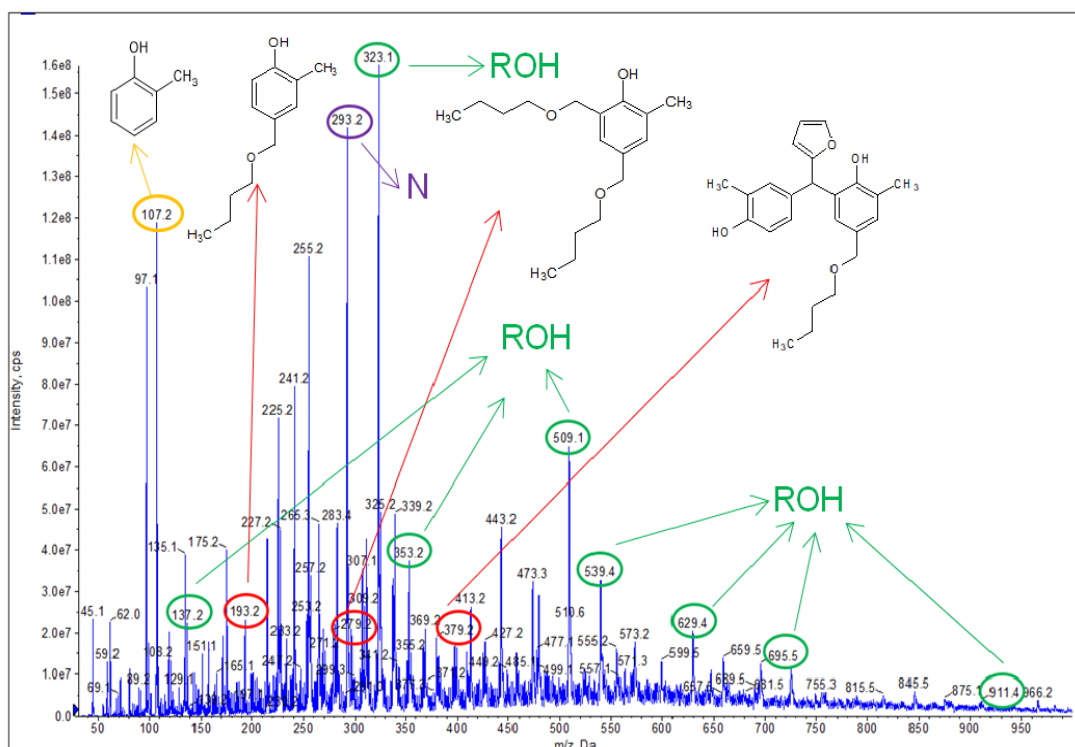
Warunki procesowe oraz parametry oznaczane w trakcie reakcji eteryfikacji przedstawiają tabele 4-6 w części doświadczalnej. Reakcję eteryfikacji prowadzono do momentu zrównania się zawartości odebranej wody w azeotropie z ilością wody w czystym n-butanolu, czyli około 0,4 %wag., co trwało około 20 godzin. W czasie eteryfikacji obserwowano stopniowy wzrost lepkości roztworów reakcyjnych (z 215 na 34 800 mPa·s dla żywicy modyfikowanej n-butanolem w ilości 40 %wag.), co

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

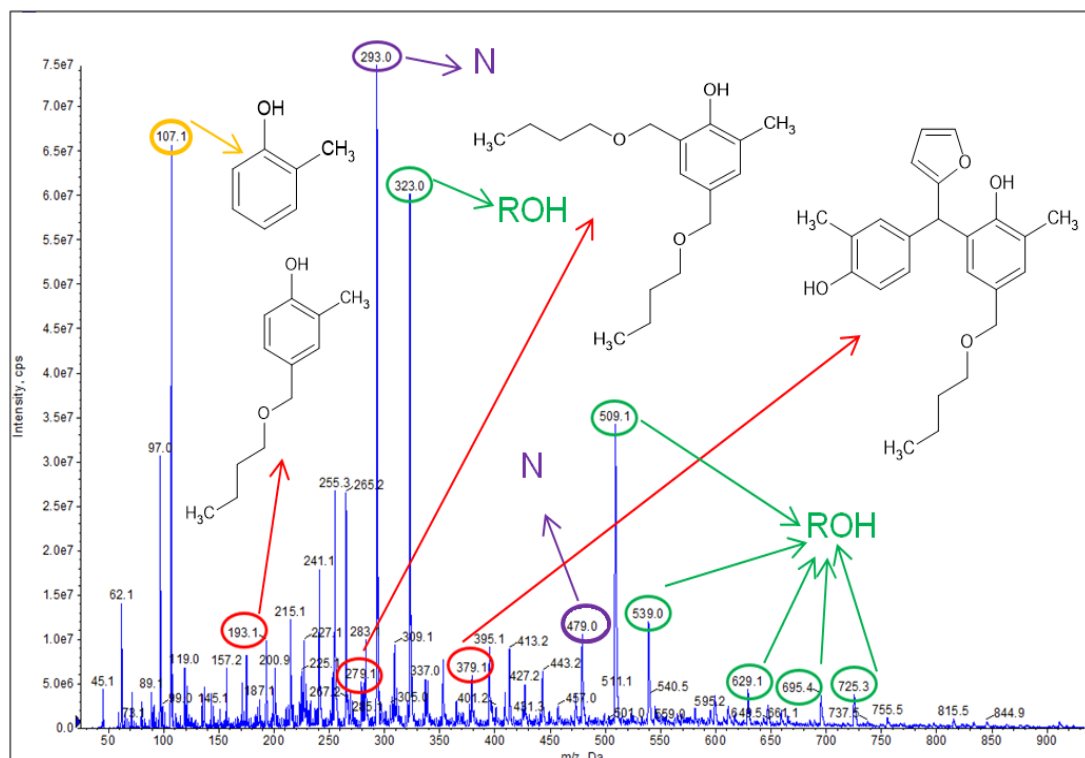
świadczy o tym, że w trakcie procesu dochodziło także do reakcji kondensacji i wzrostu masy cząsteczkowej żywicy. Największy wzrost lepkości żywicy w trakcie syntezy (z 215 na 34 800 mPa·s) obserwowano przy najmniejszym stężeniu n-butanolu (40 %wag.) i najwyższym pH. Przyrost lepkości był zdecydowanie mniejszy, jeśli stosowano większe ilości n-butanolu i niższe pH, co może wynikać z tego, że przy dużym nadmiarze alkoholu grupy hydroksylowe ulegały szybciej eteryfikacji i nie mogły już w tych warunkach ulegać kondensacji, prowadzącej do wzrostu lepkości.

Otrzymane eteryfikowane żywice poddano analizie ESI-MS. Na widmach ESI-MS przedstawionych odpowiednio na rysunkach 36, 37 i 38, zidentyfikowano szereg pików molekularnych odpowiadających masom cząsteczkowym oligomerycznych cząsteczek żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej, zawierających w swoich strukturach grupy butylowe przyłączone do żywicy za pomocą wiązania eterowego. Na rysunkach 36-38 narysowano przykładowe struktury zeteryfikowanych cząsteczek, a piki molekularne odpowiadające tym cząsteczkom zaznaczono kolorem czerwonym. Na widmach ESI-MS zmodyfikowanych żywic, znaleziono także szereg pików molekularnych odpowiadających cząsteczkom, w których nadal występują grupy hydroksylowe, które nie uległy reakcji eteryfikacji ani kondensacji (są one zaznaczone kolorem zielonym), a także takim, które w ogóle nie zawierały grup reaktywnych i w związku z tym nie mogły zostać zmodyfikowane (zaznaczone na widmach symbolem N i kolorem fioletowym). Na widmach ESI-MS produktów modyfikacji można nadal zaobserwować pik odpowiadający cząsteczce nieprzereagowanego o-krezolu (kolor żółty).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

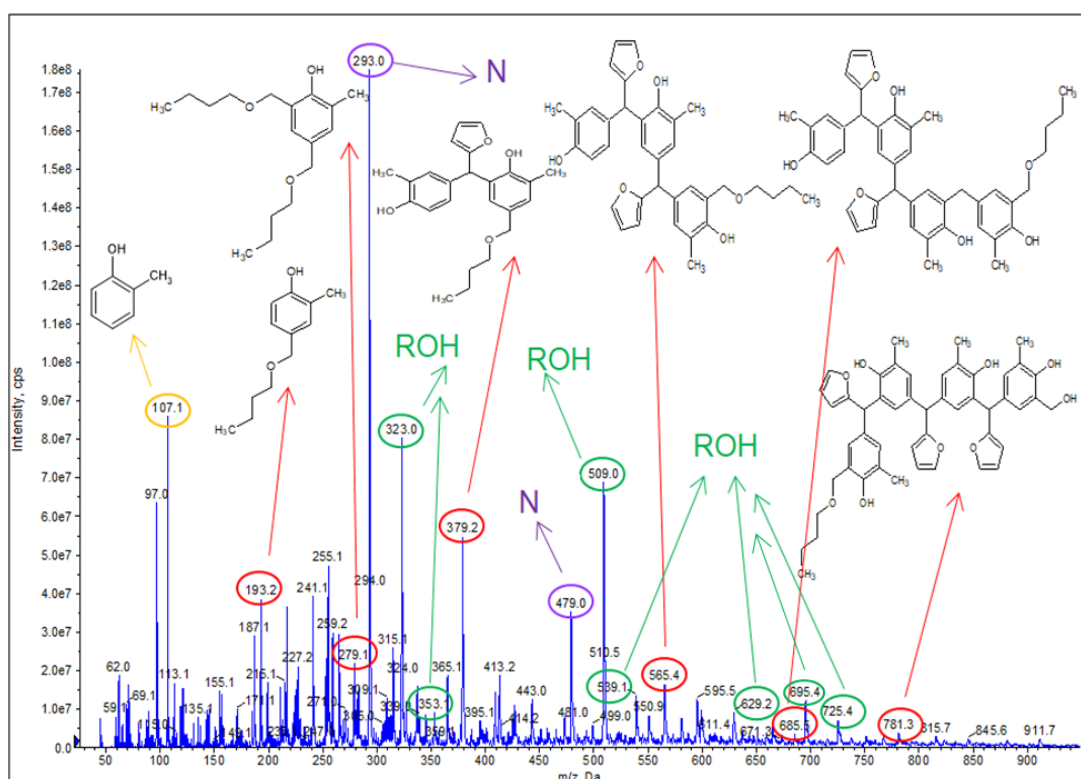


Rys.36 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem (40 %wag) w obecności kwasu malonowego.



Rys. 37 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem (60 %wag.) w obecności kwasu malonowego.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 38 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej n-butanolem (80 %wag) w obecności kwasu malonowego.

Na wszystkich trzech widmach ESI-MS (Rys. 36-38) obecne są piki molekularne odpowiadające zeteryfikowanym cząsteczkom, jednak najwięcej cząsteczek zawierających grupy butylowe przyłączone przez wiązanie eterowe, udało się zidentyfikować na widmie produktu reakcji z największym nadmiarem n-butanolu (Rys. 38). Reakcja eteryfikacji przy zastosowaniu 80 %wag. alkoholu n-butyłowego i przy pH=3 zachodziła najlepiej, a w jej przebiegu nie obserwowano gwałtownego wzrostu lepkości w końcowej fazie reakcji.

Dlatego w kolejnych badaniach, w których wykorzystywano do katalizowania reakcji eteryfikacji inne kwasy dikarboksylowe, stosowano n-butanol w ilości 80 %wag. w przeliczeniu na żywicę, a kwasy dikarboksylowe dodawano w takiej ilości, aby otrzymać pH roztworu reakcyjnego w zakresie 4-3.

W takich warunkach przebadano wpływ innych kwasów dikarboksylowych (szczawiowy, bursztynowy, adypinowy i sebacynowy) na przebieg reakcji eteryfikacji

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

żywicy niemodyfikowanej n-butanolem. Reakcję eteryfikacji w obecności wymienionych kwasów dikarboksylowych prowadzono w taki sam sposób, jak w reakcji katalizowanej kwasem malonowym: do niemodyfikowanej żywicy bezpośrednio po syntezie dodawano n-butanol w ilości 80 %wag. w przeliczeniu na żywicę, a następnie roztwór żywicy zakwaszano z użyciem 50 %-owego roztworu wybranego kwasu dikarboksylowego do pH w zakresie 4-3 i prowadzono reakcję eteryfikacji do zakończenia wydzielania się wody w układzie. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji wobec różnych kwasów dikarboksylowych zestawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy niemodyfikowanej n-butanolem (80 %wag.) w obecności różnych kwasów dikarboksylowych.

Katalizator dikarboksylowy	Kwas szczawiowy	Kwas bursztynowy	Kwas adypinowy	Kwas sebacynowy
Środowisko kwasowe, pH	3,0	4,3	5,3	5,4
Temperatura reakcji, °C	97-114	106-115	111-116	111-115
Czas reakcji, godz.	20	25	25	25

Po zakończeniu reakcji eteryfikacji próbkę roztworu żywicznego poddawano oznaczeniom analitycznym. Oznaczano zawartość wolnego o-krezolu, furfuralu i formaldehydu, a także zawartość substancji nielotnych. Oznaczano lepkość roztworu w 20°C i zawartość wody. Wyniki tych oznaczeń zebrano w tabeli 27.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 27. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem w obecności różnych kwasów dikarboksylowych.

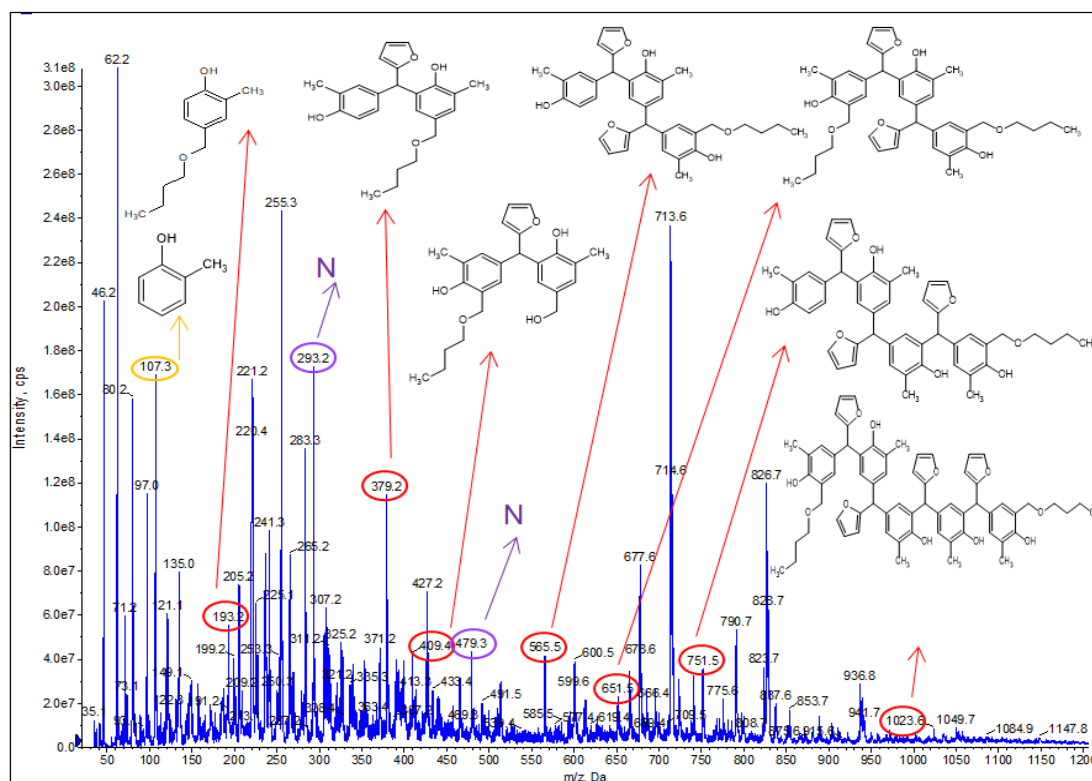
Właściwości fizykochemiczne	Parametry			
Katalizator	Kwas szczawiowy	Kwas bursztynowy	Kwas adypinowy	Kwas sebacynowy
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	0,56	0,46	0,52	0,47
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,00	0,00	0,00	0,00
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zawartość substancji nielotnych, %wag.	19,91	15,84	23,51	21,74
Lepkość 20°C, mPa·s	12,1	8,55	18,3	13,5
Zawartość wody, %wag.	0,56	0,5	0,4	0,42

W tabelach 7-10 w części doświadczalnej przedstawiono warunki procesowe oraz parametry oznaczane w trakcie reakcji eteryfikacji prowadzonych n-butanolem stosowanym w ilości 80 %wag., w obecności wymienionych kwasów dikarboksylowych. We wszystkich czterech syntezach, w trakcie reakcji obserwowano wydzielanie się wody, którą odbierano w nasadce azeotropowej, natomiast nie obserwowano wzrostu lepkości roztworu reakcyjnego. Na podstawie tych obserwacji, można zakładać, że obecne w niemodyfikowanej żywicy grupy hydroksylowe ulegały eteryfikacji, a nie dochodziło do ich kondensacji.

Otrzymane eteryfikowane żywice poddano także analizie ESI-MS (Rys. 39-42). Na widmie ESI-MS przedstawionym na rys. 39 wykonanym dla żywicy modyfikowanej w obecności kwasu szczawiowego zidentyfikowano szereg pików molekularnych odpowiadających masom cząsteczkowym oligomerycznych cząsteczek żywicy o-krezolowo-furfuralowo formaldehydowej, zawierających w swoich strukturach grupy butylowe przyłączone do żywicy za pomocą wiązania eterowego (są one zaznaczone kolorem czerwonym). Na rysunku 39 przedstawiono także przykładowe struktury zeteryfikowanych cząsteczek. Podobnie jak w przypadku modyfikacji prowadzonej

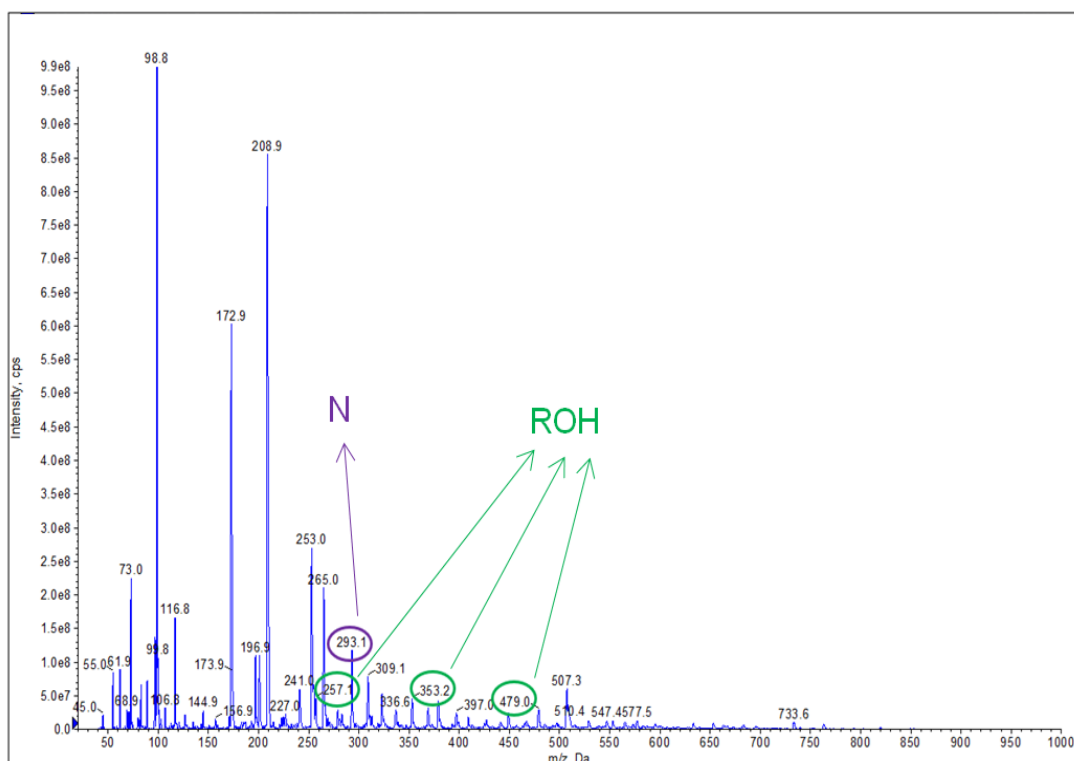
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

wobec kwasu malonowego, na widmie ESI-MS produktu eteryfikacji prowadzonej wobec kwasu szczawiowego także znajdują się piki molekularne odpowiadające cząsteczkom zawierającym nieprzereagowaną grupę hydroksymetylową (oznaczone kolorem zielonym), oraz cząsteczkom niereaktywnym, które nie posiadały grup OH przed modyfikacją (zaznaczone symbolem N i kolorem fioletowym).

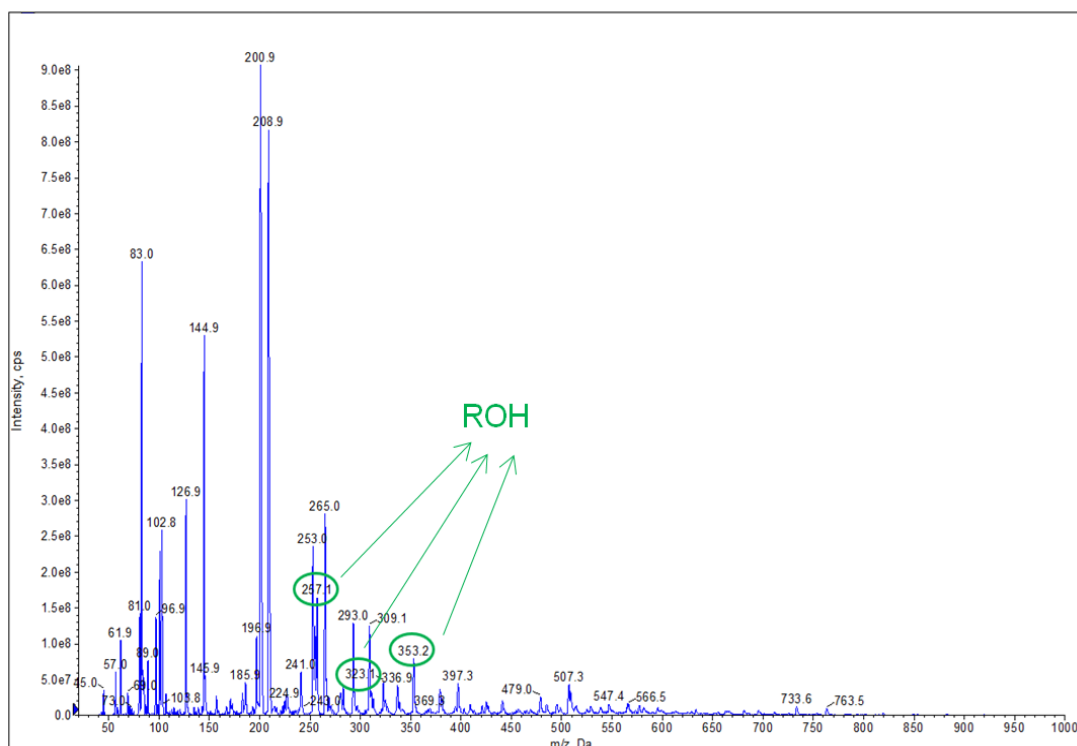


Rys. 39 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu szczawiowego.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

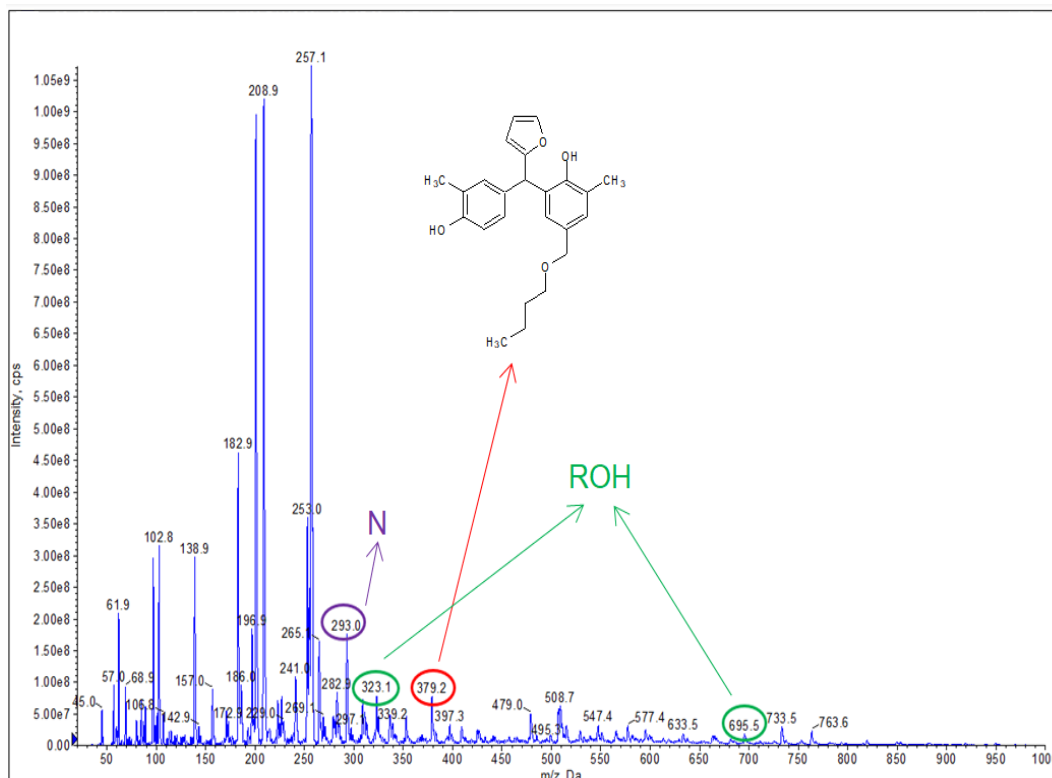


Rys. 40 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu bursztynowego.



Rys. 41 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu adypinowego.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 42 Widmo ESI MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej eteryfikowanej n-butanolem (80 %wag.) w obecności kwasu sebacynowego.

Na widmach ESI-MS produktów modyfikacji prowadzonych wobec kwasów: bursztynowego, adypinowego i sebacynowego (rys. 40-42) trudno było znaleźć piki molekularne odpowiadające cząsteczkom zawierającym przyłączone grupy butylowe. Wskazuje to na bardzo słabą skuteczność reakcji eteryfikacji prowadzonej wobec tych kwasów. Może to być spowodowane zbyt wysokim pH układu reakcyjnego (powyżej 4) w przypadku stosowania tych kwasów. Zastosowanie kwasów: bursztynowego, adypinowego i sebacynowego nie pozwoliło osiągnąć pH układu reakcyjnego w założonym zakresie 4-3. Wymienione kwasy są słabsze od kwasu szczawiowego i kwasu malonowego, mają mniejsze stałe dysocjacji oraz słabo rozpuszczają się w wodzie, przez co nie pozwalają na obniżenie pH do poziomu około 3, korzystnego dla przebiegu reakcji eteryfikacji.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na podstawie wykonanych widm ESI-MS stwierdzono, że reakcja eteryfikacji najlepiej zachodziła w obecności kwasu malonowego lub kwasu szczawiowego, przy pH roztworu reakcyjnego w zakresie 4-3. Zastosowanie dużego nadmiaru alkoholu pozwalało ograniczyć reakcję kondensacji żywicy i związany z tym gwałtowny wzrost jej lepkości. W tych warunkach lepkość roztworu podczas prowadzenia reakcji eteryfikacji utrzymywała się na stałym, niskim poziomie. Warunki odpowiednie do skutecznego przeprowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej n-butanolem w obecności kwasu malonowego i kwasu szczawiowego zestawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Warunki odpowiednie do skutecznego przeprowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej n-butanolem.

Żywica niemodyfikowanej, %wag	20
n-butanol, %wag	80
Środowisko kwasowe*, pH	3
Temperatura reakcji, °C	110
Czas reakcji, h	20

* zakwaszenie roztworu kwasem szczawiovym lub malonowym

Żywice zeteryfikowane n-butanolem w warunkach zamieszczonych w tabeli 28, w obecności kwasu szczawiowego lub malonowego uznano za najlepsze spośród otrzymywanych i przeprowadzono ich szczegółową charakterystykę. Właściwości fizykochemiczne tych żywic zestawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej n-butanolem

Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
	Kwas malonowy	Kwas szczawiovowy
Katalizator	Kwas malonowy	Kwas szczawiovowy
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0%	< 1,0%
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 1,0%	< 1,0%
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag	< 0,1%	< 0,1%
Masa cząsteczkowa, g/mol	3400	11 390
Temperatura zeszklenia, °C	55	53
Zawartość substancji nielotnych, %	17,52	19,91
Lepkość roztworu 20°C, mPa·s	22,5	12,1

Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowa eteryfikowana n-butanolem posiadała bardzo korzystne właściwości fizykochemiczne. Żywica zawierała niskie zawartości wolnego o-krezolu, furfuralu i formaldehydu < 0,1 %wag., a otrzymane

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

rozwoj żywicy w n-butanolu miały małą lepkość. Co prawda, zawartości substancji nielotnych w tych roztworach była na dość niskim poziomie (ok. 20 %), ale roztwory te mogły być bez problemu zatężone poprzez odparowanie n-butanolu w łagodnych warunkach, tak żeby w trakcie odparowania nie następowała kondensacja żywicy. Masy cząsteczkowe modyfikowanych żywic były wyższe niż masa cząsteczkowa wyjściowej żywicy niemodyfikowanej, na skutek częściowej kondensacji żywicy w trakcie procesu eteryfikacji lub w czasie odparowywania butanolu (masę cząsteczkową oznaczano dla żywicy z której całkowicie odparowano wolny alkohol). Większy wzrost masy cząsteczkowej zaobserwowano po modyfikacji prowadzonej wobec kwasu szczawiowego, który jest mocniejszym kwasem niż kwas malonowy i prawdopodobnie silniej katalizuje proces kondensacji podczas odparowywania n-butanolu.

Próbki żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej modyfikowanej n-butanolem, o właściwościach przedstawionych w tabeli 29, wysuszono w temperaturze 20-25°C do suchej masy, a następnie poddano badaniom spektroskopowym FTIR i ^1H NMR, a także zbadano ich właściwości termiczne za pomocą DSC.

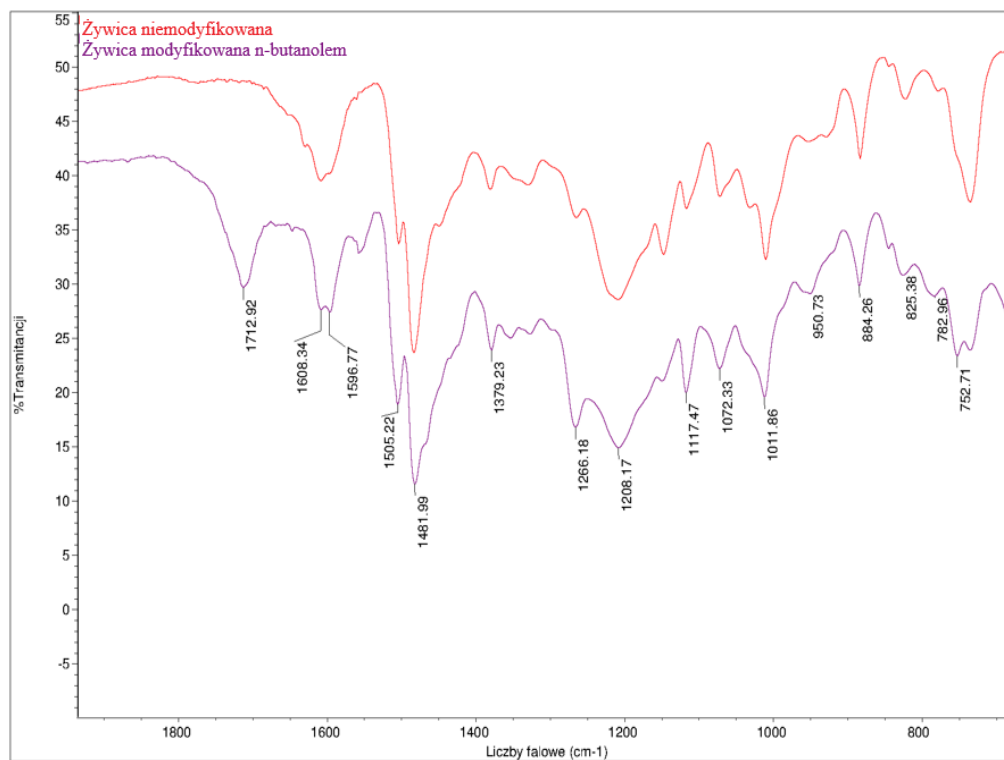
Na rysunku 43 przedstawiono widma FTIR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej przed i po modyfikacji n-butanolem. Rysunek 43A przedstawia widma FTIR w zakresie 4000 – 2500 cm^{-1} , natomiast rysunek 43B w zakresie 1700 – 600 cm^{-1} .

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

A)



B)



Rys. 43 Widma FTIR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, niemodyfikowanej i po modyfikacji n-butanolem A) w zakresie 4000-2500 cm⁻¹ B) w zakresie 1700-600 cm⁻¹.

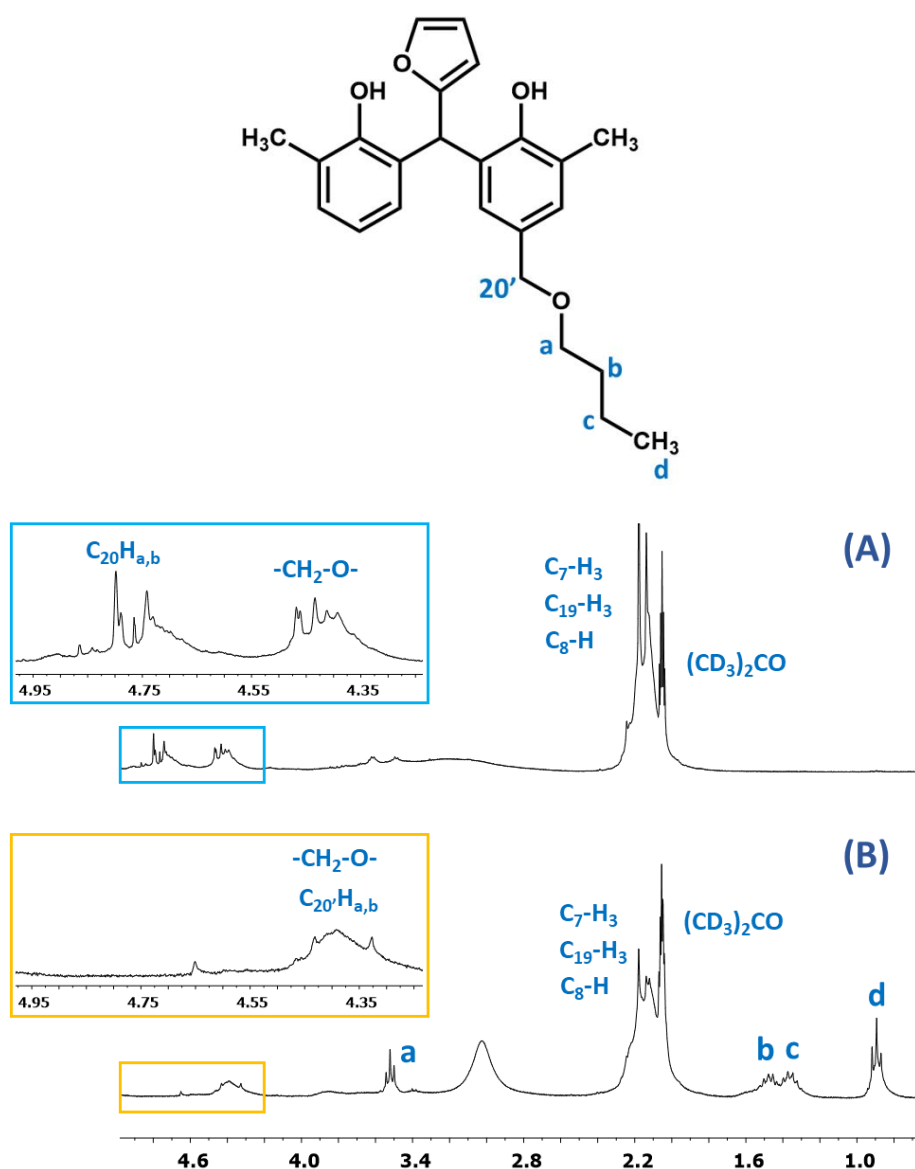
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na widmach FTIR (Rys.43) żywicy modyfikowanej oprócz pasm charakterystycznych dla niemodyfikowanej żywicy rezolowej widoczne są również pasma o liczbach falowych 2960, 2932 i 2870 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H w grupach CH_3 i CH_2 . Jest to układ pasm charakterystyczny dla grupy n-butyłowej. W widmach FTIR żywicy po modyfikacji nie udało się jednoznacznie potwierdzić obecności pasm odpowiadających drganiom wiązania C-O-C, jednak pasma związane z obecnością ugrupowań eterowych (przy 1000 - 1035 cm^{-1}) są pasmami o niewielkiej intensywności, a ich występowanie w zakresie, gdzie obserwuje wiele innych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C-C, powoduje, że pasma te nie zawsze są widoczne, więc ich brak nie przesądza o braku ugrupowań eterowych w cząsteczce. Na widmie FTIR produktów modyfikacji widoczne jest także dodatkowe pasmo o liczbie falowej 1713 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonyłowej C=O oraz pasmo o liczbie falowej 1558 cm^{-1} charakterystyczne dla grup COO^- pochodzące prawdopodobnie od soli kwasów karboksylowych. Obecność tych pasm wynika z pozostawiania w produktach modyfikacji kwasów karboksylowych stosowanych jako katalizatory reakcji eteryfikacji.

Obecność grupy butylowej w strukturze żywicy modyfikowanej została także potwierdzona na podstawie analizy widm ^1H NMR.

Rysunek 44 przedstawia fragmenty widm ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przed i po eteryfikacji n-butanolem. Na widmie ^1H NMR zmodyfikowanej żywicy (Rys. 44B) widoczne są sygnały odpowiadające protonom metylowym i metylenowym grupy butylowej przyłączonej do żywicy przez wiązanie eterowe (sygnały d, c, b i a). Obecność tych sygnałów w widmie ^1H NMR przy jednoczesnym zaniku sygnału protonów metylenowych grupy CH_2OH ($\text{C}_{20}\text{H}_{a,b}$ na rys. 44A) potwierdza zeteryfikowanie żywicy n-butanolem.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

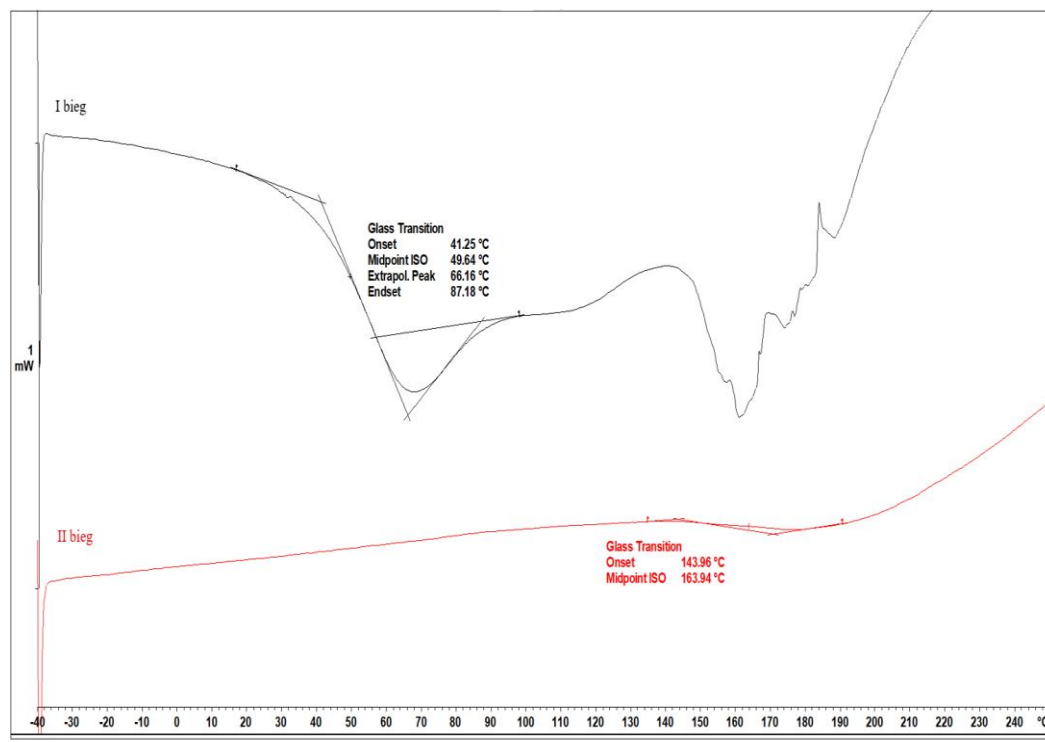


Rys.44 Widmo ^1H NMR żywicy: (A) niemodyfikowanej i (B) modyfikowanej n-butanolem.

Widma ESI-MS, FTIR i ^1H NMR wykonane dla żywicy modyfikowanej, potwierdzają zajście reakcji eteryfikacji pomiędzy niemodyfikowaną żywicą rezolową, a alkoholem n-butyłowym i otrzymanie żywicy z grupami oksybutylowymi przyłączonymi do oligomerycznych łańcuchów żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej. Eteryfikowana żywica posiada mniejszą lepkość i jest bardziej elastyczna niż żywica przed modyfikacją. Temperatura zeszklenia żywicy eteryfikowanej zarejestrowana w II biegu ogrzewania (po utwardzeniu) wynosi $T_g=164^\circ\text{C}$ i jest niższa niż temperatura zeszklenia oznaczona dla niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej ($T_g=207^\circ\text{C}$).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na rysunku 45 pokazano termogramy DSC żywicy eteryfikowanej n-butanolem, zarejestrowane w I i II biegu.



Rys. 45 Termogramy DSC żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej niemodyfikowanej i modyfikowanej n-butanolem.

Temperatura zeszklenia żywicy eteryfikowanej n-butanolem, oznaczona metodą DSC w pierwszym biegu wynosi $T_g=50^{\circ}\text{C}$. Na termogramie w I biegu ogrzewania obserwuje się również przemianę endotermiczną, rozpoczynającą się w temperaturze powyżej 140°C . Przemiana ta jest prawdopodobnie związana z topnieniem żywicy oraz reakcją kondensacji i odparowaniem produktów ubocznych. W wyniku kondensacji żywica ulega utwardzeniu. Termogram zarejestrowany w II biegu, charakteryzuje utwardzoną żywicę i dlatego nie obserwuje się w badanym zakresie temperatur żadnych przemian oprócz temperatury zeszklenia, która jest wyższa niż w I biegu i wynosi $T_g=164^{\circ}\text{C}$.

4.3.1.2. Reakcja eteryfikacji rezolowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej 2-etyloheksanolem

Badania nad reakcją eteryfikacji żywicy 2-etyloheksanolem prowadzono w analogiczny sposób jak dla reakcji eteryfikacji n-butanolem. 2-etyloheksanol stosowano w ilościach 40, 60 lub 80 %wag., a reakcję katalizowano kwasami dikarboksylowymi (malonowym, szczawiowym, bursztynowym, adypinowym i sebacynowym). Badania rozpoczęto od reakcji katalizowanej kwasem malonowym. Warunki reakcji eteryfikacji żywicy 2-etyloheksanolem, przedstawiono w tabeli 30.

Tabela 30. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy niemodyfikowanej 2-etyloheksanolem w obecności kwasu malonowego.

Żywica niemodyfikowanej, %wag	60	40	20
2-etyloheksanolem, %wag	40	60	80
Środowisko kwasowe, pH	5	4	3
Temperatura reakcji, °C	110-135	110-148	110-160
Czas reakcji, h	5	10	20

Po reakcji eteryfikacji próbkę roztworu żywicznego poddawano testom analitycznym. Oznaczono zawartość wolnego o-krezolu, zawartość wolnego furfuralu i zawartość wolnego formaldehydu, a także zawartość substancji nielotnych, oznaczano lepkość w 20°C i zawartość wody. Wyniki tych oznaczeń zebrano w tabeli 31.

Tabela 31. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem w obecności kwasu malonowego.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry		
Katalizator	Kwas malonowy		
Zawartość 2-etyloheksanolu, %wag.	40	60	80
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	Brak oznaczeń próbka nierozpuszczalna	1,38	0,89
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.		0,00	0,03
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.		< 0,1	< 0,1
Zawartość substancji nielotnych, %wag.	81,25	56,61	20,57
Lepkość 20°C, mPa·s	Ciało stałe	Ciało stałe	248
Zawartość wody, %wag.	-	1,64	0,59

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

W tabelach 11-13 przedstawionych w części doświadczalnej przedstawiono warunki procesowe oraz parametry oznaczane w trakcie reakcji eteryfikacji żywicy 2-etyloheksanolem, przy różnych ilościach 2-etyloheksanolu i kwasu malonowego. W trakcie reakcji eteryfikacji oddestylowywano wodę metodą destylacji azeotropowej z zawrotem 2-etyloheksanolu do środowiska reakcji. Zmniejszająca się ilość wody w układzie reakcyjnym powodowała wzrost temperatury reakcji z początkowych 110°C aż do 160°C, po 20 godzinach reakcji z 80 %wag. 2-etyloheksanolu. Wzrost temperatury roztworu reakcyjnego powodował przyspieszenie reakcji kondensacji grup hydroksylowych w kwaśnym środowisku, co obserwowano jako szybko zwiększającą się lepkość roztworu reakcyjnego, aż do całkowitego zestalenia żywicy. Z tego powodu, w przypadku reakcji prowadzonej z najmniejszą 40 %wag. zawartością 2-etyloheksanolu już po 5 godz. reakcji otrzymano żywicę o stanie skupienia ciała stałego (tab.11), która dodatkowo była nierozpuszczalna i nietopliwa, co wskazuje na jej usieciowanie przez kondensację grup hydroksylowych. Z powodu nierozpuszczalności żywicy, nie można było oznaczyć zawartości nieprzereagowanych substratów w żywicy ani wykonać analizy ESI-MS. Szybki wzrost lepkości obserwowano także w przypadku stosowania do eteryfikacji 60 %wag. 2-etyloheksanolu. W tym przypadku po 5 godzinach reakcji lepkość roztworu wynosiła 734,8 mPas, ale po 10 godzinach przy temperaturze 148°C, lepkość gwałtownie wzrosła i otrzymana żywica także zestaliła się (tabela 12 część doświadczalna). W odróżnieniu jednak od żywicy otrzymanej przy 40 % wag. 2-etyloheksanolu, żywica pozostała rozpuszczalna w metanolu, dzięki czemu możliwe było wykonanie standardowych analiz.

W przypadku stosowania 2-etyloheksanolu w większym nadmiarze (80 %wag.) i przy obniżeniu pH reakcji do 3, udało się przeprowadzić eteryfikację bez zestalenia żywicy w końcowej fazie. W tabeli 13 (część doświadczalna) przedstawiono zmiany lepkości i temperatury układu reakcyjnego w czasie 20 godzin. Lepkość roztworu początkowo wzrastała nieznacznie. Nieco większy wzrost lepkości do poziomu 248 mPa·s. zaobserwowano po 20 godzinach. Obserwacje te potwierdzają wnioski wyciągnięte na podstawie badań eteryfikacji żywicy n-butanolem wskazujące, że do prawidłowego przebiegu procesu eteryfikacji potrzebny jest duży nadmiar alkoholu i środowisko kwaśne pH na poziomie 3. Mniejsza ilość alkoholu i mniej kwaśne środowisko sprzyjają kondensacji, która jest tym bardziej uprzywilejowana przy wyższych temperaturach prowadzenia reakcji w 2-etyloheksanolu ma wyższą

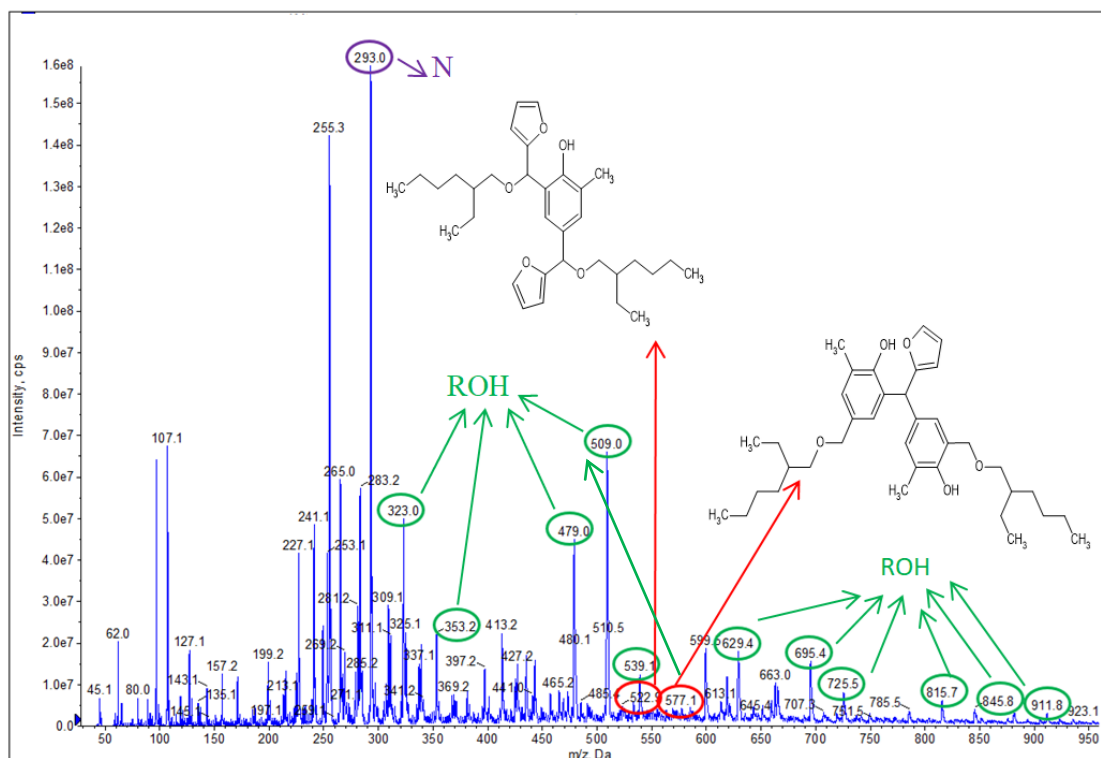
**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

temperaturę wrzenia, a także mniejszą reaktywność niż butanol (im dłuższy łańcuch węglowy, tym mniejsza aktywność w reakcji eteryfikacji).

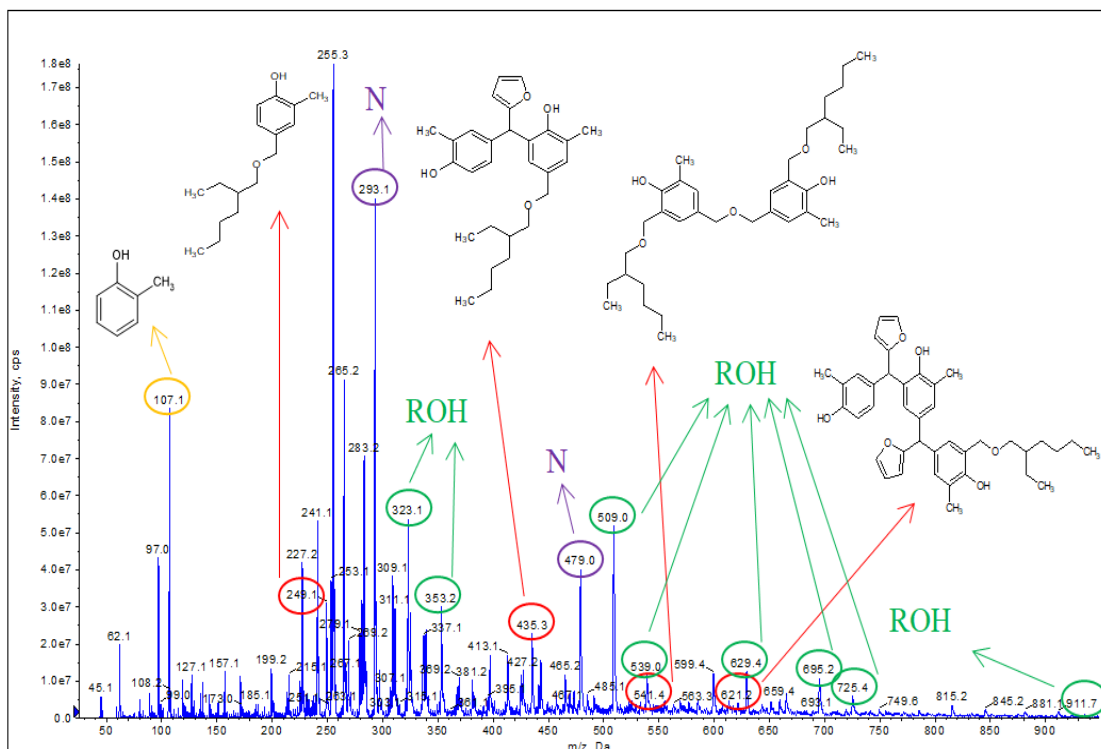
Po zakończeniu eteryfikacji, w otrzymanych żywicach oznaczono zawartość substancji nielotnych oraz zawartość nieprzereagowanych substratów: o-krezolu, furfuralu i formaldehydu. Otrzymane żywice poddano także analizie ESI-MS.

Na widmach ESI-MS, żywice eteryfikowane 2-etyloheksanolem używanym w ilości 60% wag. i 80% wag. w stosunku do masy żywicy, przedstawionych odpowiednio na rysunkach 46 i 47, zidentyfikowano szereg pików molekularnych odpowiadających masom cząsteczkowym oligomerycznych cząsteczek żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, zawierających w swoich strukturach grupy 2-etyloheksylowe przyłączone do żywicy za pomocą wiązania eterowego. Piki te zaznaczono na widmach kolorem czerwonym i narysowano odpowiadające im struktury cząsteczek. Więcej cząsteczek zeteryfikowanych udało się zidentyfikować na widmie pokazanym na rys.47, dla żywicy eteryfikowanej przy udziale 80 %wag. 2-etyloheksanolu i przy pH=3. Na obydwu widmach (Rys. 46-47) obecne są piki molekularne odpowiadające cząsteczkom żywicy zawierającym nieprzereagowane grupy hydroksymetylenowe (kolor zielony) oraz cząsteczki niereaktywne, które nie zawierały grup hydroksymetylenowych po syntezie wyjściowej żywicy i nie mogły ulec modyfikacji (zaznaczone na widmach symbolem N i kolorem fioletowym).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 46. Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (60 %wag.) w obecności kwasu malonowego.



Rys. 47 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu malonowego.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Na podstawie analizy widm ESI-MS oraz wykonanych analiz fizykochemicznych można stwierdzić, że reakcja eteryfikacji 2-etyloheksanolem w obecności kwasu malonowego najlepiej zachodziła przy zastosowaniu 80 %wag. alkoholu i przy pH=3. W takich warunkach procesowych grupy hydroksylowe żywicy wykorzystywane były głównie w reakcji eteryfikacji, a w mniejszym stopniu ulegały kondensacji. Dzięki temu nie dochodziło do szybkiego wzrostu lepkości układu, co także sprzyjało lepszemu przereagowaniu grup funkcyjnych.

W kolejnych syntezach przeprowadzono badania wpływu innych kwasów dikarboksylowych (szczawiowy, bursztynowy, adypinowy i sebacynowy) na przebieg reakcji eteryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej, 2-etyloheksanolem. Badania te prowadzono przy 80 %-owym udziale 2-etyloheksanolu w roztworze reakcyjnym i przy pH na poziomie 3 lub tak niskim jak udało się osiągnąć z zastosowaniem konkretnego kwasu dikarboksylowego.

Po reakcji eteryfikacji próbkę roztworu żywicznego poddano analizom analitycznym, oznaczając końcowe właściwości fizykochemiczne. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem, wobec różnych kwasów dikarboksylowych przedstawiono w tabeli 32, a wyniki analiz eteryfikowanych żywic zebrano w tabeli 33.

Tabela 32. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy niemodyfikowanej w ilości 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności różnych kwasów dikarboksylowych.

Katalizator dikarboksylowy	Kwas szczawiowy	Kwas bursztynowy	Kwas adypinowy	Kwas sebacynowy
Środowisko kwasowe, pH	3,0	4,2	4,2	5,5
Temperatura reakcji, °C	110-172	110-174	110-172	110-173
Czas reakcji, h	20	15	20	20

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 33. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności różnych kwasów dikarboksylowych.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry			
Katalizator	Kwas szczawiowy	Kwas bursztynowy	Kwas adypinowy	Kwas sebacynowy
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	0,38	0,42	0,44	0,37
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	0,00	0,00	0,00	0,00
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zawartość substancji nielotnych, %wag.	19,91	19,00	22,0	22,3
Lepkość 20°C, mPa·s	12,1	30	26,0	35
Zawartość wody, %wag.	0,5	0,5	0,4	0,5

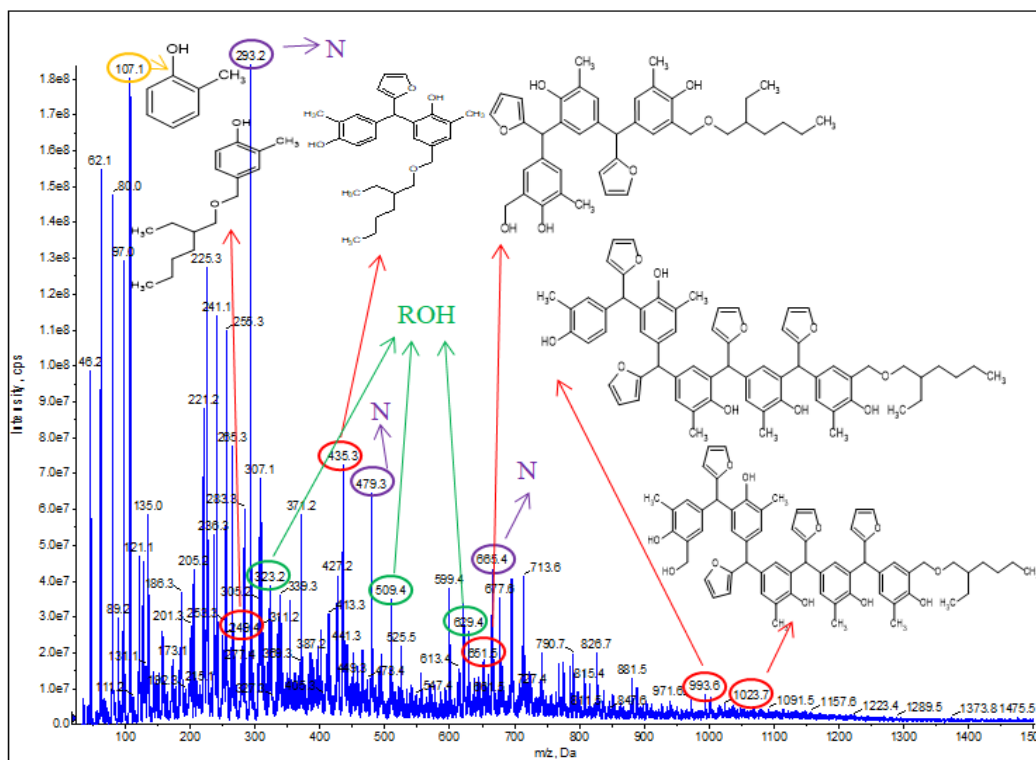
W tabelach 14-17 w części doświadczalnej przedstawiono warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji i parametry oznaczane w trakcie procesu, takie jak temperatura, lepkość i ilość wydzielającej się wody w reakcji.

Otrzymane eteryfikowane 2-etyloheksanolem żywice poddano także analizie ESI-MS. Na widmach ESI-MS przedstawionych kolejno na rysunkach 48-51 zidentyfikowano piki molekularne odpowiadające masom cząsteczkowym oligomerycznych cząsteczek żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej, zawierających w swoich strukturach grupy 2-etyloheksylowe przyłączone do żywicy za pomocą wiązania eterowego. Piki te zaznaczono kolorem czerwonym, a na widmach narysowano przyporządkowane do nich struktury. Podobnie jak przy reakcji z n-butanolem, także w tym przypadku, najwięcej pików molekularnych odpowiadających cząsteczkom zeteryfikowanym znaleziono na widmach żywicy eteryfikowanej w obecności kwasów malonowego i szczawiowego (Rys.47 i 48). W przypadku pozostałych kwasów dikarboksylowych stosowanych jako katalizatory reakcji, skuteczność zeteryfikowania żywicy była niewielka. Na widmach ESI-MS tych żywic (rys. 49-51) obserwowano

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

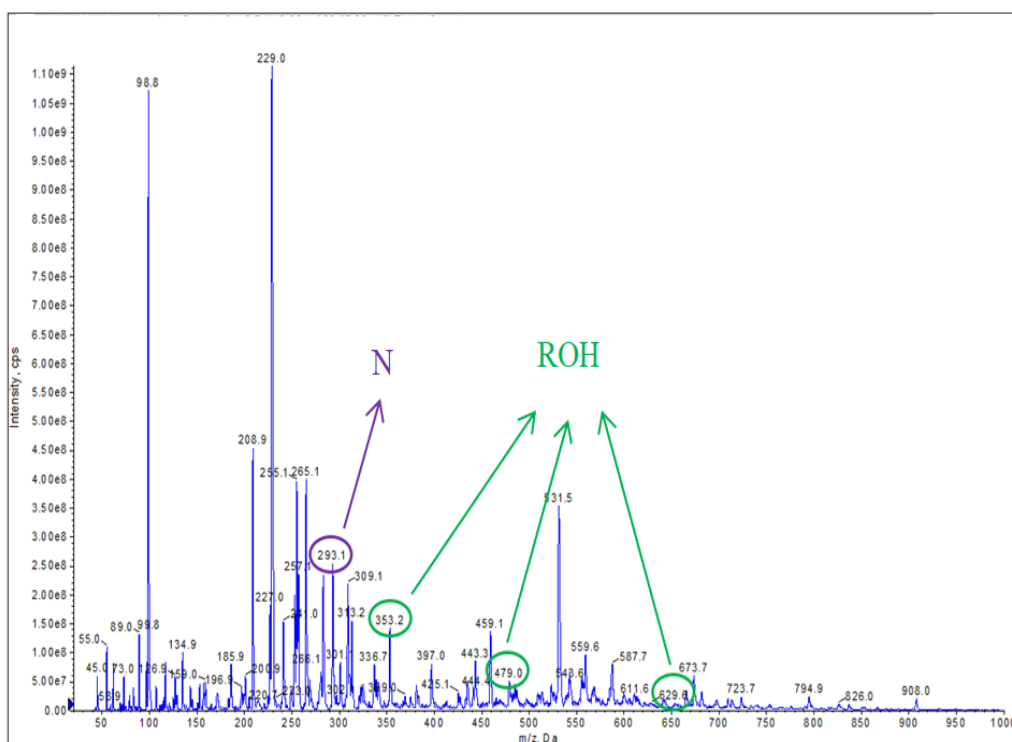
głównie piki odpowiadające cząsteczkom niezeteryfikowanym, zawierającym nieprzereagowane grupy hydroksymetylenowe (kolor zielony), oraz cząsteczki niereaktywne niezawierające grup hydroksylowych już w wyjściowej żywicy niemodyfikowanej (oznaczone symbolem N i kolorem fioletowym).

Słabe zeteryfikowanie żywicy w obecności kwasów bursztynowego, adypinowego i sebacynowego, wynika z ich słabej rozpuszczalności w wodzie i małej stałej dysocjacji, co nie pozwoliło na obniżenie pH układu reakcyjnego do poziomu mniejszego niż 4-5. Reakcja eteryfikacji wymaga natomiast niskiego pH i dlatego dużo lepiej zachodziła w układach gdzie udało się osiągnąć wartość pH około 3, tak jak w przypadku kwasów szczawiowego i malonowego.

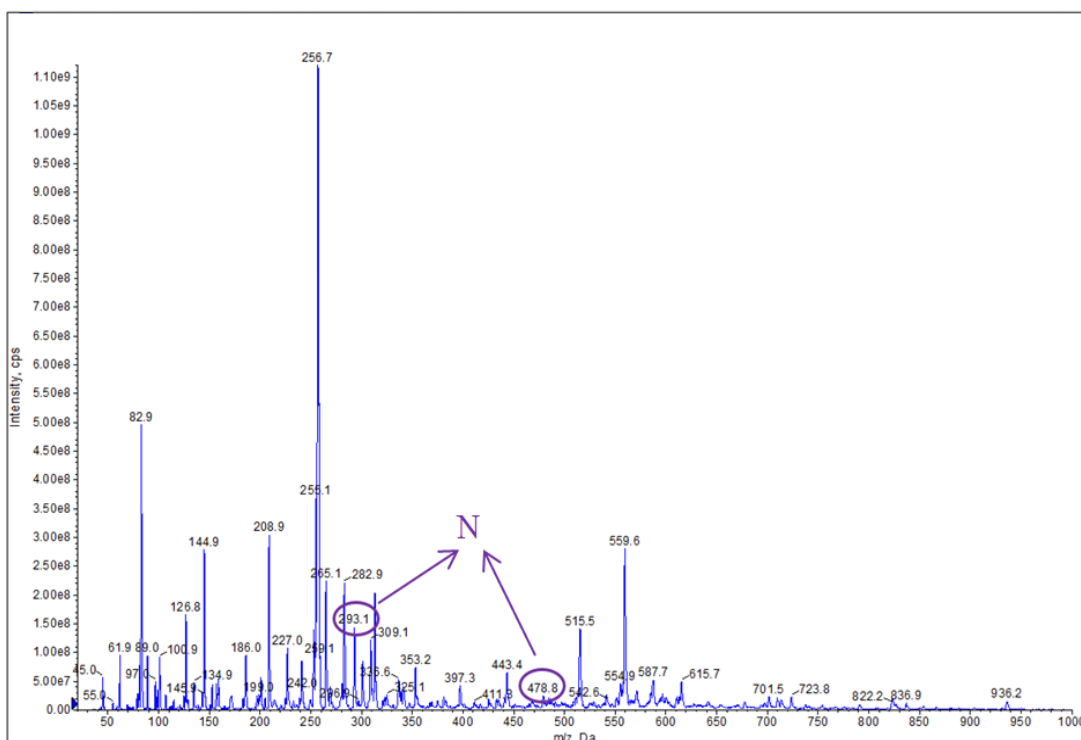


Rys. 48 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu szczawiowego.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

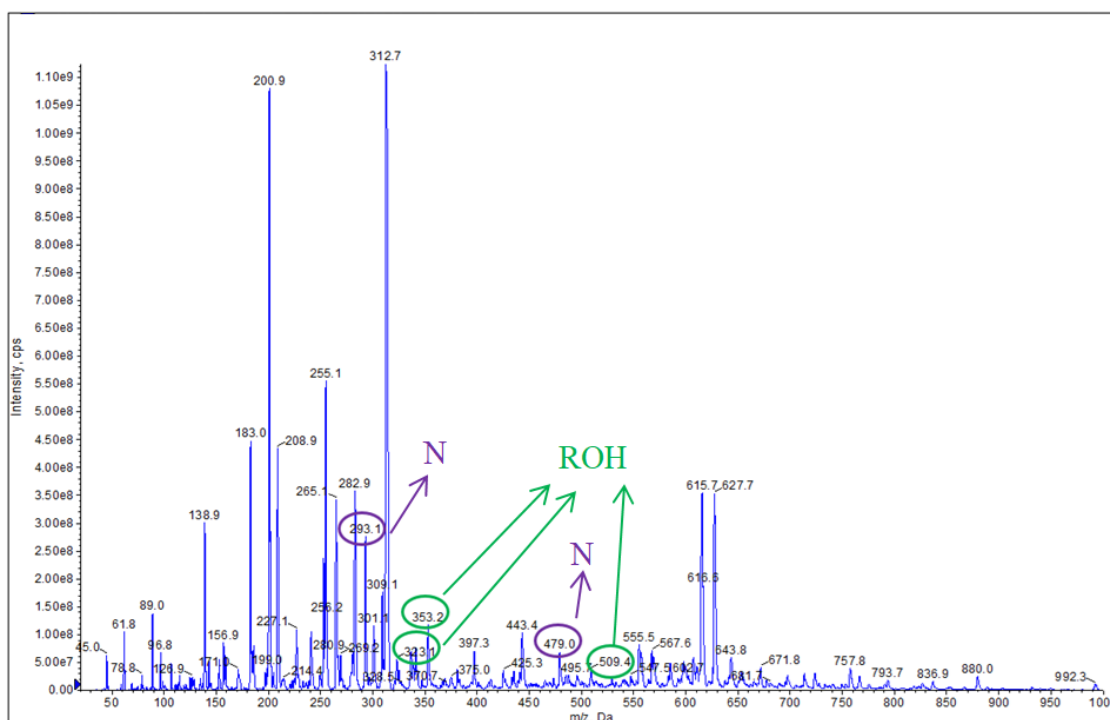


Rys. 49 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu bursztynowego.



Rys. 50 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu adypinowego.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys. 51 Widmo ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem (80 %wag.) w obecności kwasu sebacynowego.

Dodatkowym czynnikiem utrudniającym eteryfikację 2-etyloheksanolem była wysoka temperatura reakcji (prowadzonej w temperaturze wrzenia układu) dochodząca do 173°C, która przyspieszała procesy kondensacyjne.

Na podstawie analizy widm ESI-MS, oraz oznaczanych parametrów stwierdzono, że reakcja eteryfikacji 2-etyloheksanolem zachodzi najlepiej przy zastosowaniu takich warunków procesowych jak: zawartość alkoholu 2-etyloheksylowego w ilości 80 % wag. w przeliczeniu na żywicę i pH układu reakcyjnego około 3, które osiągnęto przy zastosowaniu jako katalizatora reakcji kwasu malonowego i kwasu szczawiowego. Warunki odpowiednie do przeprowadzenia skutecznej eteryfikacji żywicy zestawiono w tabeli 34.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 34. Warunki prowadzenia reakcji eteryfikacji żywicy niemodyfikowanej 2-etyloheksanolem

Żywica niemodyfikowana, %wag	20
2-etyloheksanol, %wag	80
Środowisko kwasowe,* pH	3,0
Temperatura reakcji, °C	110
Czas reakcji, h	20

* zakwaszenie roztworu kwasem szczawiowym lub malonowym

Żywice modyfikowane 2-etyloheksanolem w warunkach zestawionych w tabeli 34 w obecności kwasu szczawiowego lub malonowego uznano za najlepsze i przeprowadzono ich szczegółową charakterystykę. Właściwości eteryfikowanych żywic zestawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
	Kwas malonowy	Kwas szczawiowy
Katalizator		
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0	<1,0
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 0,1	<0,1
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1
Masa cząsteczkowa, g/mol	6 394	8 334
Temperatura zeszklenia, °C	48	53
Zawartość substancji nielotnych, %	20,57	19,91
Lepkość 20°C, mPa·s	248	12,1

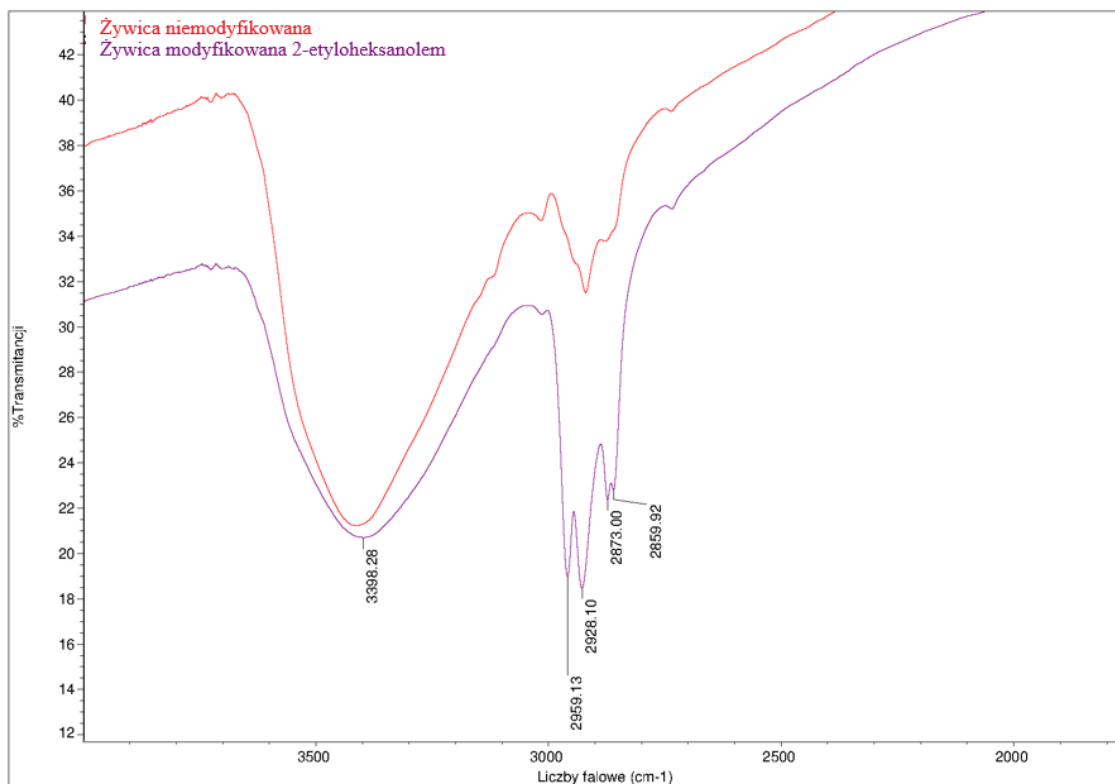
Po reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem, modyfikowana żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowa uzyskała bardzo korzystne właściwości fizykochemiczne. Masy cząsteczkowe żywicy modyfikowanej były wyższe niż żywicy przed modyfikacją, co potwierdza zaobserwowany w trakcie badań fakt kondensacji żywicy w trakcie modyfikacji. Eteryfikowana żywica charakteryzuje się dość niską zawartością substancji stałych, co wynika z dużej zawartości 2-etyloheksanolu stosowanego do reakcji w dużym nadmiarze. Wolny alkohol może jednak bez

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

problemu zostać odparowany w łagodnych warunkach, bez znaczącego wzrostu masy cząsteczkowej żywicy. Zateżnienie żywicy do stężenia około 50-60 % nie powodowało zmian masy cząsteczkowej żywicy. Eteryfikowane żywice zawierały bardzo niskie zawartości nieprzereagowanych surowców: o-krezolu, furfuralu i formaldehydu < 0,1%wag. Próbki żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej modyfikowanej 2-etyloheksanolem, w warunkach przedstawionych w tabeli 35, wysuszono w temperaturze 20-25°C do suchej masy, a następnie poddano badaniom spektroskopowym FTIR i ^1H NMR, a także zbadano ich właściwości termiczne za pomocą DSC.

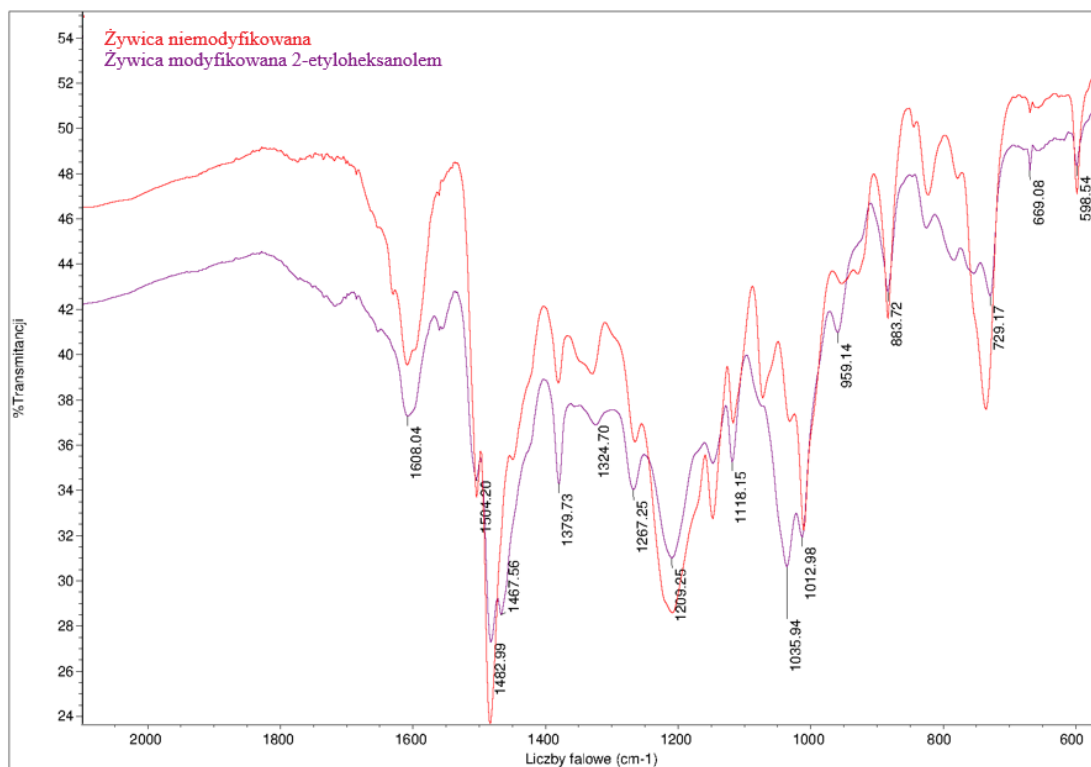
Na rysunku 52 przedstawiono widma FTIR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przed i po modyfikacji 2-etyloheksanolem. Rysunek 52A przedstawia widma FTIR w zakresie 4000 – 2500 cm^{-1} , natomiast rysunek 52B w zakresie 1700 – 600 cm^{-1} .

A)



Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

B)

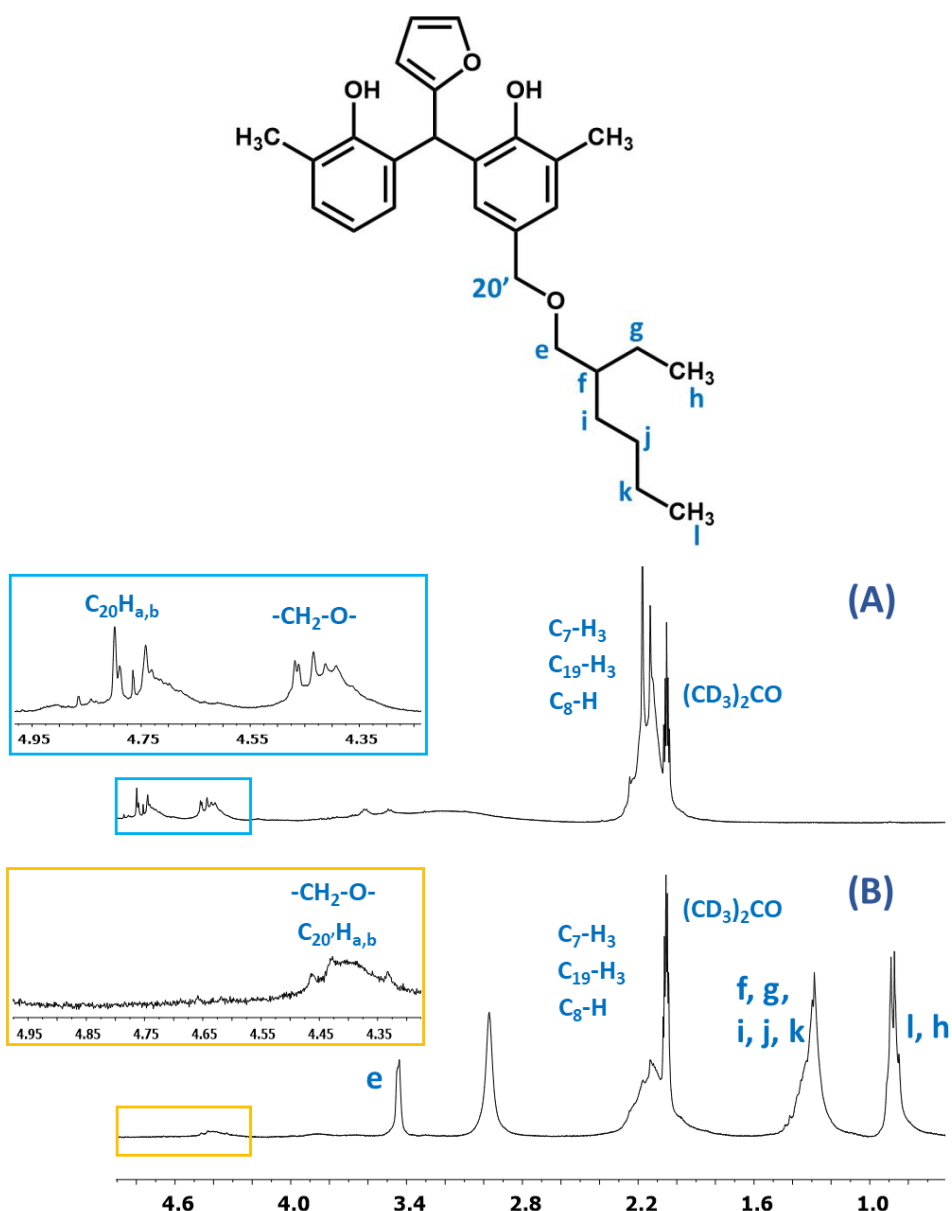


Rys. 52. Widma FTIR (żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej niemodyfikowanej i modyfikowanej 2-etyloheksanolem A) w zakresie 4000-2500 cm^{-1} B) w zakresie 1800-500 cm^{-1} .

Porównując widma FTIR żywicy przed i po reakcji eteryfikacji 2-etyloheksanolem, można stwierdzić, że w widmie żywicy modyfikowanej, oprócz pasm charakterystycznych dla wyjściowej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, wyraźnie widoczne są pasma drgań rozciągających C-H (przy długościach fal: 2958, 2927, 2875 i 2860 cm^{-1}) w grupach CH_3 i CH_2 . Jest to układ pasm charakterystyczny dla 2-etyloheksylu. Na widmie FTIR modyfikowanej żywicy obserwuje się także dodatkowe pasmo przy długości fali 1035 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania eterowego C-O-C. Obecność tego pasma, jednoznacznie potwierdza przyłączenie 2-etyloheksanolu do żywicy przez wiązanie eterowe.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Przyłączenie 2-etyloheksanolu do żywicy potwierdzono również na podstawie analizy ^1H NMR. Na rysunku 53 przedstawiono fragmenty widm ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przed modyfikacją i po eteryfikacji 2-etyloheksanolem. Obecność sygnałów protonów przypisanych do 2-etyloheksanolu (l, k, j, i, f, g, h i e) oraz brak grup hydroksymetylenowych ($\text{C}_{20}\text{H}_{a,b}$) na widmie żywicy modyfikowanej (Rys. 53B) potwierdzają wbudowanie 2-etyloheksanolu w strukturę żywicy.



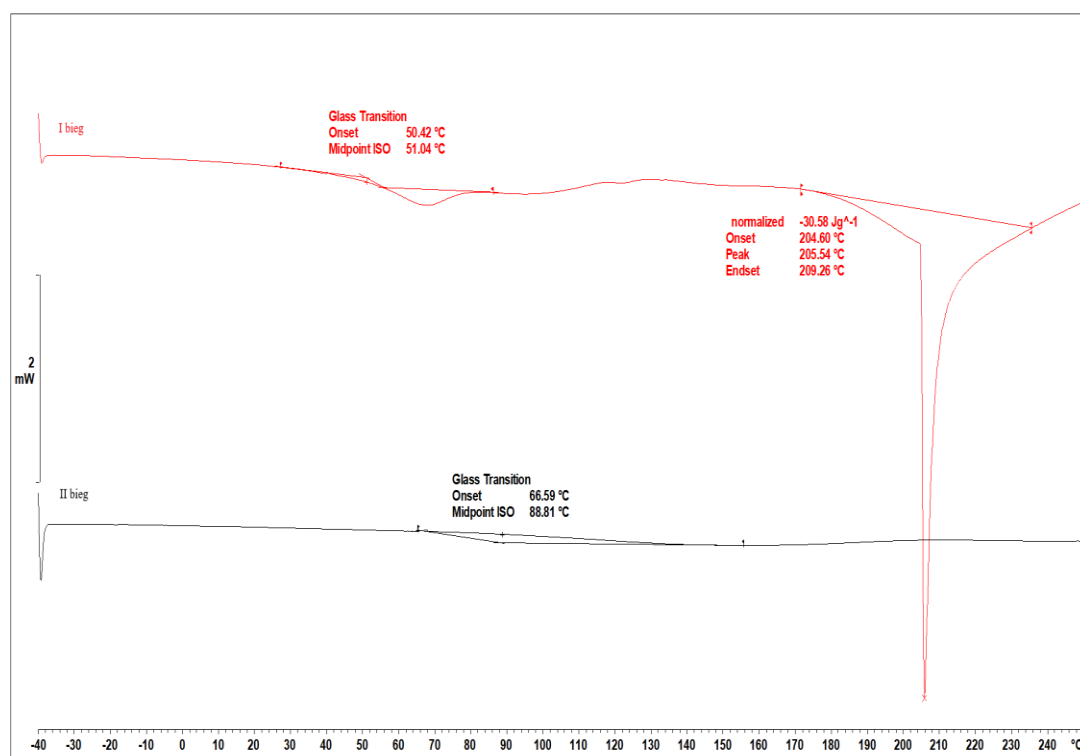
Rys. 53 Widmo ^1H NMR żywicy: (A) niemodyfikowanej i (B) modyfikowanej 2-etyloheksanolem.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Widma ESI-MS, FTIR i ^1H NMR potwierdzają zajście reakcji eteryfikacji pomiędzy niemodyfikowaną żywicą rezolową, a 2-etyloheksanolem i otrzymanie żywicy zawierającej w swojej strukturze ugrupowania 2-etyloheksylowe przyłączone do oligomerycznych łańcuchów żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa eteryfikowana 2-etyloheksanolem, ma mniejszą lepkość i jest bardziej elastyczna niż żywica przed modyfikacją. Temperatura zeszklenia żywicy eteryfikowanej 2-etyloheksanolem, zarejestrowana w II biegu ogrzewania wynosi $T_g=89^\circ\text{C}$ i jest niższa niż temperatura zeszklenia oznaczona dla żywicy niemodyfikowanej ($T_g=207^\circ\text{C}$), oraz żywicy eteryfikowanej n-butanolem ($T_g=164^\circ\text{C}$).

Na rysunku 54 pokazano termogramy DSC żywicy modyfikowanej 2-etyloheksanolem, wykonane w dwóch biegach ogrzewania w zakresie temperatur -40 do 250°C .



Rys. 54 Termogramy DSC żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej modyfikowanej 2-etyloheksanolem w I i II biegu.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Temperatura zeszklenia żywicy eteryfikowanej 2-etyloheksanolem, oznaczona w pierwszym biegu ogrzewania wynosi $T_g=51^{\circ}\text{C}$. W pierwszym biegu, na termogramie oprócz temperatury zeszklenia obserwuje się przemianę endotermiczną, która prawdopodobnie jest związana z topnieniem żywicy i procesem utwardzania żywicy w wyniku reakcji kondensacji. Przemiana ta obserwowana jest w temperaturze 205°C . W II biegu nie obserwuje się żadnych przemian związanych z topnieniem żywicy ani jej kondensacją, a zarejestrowana w II biegu temperatura zeszklenia jest wyższa, z powodu usieciowania żywicy podczas pierwszego ogrzewania do 240°C .

4.4. Estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej

Otrzymaną rezolową żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidową, zawierającą grupy hydroksymetylenowe, poddano reakcji estryfikacji kwasami tłuszczowymi. Do reakcji wykorzystano dwa różne kwasy tłuszczowe: kwas oleinowy i kwas linolowy, zawierające 18 atomów węgla w cząsteczce i odpowiednio jedno lub dwa wiązania podwójne. Reakcję estryfikacji prowadzono w rozpuszczalniku lub w stopie, stosując jako katalizator reakcji kwas fosforowy lub katalizator enzymatyczny. Pierwszym sposobem na przeprowadzenie reakcji estryfikacji był układ rozpuszczalnikowy. Reakcję prowadzono w ksylenie, wobec kwasu fosforowego jako katalizatora. Warunki procesowe reakcji estryfikacji prowadzonej w rozpuszczalniku zostały opisane w tabeli 18 w części doświadczalnej. Po przeprowadzeniu kilku pierwszych syntez okazało się, że żywice otrzymywane po reakcji miały stan skupienia ciała stałego, były twarde i nie rozpuszczały się w żadnym z rozpuszczalników. Wynikało to z usieciowania żywicy w trakcie procesu, na skutek zbyt wysokiej temperatury. Wysokie temperatury reakcji w zakresie $140\text{--}150^{\circ}\text{C}$ konieczne do przeprowadzenia reakcji estryfikacji kwasami tłuszczowymi i kwaśne środowisko reakcji sprzyjały reakcji kondensacji grup hydroksylowych co prowadziło do usieciowania żywicy. Prowadzenie reakcji estryfikacji bez udziału kwasu fosforowego nie pozwoliło także ograniczyć problemu z sieciowaniem żywicy.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Drugim sposobem na przeprowadzenie reakcji estryfikacji był układ bezrozpuszczalnikowy (reakcja prowadzona w stopie). W skład układu reakcyjnego wchodziła niemodyfikowana żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa i kwas oleinowy. Reakcja estryfikacji była prowadzona w zakresie temperatur 120-127°C. Warunki procesowe reakcji estryfikacji prowadzonej w stopie zestawiono w tabeli 19 w części doświadczalnej. W takim układzie reakcyjnym, bez rozpuszczalnika, także nie udało się skutecznie przeprowadzić procesu estryfikacji, ponieważ również w tym przypadku, bardzo szybko dochodziło do usieciowania żywicy. Żywica miała stan skupienia ciała stałego, była twarda i nie rozpuszczała się w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Stwierdzono, że głównym powodem sieciowania żywicy także w tym układzie reakcyjnym, była wysoka temperatura prowadzenia reakcji estryfikacji. Postanowiono zatem znacząco obniżyć temperaturę reakcji estryfikacji, żeby nie dochodziło do sieciowania żywicy. Aby to było możliwe, zdecydowano się na zastosowanie katalizatora enzymatycznego, który pozwala na przeprowadzenie reakcji estryfikacji w umiarkowanych temperaturach [122-124].

Po przeprowadzeniu serii syntez próbnych opisanych w części doświadczalnej (tabela 20 i 21) i przeanalizowaniu ich wyników, wybrano warunki procesowe, w których reakcja estryfikacji była najbardziej efektywna i możliwa do przeprowadzenia. Reakcje estryfikacji prowadzono w obecności katalizatora enzymatycznego o nazwie handlowej Novozym 435, który zgodnie z literaturą [122-124] pozwalał na przeprowadzenie reakcji w stosunkowo niskiej temperaturze 70°C. Ustalono, że reakcję estryfikacji najlepiej jest prowadzić w mieszaninie niepolarnych rozpuszczalników toluen i n-heksan, dodawanych w proporcjach wagowych 1:2. Stwierdzono także, że reakcja estryfikacji powinna być prowadzona w środowisku kwaśnym, przy pH=5-4. Zakwaszenie mieszaniny reakcyjnej osiągnęto dodając do układu kwas fosforowy. W trakcie badań zmieniano takie parametry jak: ilość katalizatora oraz ilość kwasu tłuszczowego w stosunku do żywicy, aby osiągnąć jak najlepsze przereagowanie grup hydroksylowych żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, oraz otrzymać modyfikowaną żywicę o jak najlepszych właściwościach. Stopień przereagowania kwasu tłuszczowego oraz zawartość ugrupowań estrowych w żywicy oceniano na podstawie oznaczanych liczb kwasowej i zmydlania. Stopień przereagowania kwasu

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

tłuszczowego obliczano porównując oznaczoną liczbę kwasową z teoretyczną liczbą kwasową mieszaniny reakcyjnej na początku reakcji (przed przereagowaniem kwasu tłuszczowego). Teoretyczną liczbę kwasową obliczono wg wzoru (5):

$$L_{K_{teoretyczna}} = \frac{(\text{ilość moli kwasu tłuszczowego} \cdot 56100)}{\text{masa żywicy} + \text{masa kwasu tłuszczowego}} \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right] \quad (5)$$

Natomiast stopień przereagowania kwasu tłuszczowego (PFA) obliczono wg wzoru (6):

$$PFA = \frac{L_{K_{teoretyczna}} - L_K}{L_{K_{teoretyczna}}} \cdot 100\% \quad (6)$$

Najwyższe stopnie przereagowania kwasów tłuszczowych (64% i 70 %, odpowiednio dla kwasu oleinowego i kwasu linolowego) uzyskano przy zastosowaniu 4g kwasu tłuszczowego na 10 g żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej.

Parametry tych reakcji, zestawiono w tabeli 36.

Tabela 36. Warunki prowadzenia reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej nienasyconym kwasem tłuszczowym.

Żywica niemodyfikowanej, g	10,0	10,0
Kwas oleinowy, g	4,0	-
Kwas linolowy, g	-	4,0
n-heksan, g	25,0	25,0
Toluen, g	55,0	55,0
Novozym 435, g	2,0	2,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	70-85	70-85
Czas reakcji, h	5-10	5-10

Otrzymane w tych warunkach modyfikowane żywice miały wysokie liczby estrowe, odpowiednio 160 mg KOH/1g dla żywicy modyfikowanej kwasem oleinowym i 120 mg KOH/1g dla żywicy modyfikowanej kwasem linolowym. Wysokie wartości L_E wskazują na wysoki stopień przyłączenia kwasów tłuszczowych przez wiązanie estrowe. L_E oznaczana kontrolnie dla żywicy niemodyfikowanej wynosiła $L_E=0$.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie estryfikacji lub estryfikacji.**

W ramach badań podjęto próbę przebadania wpływu różnych ilości kwasu oleinowego na przebieg reakcji estryfikacji żywicy rezolowej. Reakcje prowadzono w takich samych warunkach, zmieniając tylko ilość kwasu oleinowego (1g, 4g i 8g) na 10g żywicy. Wyniki tych reakcji, w postaci oznaczonych L_K i L_E przedstawia tabela 37.

Tabela 37. Wpływ ilości kwasu tłuszczowego na przebieg reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej, kwasem oleinowym.

Żywica niemodyfikowanej, g	10,0	10,0	10,0
Kwas oleinowy, g	1,0	4,0	8,0
n-heksan, g	25	25	25,0
Toluen, g	55	55	55,0
Nowozym 435, g	2,0	2,0	2,0
Środowisko kwasowe, pH	5-4	5-4	5-4
Temperatura reakcji, °C	70-85	70-85	70-85
Liczba kwasowa, mgKOH/g	20	30	80
Liczba estrowa, mgKOH/g	110	160	115

Analiza oznaczonych L_K i L_E po syntezie (Tabela 37) pokazuje, że wraz ze wzrostem ilości stosowanego kwasu oleinowego rośnie liczba kwasowa produktu reakcji, co wskazuje na pozostawanie pewnej ilości kwasu oleinowego w postaci nieprzereagowanej. Jednocześnie zwiększenie ilości kwasu oleinowego z 1g do 4g pozwala zwiększyć L_E produktu reakcji, co świadczy o większym stopniu zmodyfikowania żywicy. Dalsze zwiększanie ilości kwasu oleinowego (z 4g do 8g) nie zwiększa już stopnia estryfikacji. Obserwuje się nawet spadek L_E , co jest związane z obecnością dużej ilości nieprzereagowanego kwasu w produkcie reakcji.

Podjęto również próbę przebadania wpływu różnych ilości Nowozymu 435 na efektywność procesu estryfikacji żywicy rezolowej kwasem oleinowym. Efektywność działania katalizatora oceniano na podstawie oznaczanych L_K i L_E , dążąc do uzyskania produktu o jak najmniejszej L_K , przy jednocześnie najwyższej L_E . Warunki prowadzenia tych syntez oraz oznaczane L_K i L_E produktów reakcji zebrano w tabeli 38.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie estryfikacji lub estryfikacji.**

Tabela 38. Wpływ ilości Novozymu 435 na przebieg reakcji estryfikacji żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej kwasem oleinowym.

Żywica niemodyfikowanej, g	30,0	10,0	30,0	10,0
Kwas oleinowy,g	5,0	4,0	5,0	8,0
Novozym 435, g	1,0	2,0	3,0	4,0
Temperatura reakcji, °C	70-85	70-85	70-85	70-85
Liczba kwasowa, mgKOH/g	18	30	20	80
Liczba estrowa, mgKOH/g	154	160	158	110

Wszystkie syntezy przedstawione w tabeli 38 prowadzone były w układzie rozpuszczalników: 25 g n-heksanu i 55 g toluenu, w środowisku kwaśnym przy pH 5-4 przez 5-10 godzin.

Na podstawie analizy oznaczonych L_K i L_E po syntezie (Tabela 38) stwierdzono, że zwiększanie ilości Novozymu 435 z 2 do 4 g na 10 g żywicy niemodyfikowanej nie zwiększa stopnia estryfikacji. W związku z tym w kolejnych syntezach, prowadzonych w większej skali (30 g żywicy niemodyfikowanej) stosowano mniejsze ilości katalizatora (1-3 g Novozymu 435 na 30 g żywicy). Zmniejszenie ilości katalizatora nie miało niekorzystnego wpływu na przebieg reakcji. Otrzymane produkty miały wysokie L_E , przy jednocześnie niskich L_K , na podobnym poziomie jak przy stosowaniu większych ilości katalizatora (2 g/10 g żywicy). Zwiększając skalę syntezy z 10 g do 30 g żywicy niemodyfikowanej, zmniejszono jednocześnie ilość stosowanego kwasu oleinowego do 5 g na 30 g żywicy (co odpowiada 1,66 g kwasu oleinowego/10 g żywicy). Taka ilość kwasu oleinowego pozwoliła na otrzymanie produktu o wysokiej L_E , przy jednocześnie niskiej L_K , już przy zastosowaniu 1g katalizatora/30g żywicy niemodyfikowanej.

Na podstawie przeprowadzonych badań, wybrano warunki procesowe, pozwalające na otrzymanie produktu o najwyższym możliwym stopniu estryfikacji (najwyższa L_E) przy zastosowaniu jednocześnie takiej ilości kwasu tłuszczowego, aby w produkcie reakcji pozostawała jak najmniejsza ilość nieprzereagowanego kwasu tłuszczowego (najniższa L_K). Dla takich warunków (Tabela 39), przeprowadzono próby powtórnego wykorzystania tego samego biokatalizatora Novozymu 435, w kilku zawrotach. Biokatalizator po każdej syntezie oddzielano przez filtrację

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

w metanolu, przepłukiwano metanolem, a następnie 3-krotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze 20-25°C. W ten sposób odzyskany katalizator z syntezy „0” (tabela 39) wykorzystano jeszcze trzykrotnie (1 zawrót, 2 zawrót, 3 zawrót).

Tabela 39. Parametry procesu i wyniki badania aktywności Novozymu 435 przy wielokrotnym użyciu w reakcji estryfikacji.

Liczba syntez	0	1 zawrót	2 zawrót	3 zawrót
Żywica niemodyfikowanej, g	30,0			
Kwas oleinowy, g	5,0			
n-heksan, g	70,0			
Toluen, g	140,0			
Novozym 435, g	1,0			
Środowisko kwasowe, pH	5-4			
Temperatura reakcji, °C	70-85			
Czas reakcji, h	5-10			
Liczba kwasowa, mgKOH/g	20	44	41	42
Liczba estrowa, mgKOH/g	155	140	130	96

Analiza wyników oznaczeń L_K i L_E zestawionych w tabeli 39 pokazała, że liczba kwasowa produktów reakcji estryfikacji prowadzonych z wykorzystaniem tego samego katalizatora (w trzech zawrotach) pozostaje na tym samym poziomie ok. 40 mgKOH/g. Natomiast liczba estrowa sukcesywnie ulega obniżeniu z poziomu 155 (przy świeżej porcji katalizatora) do 96 mgKOH/g przy trzecim zawrocie. Znaczące obniżenie L_E jest obserwowane dopiero przy trzecim zawrocie. W pierwszym i drugim zawrocie, obniżenie L_E jest nieznaczne (< 10 %). Wynika z tego, że z dobrym rezultatem ten sam katalizator można stosować trzykrotnie (dwa zawroty).

Estryfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowe zmodyfikowane kwasami oleinowym lub linolowym, w warunkach podanych w tabeli 36, poddano szczegółowej charakterystyce. Właściwości fizykochemiczne tych żywic zestawiono w tabeli 40.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 40. Właściwości fizykochemiczne żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowych estryfikowanych kwasami tłuszczowymi.

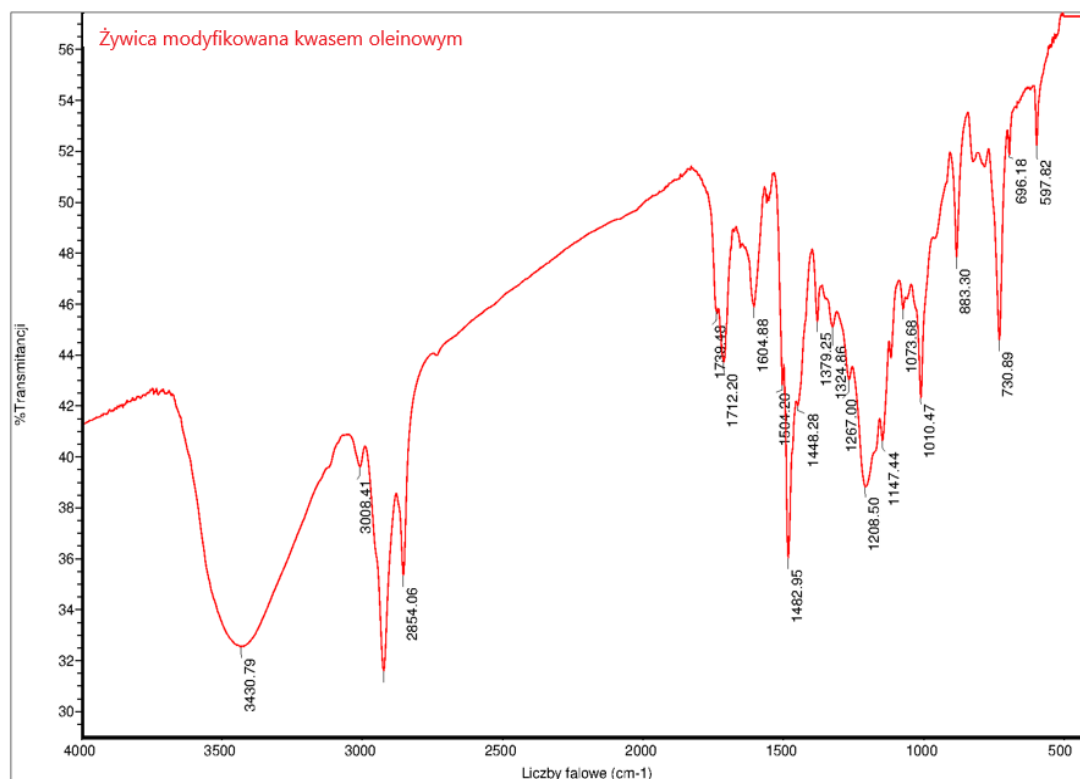
Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
	Kwas oleinowy	Kwas linolowy
Nienasycony kwas tłuszczowy		
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag	< 0,1	< 0,1
Masa cząsteczkowa, g/mol	6083	2353
Temperatura topnienia, °C	170,0	154,0
Temperatura zeszklenia, °C	49,0	38,0
Stopień przereagowania kwasu tłuszczowego % wag.	64,0	70,0
Liczba kwasowa, mgKOH/g	29,0	18,0
Liczba estrowa, mgKOH/g	160,0	120,0

Estryfikowane żywice były ciałami stałymi o temperaturze topnienia 170°C dla żywicy modyfikowanej kwasem oleinowym i 154°C dla żywicy modyfikowanej kwasem linolowym i charakteryzowały się niskimi zawartościami o-krezolu, furfuralu i formaldehydu. Zestryfikowane żywice scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych, aby potwierdzić ich strukturę. Analiza widm IR i NMR potwierdziła założoną budowę chemiczną żywicy i zajście reakcji estryfikacji.

Na widmach FTIR żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowych po modyfikacji, obserwowano dwa pasma drgań rozciągających pochodzących od grupy karbonylowej C=O. Pasma drgań rozciągających przy 1739 cm⁻¹ charakterystyczne dla grup estrowych, oraz pasmo drgań rozciągających przy 1712 cm⁻¹ charakterystyczne dla kwasów karboksylowych. Obecność tych dwóch pasm potwierdza powstanie żywicy estryfikowanej, przy jednoczesnym pozostawieniu w żywicy pewnych ilości nieprzereagowanego kwasu tłuszczowego.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Na rysunku 55 przedstawiono widmo FTIR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej estryfikowanej kwasem oleinowym.



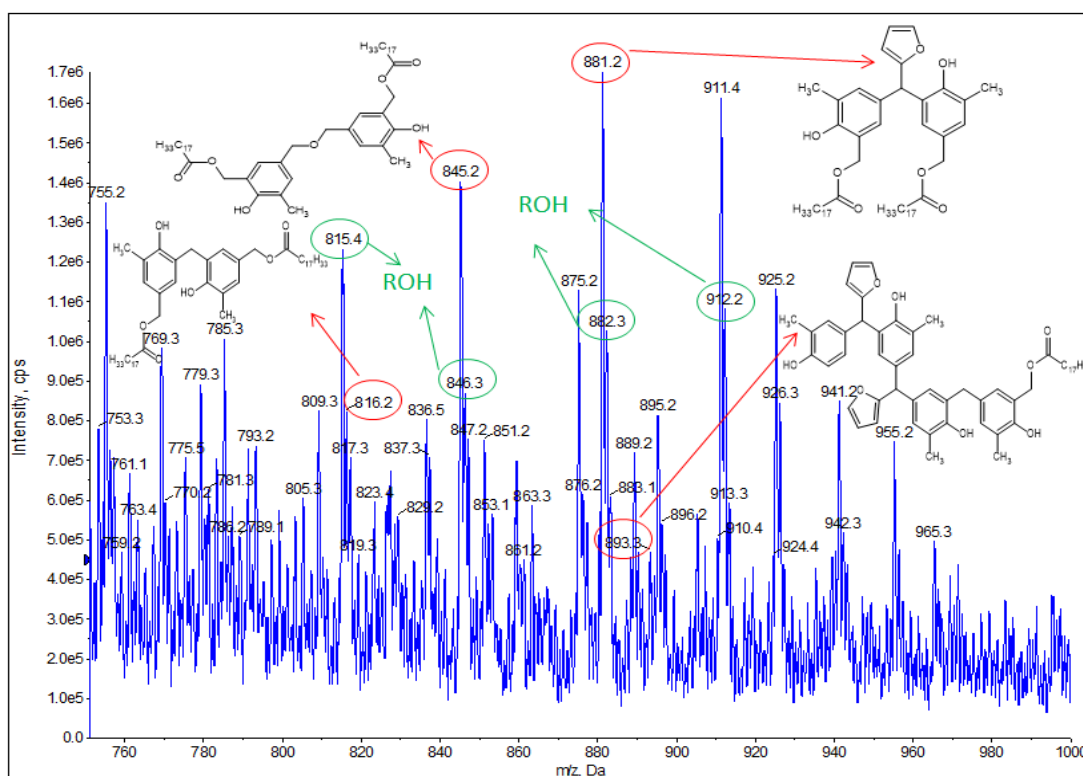
Rys. 55 Widmo FTIR (zakres 4000 – 500 cm⁻¹) żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej estryfikowanej kwasem oleinowym.

Na widmie FTIR żywicy po modyfikacji kwasem oleinowym (Rys. 55), oprócz pasm charakterystycznych dla grup karbonylowych, obserwowano również pasmo o liczbie falowej 3431 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających wiązania O-H w grupie hydroksylowej. Widoczne są także pasma o liczbach falowych 2924 i 2854 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H oraz pasmo o liczbie falowej 1482 cm⁻¹ pochodzące od drgań deformacyjnych wiązania C-H w grupach metylowych -CH₃ i metylenowych -CH₂-. Widoczne jest również pasmo 1604 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających wiązania C=C w pierścieniu aromatycznym. Obserwuje się także pasmo o liczbie falowej 884 cm⁻¹ odpowiadające za drgania poza płaszczyzną, deformacyjne wiązania C-H występującego w układzie sprzężonym =C-H, oraz pasmo o liczbie falowej 730 cm⁻¹ odpowiadające za drgania kołyszące, deformacyjne wiązania

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilfenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

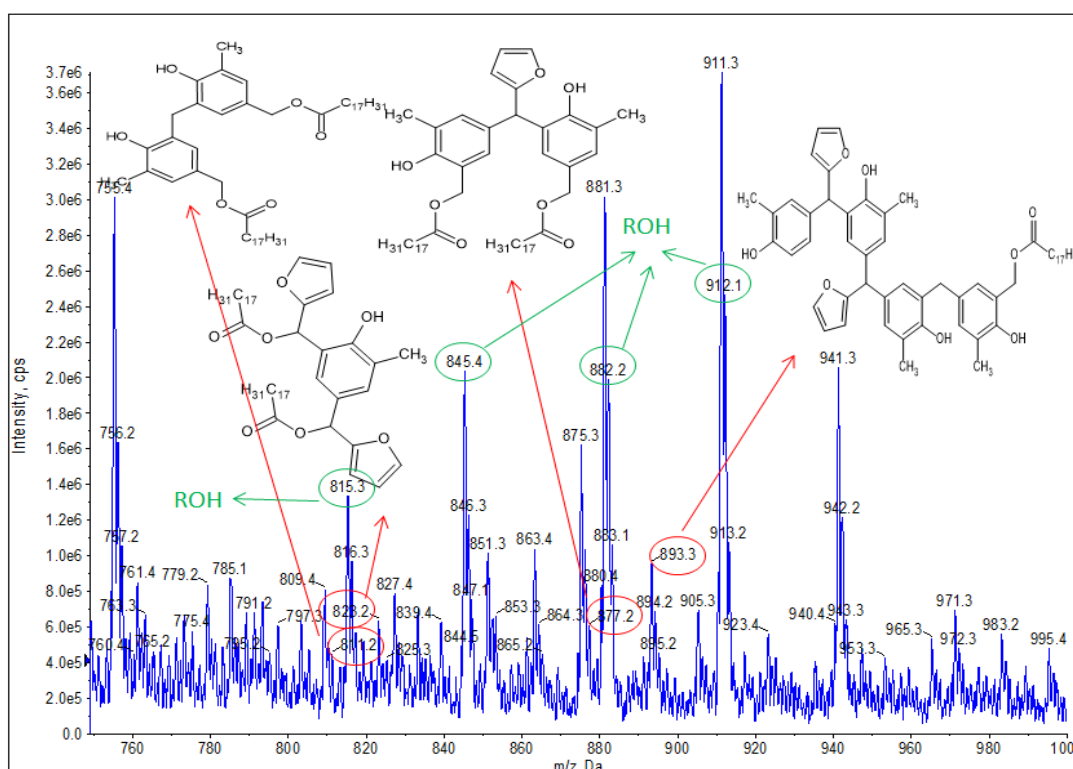
C-H występującego w długich, prostych łańcuchach alifatycznych $-(CH_2)_n-$. Obecność tych pasm, świadczy o obecności kwasów tłuszczowych w badanej żywicy.

Wbudowanie kwasów tłuszczowych w strukturę żywicy przez wiązanie estrowe zostało potwierdzone poprzez analizę widm masowych ESI-MS. Widma ESI-MS żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej modyfikowanej kwasem oleinowym lub kwasem linolowym przedstawiono na rysunkach 56 i 57. Na widmach ESI-MS zmodyfikowanych żywic zidentyfikowano szereg pików molekularnych odpowiadających masom cząsteczkowym oligomerycznych cząsteczek żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej, zawierających grupy alkilenowe połączone z cząsteczką żywicy wiązaniem estrowym. Na rysunkach 56 i 57 przedstawiono wybrane struktury zestryfikowanych cząsteczek przypisane do odpowiadających im pików molekularnych.



Rys. 56 Widmo masowe ESI-MS w zakresie 760-1000 Da dla żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej estryfikowanej kwasem oleinowym.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



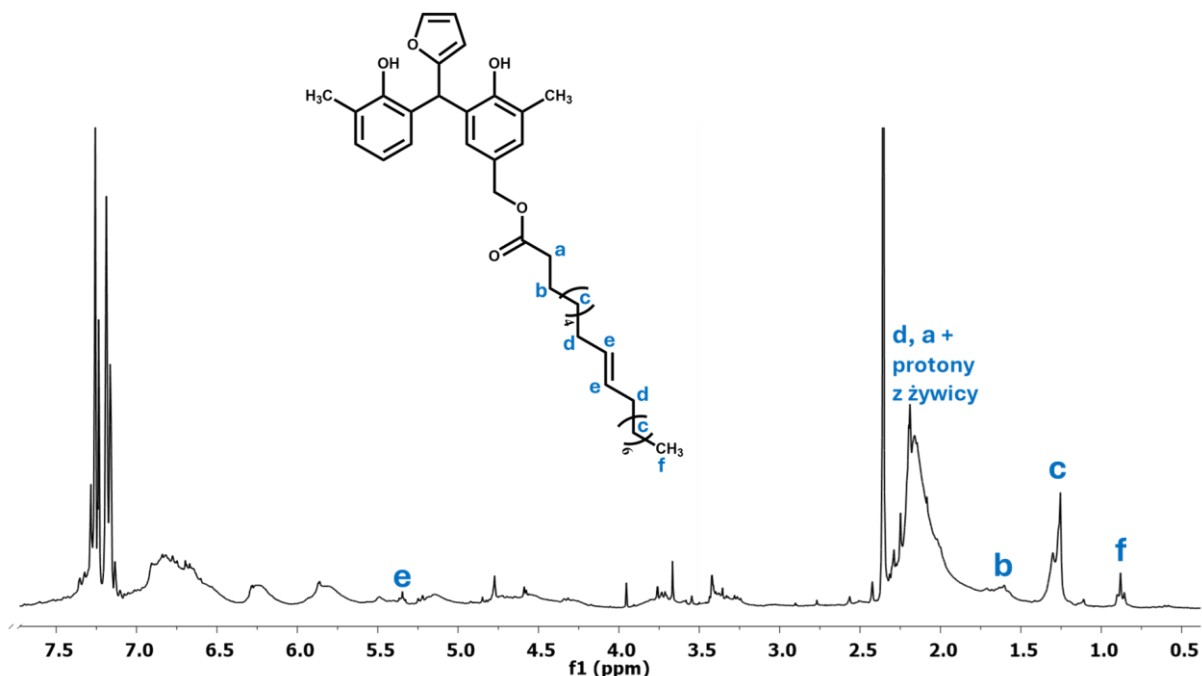
Rys. 57 Widmo masowe ESI-MS w zakresie 760-1000 Da dla żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej estryfikowanej kwasem linolowym.

Na widmach masowych ESI-MS, oprócz pików molekularnych odpowiadających cząsteczkom zestryfikowanym, widoczne są także piki przypisane do cząsteczek, które nie uległy reakcji estryfikacji i nadal zawierają grupy hydroksymetylowe (zaznaczone na widmach ESI-MS, symbolem ROH). Potwierdza to wyniki analiz na podstawie oznaczonych liczb kwasowych i estrowych, które wskazywały na to, że część grup hydroksylowych pozostaje nieprzereagowana, niezależnie od ilości stosowanego kwasu tłuszczowego.

Próbki żywicy modyfikowanej kwasem oleinowym lub kwasem linolowym, w warunkach opisanych w tabeli 36 poddano także badaniom spektroskopowym ^1H NMR.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na rysunkach 58 i 59 przedstawiono widma ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej modyfikowanej kwasem oleinowym (Rys.58) i linolowym (Rys. 59).

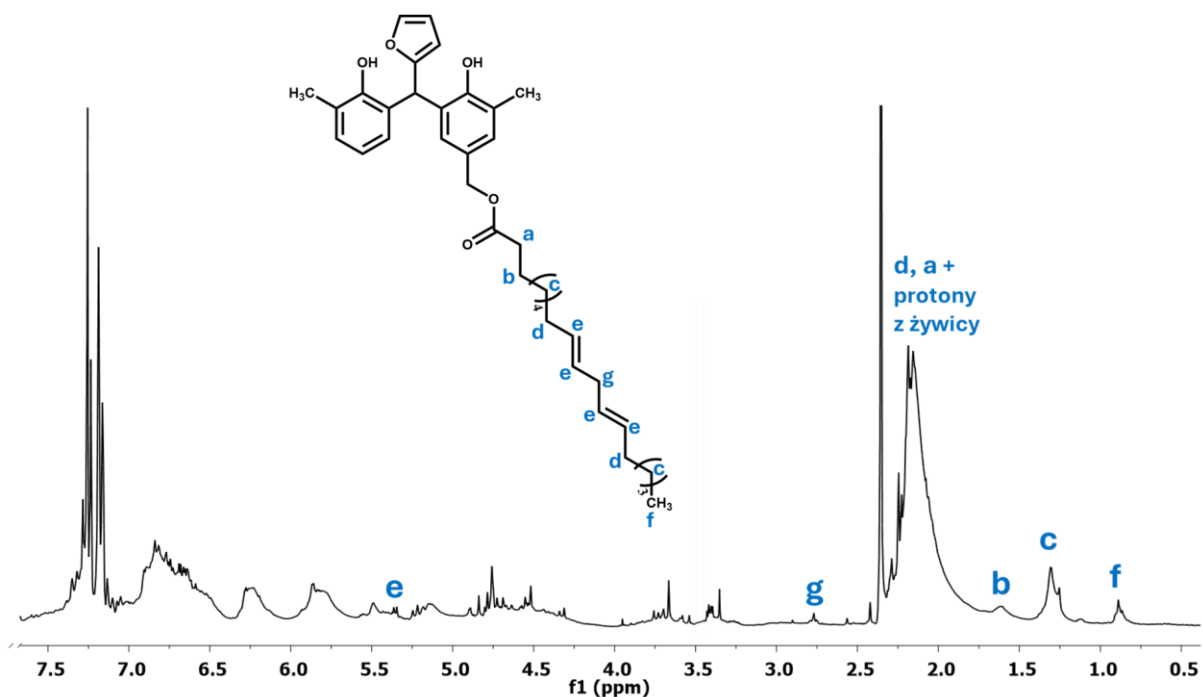


Rys. 58. Widmo ^1H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej modyfikowanej kwasem oleinowym.

Na widmie ^1H NMR żywicy zmodyfikowanej kwasem oleinowym (Rys. 58), oprócz sygnałów charakterystycznych dla żywicy niemodyfikowanej, wyraźnie widoczne są również sygnały (f, c, b i e) pochodzące od protonów kwasu tłuszczowego. Sygnały protonów d i a z kwasu oleinowego, nakładają się na duży sygnał kilku protonów wyjściowej żywicy.

Na widmie ^1H NMR żywicy zmodyfikowanej kwasem linowym (Rys. 59), także wyraźnie widoczne są sygnały pochodzące od protonów kwasu tłuszczowego zaznaczone na rysunku literami f, c, b, g i e. Sygnały protonów d i a z kwasu linolowego, nakładają się na sygnał w zakresie 2,0-2,5 ppm pochodzący od kilku protonów wyjściowej żywicy.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



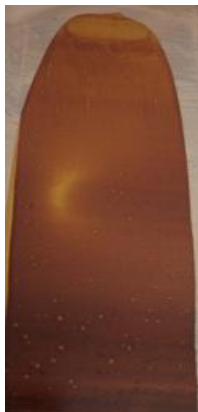
Rys. 59 Widmo ¹H NMR żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej modyfikowanej kwasem linolowym.

Obecność sygnałów pochodzących od kwasu tłuszczowego na widmach zmodyfikowanych żywic, nie daje niestety jednoznacznego potwierdzenia na przereagowanie kwasów tłuszczowych i wbudowanie ich w strukturę żywicy, a jedynie potwierdza ich obecność. Na podstawie widm ¹H NMR nie możliwe było także obliczenie stopnia zestryfikowania żywicy kwasami tłuszczowymi. Jednak obecność sygnałów pochodzących od kwasów tłuszczowych, przy jednocześnie wysokich oznaczanych liczbach estrowych wskazuje na to, że żywice te zostały w wysokim stopniu zestryfikowane. Korzystając z integracji sygnałów protonów metylowych kwasu tłuszczowego (f) oraz sygnałów protonów metinowych przy węglu C₁₁-H i C₁₂-H (Tabela 23) żywicy o-krezolowo-formaldehydowej, o przesunięciu chemicznym $\delta=5.68-6.45$ (pochodzących z furfuralu wbudowanego w strukturę żywicy), oszacowano ilość kwasów tłuszczowych znajdujących się w żywicach. Obliczona na podstawie widm ¹H NMR ilość kwasów tłuszczowych wynosiła około 1 cząsteczki kwasu tłuszczowego na cztery cząsteczki furfuralu.

4.5. Badanie właściwości powłokotwórczych otrzymanych żywic

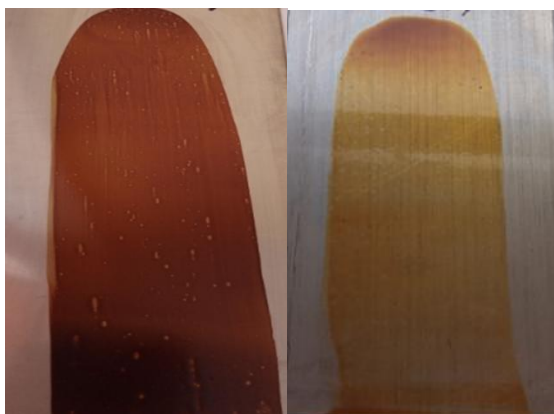
Eteryfikowane i estryfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe, o najlepszych właściwościach, wykorzystano do otrzymania powłok polimerowych. Powłoki wykonano w prosty sposób, przez naniesienie roztworów żywic o odpowiednim stężeniu na płytki szklane lub stalowe, odparowanie rozpuszczalnika i utwardzenie żywic w temperaturze 150 przez 1h. Szczegółowy sposób przygotowania powłok opisano w części doświadczalnej w pkt. 3.7. Na rysunkach 60-62 przedstawiono powłoki na płytkach stalowych otrzymane z żywicy niemodyfikowanej (Rys.60), eteryfikowanej n-butanolem (Rys. 61a), i 2-etyloheksanolem (Rys. 61b) oraz estryfikowanej kwasem oleinowym (Rys. 62a) i kwasem linolowym (Rys. 62b)

Otrzymane powłoki poddano podstawowym badaniom, zgodnie z międzynarodowymi normami [N4-N9], w celu określenia ich właściwości fizykomechanicznych. Oznaczone właściwości takie jak grubość powłoki, przyczepność do podłoża, twardość, elastyczność, tłoczność i odporność na uderzenia, zestawiono w tabeli 41 i 42.



Rys. 60 Powłoka otrzymana z niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

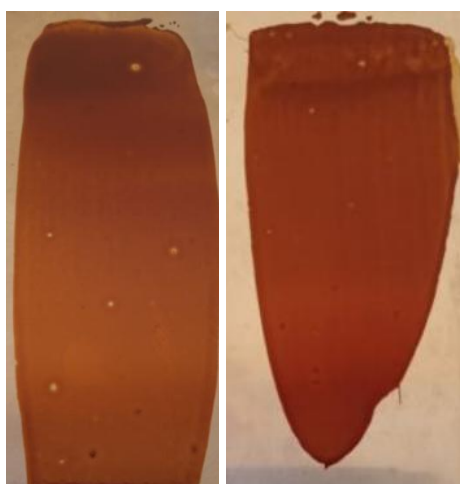
Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



a)

b)

Rys. 61 Powłoki otrzymane z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, modyfikowanej a) n-butanolem, b) 2-etyloheksanolem.



a)

b)

Rys. 62 Powłoki otrzymane z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, modyfikowanej a) kwasem oleinowym, b) kwasem linolowym.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Tabela 41. Właściwości powłok otrzymanych z żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowych modyfikowanych n-butanolem i 2-etyloheksanolem.

Właściwości	niemodyfikowana	n-butanol	2-etyloheksanol
Grubość(sucha powłoka) μm	22 $\pm$ 3	18 $\pm$ 3	20 $\pm$ 3
Elastyczność (mm)	27	6	4
Przyczepność do podłoża - siatka nacięć (stopień)	5	1	0
Twardość	0,57	0,89	0,81
Odporność na uderzenie, 50 cm	uszkodzona	brak uszkodzeń	brak uszkodzeń
Tłoczność, mm	1,5	9,5	9,5

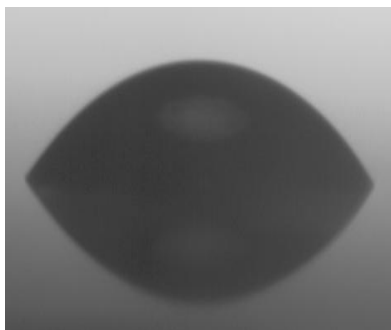
Tabela 42. Właściwości powłok z żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowych modyfikowanych kwasem oleinowym lub kwasem linolowym.

Właściwości	niemodyfikowana	Kwas oleinowy	Kwas linolowy
Grubość (sucha powłoka) μm	22 $\pm$ 3	17 $\pm$ 3	20 $\pm$ 3
Elastyczność (mm)	27	4	4
Przyczepność do podłoża - siatka nacięć (stopień)	5	1	0
Twardość	0,57	0,89	0,87
Odporność na uderzenie, 50 cm	uszkodzona	brak uszkodzeń	brak uszkodzeń
Tłoczność, mm	1,5	9,5	9,5

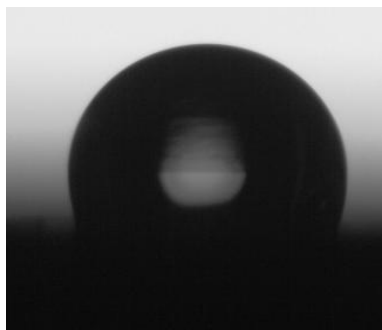
Dla otrzymanych powłok oznaczono kąty zwilżania, w celu porównania ich właściwości hydrofilowo-hydrofobowych. Kąty zwilżania oznaczano metodą siedzącej kropli, z użyciem goniometru. Oznaczenie polegało na umieszczeniu kropli wody dejonizowanej na badanej powłoce, a następnie za pomocą systemu optycznego i goniometru zmierzenie kąta, utworzonego pomiędzy płaszczyzną powłoki, na której

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

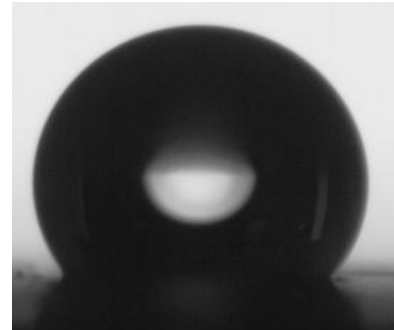
osadzono kroplę wody, a styczną do kropli w punkcie jej zetknięcia z powłoką. Zarejestrowane obrazy kropli wody posadzonych na badanych powłokach przedstawiono na rysunkach 63 i 64.



a) 58°

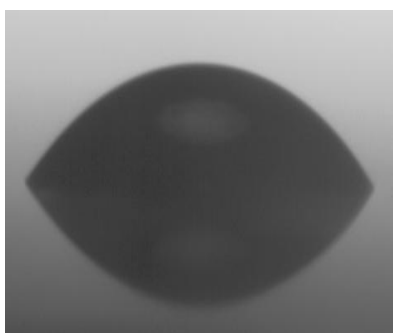


b) 114°



c) 128°

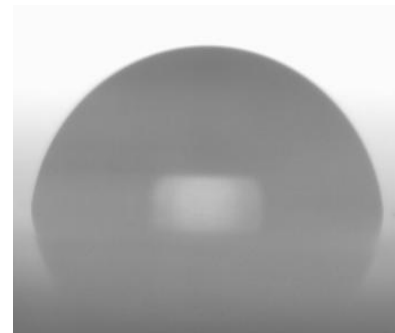
Rys.63 Obrazy kropli wody na powłoce z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej: a) niemodyfikowana, b) modyfikowana n-butanolem, c) modyfikowana 2-etyloheksanolem.



a) 58°



b) 81°



c) 83°

Rys.64 Obrazy kropli wody na powłoce z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej: a) niemodyfikowana, b) modyfikowana kwasem oleinowym, c) modyfikowana kwasem linolowym.

Wartość kąta zwilżania dla żywicy niemodyfikowanej wynosiła 58° (Rys.63a i 64a), co świadczy o dużej hydrofilowości powłoki. Kąty zwilżania oznaczone dla powok otrzymanych z żywic modyfikowanych były znacznie wyższe. Najwyższe kąty zwilżania oznaczono dla żywic eteryfikowanych. W przypadku żywicy modyfikowanej n-butanolem kąt zwilżania wynosił 114° (Rys. 63b), a dla żywicy modyfikowanej 2-etyloheksanolem 128° (Rys. 63c). Powierzchnie dla których kąt zwilżania jest większy od 90° określa się jako hydrofobowe i w przypadku żywic eteryfikowanych osiągnięto ten efekt. Eteryfikacja pozwoliła zmienić charakter żywicy z hydrofilowej przed modyfikacją (kąt zwilżania 58°), na zdecydowanie

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

hydrofobowy. W przypadku żywic estryfikowanych powierzchnie powłok nie były tak mocno hydrofobowe jak w przypadku eteryfikowanych, nie mniej także dla tych żywic osiągnięto znaczący wzrost hydrofobowości powłok, w stosunku do tych otrzymanych z niemodyfikowanej żywicy. Kąty zwilżania dla żywic estryfikowanych wynosiły 81° dla żywicy modyfikowanej kwasem oleinowym (Rys.64b) i 83° dla żywicy modyfikowanej kwasem linolowym (Rys.64c).

Właściwości fizyko-mechaniczne dla żywicy (o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej) niemodyfikowanej i modyfikowanej n-butanolem i 2-etyloheksanolem przedstawiono w tabeli 41, natomiast kwasem oleinowym i kwasem linolowym przedstawiono w tabeli 42. Utwardzone powłoki, które poddano badaniom miały grubość około 30 µm. Badania wykazały, że niemodyfikowana żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa ma bardzo słabą adhezję do podłoża metalowego, a otrzymana z niej powłoka jest krucha i ma słabe właściwości fizyko-mechaniczne. Jest ona stosunkowo miękka (twardość 0,57) i łatwo ulega zniszczeniu podczas niewielkich obciążeń mechanicznych. Przeprowadzone testy wykazały jej bardzo małą elastyczność i tłoczność oraz brak odporności na uderzenia. Modyfikacje żywicy alkoholami i kwasami tłuszczowymi znacząco poprawiły właściwości powłokotwórcze żywicy. Modyfikowane żywice miały zdecydowanie lepszą adhezję do metalowego podłoża (ocena 0-1, w 5-ciostopniowej skali, gdzie 0 oznacza doskonałą przyczepność, a 5 całkowity brak przyczepności), a otrzymane powłoki miały znacznie lepsze właściwości fizyko-mechaniczne. Utwardzone powłoki z żywicy modyfikowanej n-butanolem lub 2-etyloheksanolem wykazały bardzo dobrą elastyczność (wynik ϕ 4-6 mm) i tłoczność (9,5 mm), przy jednoczesnej dość dużej twardości powierzchniowej (twardość oznaczana metodą wahadłową 0,81-0,89). Były też odporne na uderzenia, co sprawdzono wykonując test ciężarka (1 kg) spadającego na powłokę z wysokości 50 cm. Utwardzone powłoki z żywicy modyfikowanej kwasem oleinowym lub kwasem linolowym również charakteryzowały się dobrą adhezją do podłoża (wynik 1-0) bardzo dobrą elastycznością (wynik ϕ 4 mm) i tłocznością wynoszącą 9,5 mm. Utwardzone powłoki z estryfikowanych żywic były także stosunkowo twarde (twardość 0,87-0,89)

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

i odporne na uderzenia z wysokości 50 cm.

Właściwości fizyko-mechaniczne powłok otrzymanych z żywicy estryfikowanych i eteryfikowanych były podobne i zdecydowanie lepsze niż właściwości powłoki otrzymanej z żywicy niemodyfikowanej. Badania powłok potwierdziły, że estryfikacja i eteryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej zmienia jej właściwości i zwiększa jej przydatność w zastosowaniach powłokowych. Zmiana charakteru żywicy, na mniej hydrofilowy, a także jej uelastycznienie, mogą być także bardzo korzystne w innych zastosowaniach niż powłokowe. Większa elastyczność, dzięki obecności długich alifatycznych łańcuchów pochodzących od alkoholi lub kwasów tłuszczowych, powinna skutkować zwiększeniem udarności materiałów otrzymywanych przez utwardzenie eteryfikowanej i estryfikowanej żywicy.

5. Podsumowanie i wnioski

Celem pracy doktorskiej było opracowanie sposobu otrzymywania modyfikowanej (eteryfikowanej i/lub estryfikowanej) żywicy rezolowej na bazie furfuralu, jako alternatywy dla eteryfikowanych i estryfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych stosowanych w przemyśle lakierniczym.

Pierwszym etapem badań było otrzymanie z o-krezolu i furfuralu żywicy rezolowej, zawierającej wolne grupy hydroksymetylofurfuralowe, które można by wykorzystać do modyfikacji w reakcji eteryfikacji lub estryfikacji.

Niemodyfikowaną żywicę rezolową próbowano otrzymać w jednoetapowej reakcji polikondensacji o-krezolu i furfuralu. Reakcję prowadzono w obecności katalizatorów aminowych i nieorganicznych soli zasadowych. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że otrzymane żywice o-krezolowo-furfuralowe są niereaktywne i nie posiadają grup hydroksylowych potrzebnych do przeprowadzenia modyfikacji.

Dlatego w drugim etapie badań postanowiono wprowadzić grupy hydroksylowe do żywicy o-krezolowo-furfuralowej, poprzez dodanie formaldehydu do układu reakcyjnego. Reakcję polikondensacji prowadzono w dwóch etapach: w pierwszym etapie prowadzono reakcję furfuralu z nadmiarem o-krezolu, a następnie do tak otrzymanej żywicy nowolakowej dodawano formaldehyd. W wyniku dwuetapowej kondensacji o-krezolu z furfurałem i formaldehydem otrzymano żywicę typu rezolowego, zawierającą wolne grupy hydroksymetylenowe, które można wykorzystać do eteryfikacji i estryfikacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań nad otrzymywaniem żywicy rezolowej ustalono, że najwyższą jakość żywicy niemodyfikowanej osiąga się przy stosunkach molowych o-krezolu do furfuralu i formaldehydu 1:0,65:0,65 w obecności KOH jako katalizatora reakcji kondensacji. W ten sposób otrzymuje się żywicę niemodyfikowaną o niskich zawartościach nieprzereagowanych surowców: o-krezolu 2,2 %wag., furfuralu 0,2 %wag. i formaldehydu < 0,1 %wag. Żywica ta miała masę cząsteczkową 1245 g/mol, temperaturę zeszklenia wynoszącą 37°C i zawartość substancji nielotnych 98 %wag. Obecność grup hydroksymetylowych w żywicy potwierdzono metodami spektroskopowymi: ESI-MS, FTIR i NMR.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Przygotowaną w ten sposób żywicę niemodyfikowaną, poddano następnie reakcji eteryfikacji. Eteryfikację prowadzono z nadmiarem n-butanolu lub 2-etyloheksanolu w obecności kwasów dikarboksylowych jako katalizatorów reakcji. Spośród badanych kwasów dikarboksylowych, najlepsze efekty osiągnięto stosując kwas malonowy lub szczawiowy. W wyniku eteryfikacji otrzymano modyfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe charakteryzujące się bardzo niskimi zawartościami wyjściowych substratów (o-krezol < 1,0 %wag., furfural < 0,1 %wag., formaldehyd < 0,1 %wag.) o masie cząsteczkowej w zakresie 3 000-11 000 g/mol, temperaturze zeszklenia 55°C, zawartości substancji nielotnych 20 %wag. i lepkości 22 mPa·s.

Niemodyfikowaną żywicę o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydową poddano także reakcji estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi: kwasem oleinowym i kwasem linolowym. Estryfikację prowadzono najpierw z udziałem kwasu fosforowego jako katalizatora reakcji. Niestety, konieczność stosowania wysokiej temperatury reakcji, powodowała utwardzanie żywicy w trakcie procesu. Dlatego zdecydowano się na zastosowanie katalizatora enzymatycznego Novozymu 435. Enzymatyczny katalizator pozwolił na przeprowadzenie reakcji estryfikacji żywicy kwasami tłuszczowymi z dobrą efektywnością, w niskiej temperaturze (70-75°C) i w krótkim czasie. W ramach badań dobrano odpowiednie stosunki reagentów oraz ilość katalizatora, tak aby otrzymać żywicę o najlepszych właściwościach. Otrzymane estryfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe charakteryzowały się niskimi zawartościami o-krezolu < 1,0 %wag., furfuralu < 0,1 %wag. i formaldehydu < 0,1 %wag. Stopień przereagowania kwasów tłuszczowych był na poziomie 64 % dla kwasu oleinowego i 70 % dla kwasu linolowego. Otrzymane żywice o wybranych najlepszych właściwościach miały następujące liczby kwasowe i estrowe: żywica estryfikowana kwasem oleinowym LK= 29 mgKOH/g i LE=160 mgKOH/g, żywica estryfikowana kwasem linolowym LK=18 mgKOH/g i LE=120 mgKOH/g.

W wyniku przeprowadzonej reakcji eteryfikacji alkoholami i estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi, zmieniono charakter żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej z hydrofilowego na hydrofobowy. Częściowe przereagowanie grup hydroksymetylenowych żywicy zwiększyło jej stabilność. Jednocześnie otrzymane żywice modyfikowane pozostały reaktywne na tyle, aby możliwe było ich utwardzanie termiczne bez dodatku utwardzaczy. Utwardzone żywice

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

modyfikowane były bardziej elastyczne niż ich niemodyfikowany prekursor.

Eteryfikowane i estryfikowane żywice o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowe, o najlepszych właściwościach, wykorzystano do otrzymania powłok polimerowych. Otrzymane powłoki miały bardzo dobrą adhezję do metalowego podłoża, wykazały dobrą elastyczność i tłoczność, a jednocześnie były twarde i odporne na uderzenia.

Badania powłok potwierdziły, że eteryfikacja i estryfikacja żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej zmienia jej właściwości i zwiększa jej przydatność w zastosowaniach powłokowych. Zmiana charakteru żywicy na mniej hydrofilowy, a także jej uelastycznienie, mogą być także bardzo korzystne w innych zastosowaniach niż powłokowe.

Modyfikowane żywice otrzymano na bazie furfuralu, który jest surowcem odtwarzalnym i o mniejszej toksyczności niż formaldehyd. Otrzymane żywice miały zawartość wolnego formaldehydu $< 0,1$ %wag., co oznacza, że spełniają wymogi Dyrektywy CMR 6ATP z dnia 24 lipca 2012 r. dotyczącej zmniejszenia zawartości lotnych związków organicznych i mogą być dopuszczone do produkcji i wykorzystania w przemyśle. Otrzymane żywice, nie zawierają fenolu, którego użycie również jest coraz skuteczniej eliminowane z szerokiej gamy produktów. Ograniczenie stosowania szkodliwego fenolu i formaldehydu jest istotne dla rozwoju zrównoważonej gospodarki oraz bezpieczeństwa i zdrowia człowieka. Nowe produkty, których sposób otrzymywania opracowano w ramach pracy doktorskiej można więc uznać za ekologiczne i neutralne klimatycznie.

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano wstępną ofertę dla przedsiębiorcy dotyczącą otrzymywania termoutwardzalnej eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej oraz estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej przeznaczonych do produkcji lakierów i klejów. Oferty te zamieszczono w części II pracy zatytułowanej CZĘŚĆ WDROŻENIOWA.

6. Literatura

1. K. Fiebach, L. R. Kraemer, Resins, Natural: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012, 31, 477
2. A. Knop, L.A. Pilato, Phenolic Resins: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience, New York, 1991, 18, 110
3. W.W. Korszak, Technologia tworzyw sztucznych, WNT Warszawa, 1981
4. P. R. Sarika, P. Nancarrow, A. Khansaheb, i inni, Polymers, 2020, 12, 2237
5. J. Liu, S. Wang, Y. Peng i inni, Progress in Polymer Science, 2021, 113, 101353
6. G. Collin, Resins, Synthetic: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Wiley-VCH, Weinheim, 2012, 31, 495
7. G. Rivero, L.A. Fasce, S.M. Ceré, i inni, Progress in Organic Coatings, 2014, 77, 247
8. Z. Yuan, Y. Zhang i C. Xu, RSC Advances, 2014, 4, 31829
9. L. Pilato, Reactive & Functional Polymers, 2013, 73, 270
10. A. Żmihorska-Gotfryd, Polimery, 2000, 45, 10
11. K. Tang, A. Zhang, T. Ge, i inni, Materials Today Communications, 2021, 26, 101879
12. A.I. Łazariew, M.F. Sorokin, Żywiec syntetyczne, PWN, W-wa, 1957
13. W.W. Korszak, Chemia związków wielkocząsteczkowych, PWN, W-wa, 1957
14. A. Knop, L.A. Pilato, Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg GmbH, 1985
15. L. Pilato, Phenolic Resins: A Century of Progress, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg GmbH, 2010
16. W. Szlezyngier, Tworzywa sztuczne, Tom 1, Rzeszów, 1996

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

17. W. D. Detlefsen, Phenolic Resins: Some Chemistry, Technology, and History, „Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications”, Elsevier Science B.V., 2002
18. L. Pilato, Reactive Polymers Fundamentals and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2013
19. D.S. Galdino, M. Y. Kondo, V. A. De Araujo, i inni, Polymers 2023, 15, 357
20. M. Can, E. Bulut i M. Özacar, Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57, 2710
21. S.F. Wang, T. Furuno, Z. Cheng, Journal of Wood Science, 2000, 46, 143
22. M. G. Kim, G. Boyd, R. Strickland, Holzforschung, 1994, 48, 262
23. A. Żmihorska-Gotfryd, Polimery, 2004, 49, 6
24. M. R. Rao, B. S. M. Rao, C. R. Rajan, Polymer, 1998, 61, 283
25. J.Gao, Y.Liu, E. Wang, European Polymer Journal, 2001, 37, 207
26. M. Turunen, L. Alvila, T. T.Pakkanen, J. Rainiio, Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88, 582
27. A. Żmihorska-Gotfryd, Progress in Organic Coatings, 2004, 49, 109
28. J. Grinins, M. Iesalnieks, V. Biziks, I. Gritane i inni, Polymers 2022, 14, 671
29. T. Ge, X. Hu K. Tang, D. Wang, Polymers 2019, 11, 1267
30. M. Biedermann, K. Grob, LWT - Food Science and Technology, 2006, 39, 647
31. Pat. JP2015193782A, “Coating composition”, 2015
32. Pat. JP5286375, “Phenol resin-type crosslinking agent”, 2012
33. Pat. JP2002155190, “Phenolic resin aqueous emulsion”, 2002
34. Pat. US4157324A, “High ortho etherified resole resins admixed with coreactive resins”, 1979

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

35. J. Janesch M. Bacher, S. Padhi, T. i inni, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2023, 11, 17625
36. Pat. US2091965, "Phenol resin ester and method of preparing", 1937
37. Pat. US2622071, "Esterification process", 1952
38. Pat. US2649422, "Phenolic ester resins", 1953
39. Pat. JP2011195646A, "Carboxylic acid ester-modified phenol resin and rubber composition", 2011
40. Y. Liu, J. Gao, R. Zhang, Polymer Degradation and Stability, 2002, 77, 495
41. Y. Jiang, X. Li, H. Zhao, Z. Hou, Fuel, 2019, 255, 115842
42. Z. Zhang, Q. Wang, X. Yang, S. Chatterjee i inni, Bioresource Technology, 2010, 101, 3685
43. A. Tobaszewska, A. Wolny, Chemik, 2024, 1, 73
44. S. Mukherjee, M. Ghosh, Carbohydrate Polymers, 2017, 157, 1076
45. A. Rashid, N. A. Virk, A. R. S. Butt, Asian Journal of Chemistry, 2016, 28, 298
46. G. N. Pereira, J. P. Holz, P. P. Giovannini, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2018, 16, 373
47. J.K. Fink, "Reactive polymers. Fundamentals and applications. A concise guide to industrial polymer", Elsevier, Austria, 2013
48. G. Riveroa, V. Pettarina, A. Vazquez, Thermochimica Acta, 2011, 516, 79
49. Y. Luo, Z. Li i inni, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review: „Catalysis Today”, Elsevier, 2018
50. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Furan derivatives, John Wiley & Sons, Inc., 1980, 12, 259
51. A. Malinowski, D. Wardzińska, Chemik 2012, 66, 982

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

52. H. Gebre, K. Fisha, T. Kindeya i inni, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2015, 57, 72
53. D. T. Win, AU Journal of Technology, 2005, 8, 185
54. A. Gandini i M.N. Belgacem, Furans: „Handbook of Thermoset Plastics”, Elsevier, 2014
55. Z. Maciejewski, Przemysł Chemiczny, 1987, 66, 76.
56. <https://www.vigon.com/product/furfural-natural> data wejścia: 20.08.2025 r
57. <https://www.thomasnet.com/suppliers/washington/all-cities/adhesive-chemicals-13760004> data wejścia: 20.08.2025 r
58. <https://www.wegochem.com/supplier-distributor/furfural/3029/98-01-1>
data wejścia: 20.08.2025 r
59. <https://www.furan.com> data wejścia: 20.08.2025 r
60. K.J. Zeitsch, The chemistry and technology of furfural and its many by-products, Elsevier, Holandia, 2000
61. M. Sthel, J. Rieumont, R. Martinez, Polymer Testing, 1999, 18, 47
62. Pat. US1705496 “Synthetic resin composition of the phenol-furfural type”, 1929
63. Pat. US1705493 (A), “Synthetic resin composition of the phenol-furfural type”, 1929
64. Pat. US1737121A, “Phenol-furfural resin and method of making same”, 1929
65. L.H. Brown, D.D. Watson, Industrial and Engineering Chemistry, 1959, 51, 683.
66. Pat. US5744510, “Organic carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenolic-furfural mixtures”, 1998
67. Pat. US2861977, “Preparation of intercondensation product of monohydric phenol-furfural resin and formaldehyde, and utilization thereof in the production of plywood”, 1958

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

68. Pat. CA577337, "Intercondensation product of monohydric phenol-furfural resin and formaldehyde", 1959
69. Pat. PL57937, "Sposób wytwarzania żywic fenolowo-formaldehydowo-furfurylowych do mas formierskich", 1969
70. Pat. US1917248A, "Phenol-furfural resin and method of making the same", 1933
71. Pat. US3244648, "Phenol-furfural resin compositions", 1966
72. A.U. Patel, S.S. Soni, H.S. Patel, International Journal of Polymeric Materials, 2009, 58, 509.
73. Pat. PL160235, "Modified furane resin production method", 1993
74. Pat. US5703144, "Solid furan binders for composite articles", 1997
75. Pat. EP3056296, "Foundry binder mixture", 2016
76. Pat. EP3085724, "Foundry binder system with a low formaldehyde content and process for obtaining it", 2016
77. Pat. JPH1059769, "Production of glassy carbon material", 1998
78. Pat. RU2268897, "Method of preparing phenol-urea-furan binder", 2006
79. Pat. CN101058628, "Lignin modified phenol furfural resin for moulding material and preparation method thereof", 2007
80. F.B. Oliviera, C. Gardrat, C. Enjalbal, Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109, 2291
81. L. Asaro, I.T. Seoane, L.A. Fasce, Progress in Organic Coatings, 2019, 133, 229
82. B. Gos, W. Lewandowski, Folia Forestalia Polonica, 1997, 28, 57
83. S. Ahuja, D. Singh, Polymers Polymer Composites, 2011, 19, 581
84. M.M. Sotoudehnia, A. K. Soltani, J. E. Jam, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 96, 2

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

85. R. Srivastava, D. Srivastava, Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12, nr 2, 303
86. Y.Chen, X.He, A. Dayo, Polymer, 2019, 179, 1
87. J. Zhang, H.Chen, A. Pizzi, BioResources, 2014, 9, 6267
88. A. Martínez-García, M. Ortiz, R. Martínez, Industrial Crops and Products, 2004, 19, 99
89. J. Liu, D. Xuan, J. Chai, D. Guo, i inni, ACS Omega, 2020, 5, 10011
90. M. Muthukumar, D. Mohan, Journal of Polymer Research, 2005, 12, 231
91. F. Cardarelli, Materials Handbook, Springer-Verlag Londyn, 2000
92. A.M. Varodi, E. Beldean, BioResources, 2019, 14, 2727
93. M. Holtzer, A. Kmita, A. Rocznik, Archives of Foundry Engineering, 2014, 14, 51
94. M. Holtzer, A. Kmita, A. Rocznik, Prace Instytutu Odlewnictwa, 2015, 18, 35
95. J. Pielichowski, A. Puszyński, Technologia tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1992
96. F. Liu, L. Yang, Y. Huang, Journal of Manufacturing Processes, 2017, 30, 313
97. K. Nakamura, K. Okuyama, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 425, 43
98. D.F. Albert, G.R. Andrews, Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 296, 1
99. S.A. Ugryumov, R.V. Patrakov, Polymer Science, 2011, 4, 38
100. S.A. Ugryumov, Polymer Science, 2013, 6, 51
101. S.A. Ugryumov, A. V. Osetrov, A. V. Sviridov, Polymer Science, 2015, 8, 87
102. S.A. Ugryumov, A. V. Osetrov, Polymer Science, 2015, 8, 304
103. A. V. Osetrov, S.A. Ugryumov, Polymer Science, 2016, 9, 31
104. S.A. Ugryumov, Polymer Science, 2017, 10, 99

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

105. R. Ghafari, K. D. Hosseini, European Journal of Wood and Wood Products, 2016, 74, 609
106. N. Esmaili, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Mohajeri, European Journal of Wood and Wood Products, 2017, 75, 71
107. O.I. Hulai, O.I. Tselyukh, I.O. Nivonovych, Materials Science, 1995, 31, 508
108. Y. Cheng, G. Sui, H. Liu, Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136, 46995
109. S. Samal, S. Acharya, R.K. Dey, Talanta, 2002, 57, 1075
110. <https://www.mancusochemicals.com> data wejścia: 25.08.2025
111. <https://en.baofengcorp.com> data wejścia: 25.08.2025
112. <https://www.ask-chemicals.com> data wejścia: 25.08.2025
113. <https://www.ha-group.com> data wejścia: 25.08.2025
114. <http://www.eurotek.eu.com> data wejścia: 25.08.2025
115. <https://www.foseco.com> data wejścia: 25.08.2025
116. <https://www.lerg.pl> data wejścia: 25.08.2025
117. <https://www.factmr.com/report/phenolic-resin-market> data wejścia: 28.08.2025
118. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/phenolic-resins-market>
data wejścia: 28.08.2025
119. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/phenolic-resin-price-index>
data wejścia: 28.08.2025
120. <https://magazynprzemyslowy.pl/artykuly/raport-tworzywa-sztuczne-2019>
data wejścia: 28.08.2025
121. Pat. US2330033, „Method of preparing methylene malonic esters”, 1939
122. C. Ortiz, M. Luján Ferreira, O. Barbosa i inni, Catalysis Science & Technology, 2019, 9, 2380

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

123. Wan-Xia Wu, Zi Liu, *Molecules*, 2020, 25, 687
124. I. B. Hvidsten, J. M. Marchetti, *Energy Conversion and Management*, 2021, 10, 100061
125. Jan Bandrowski, Praca zbiorowa, Materiały pomocnicze do ćwiczeń i projektów z inżynierii chemicznej, Politechnika Śląska, Gliwice, 2000

7. Normy

Wykaz wykorzystanych norm:

[N1] PN-EN ISO 9397, Tworzywa sztuczne. Żywice fenolowe. Oznaczanie zawartości wolnego formaldehydu. Metoda z chlorowodorkiem hydroksyloaminy., rok 2002

[N2] PN-EN ISO 3251, Farby, lakiery i tworzywa sztuczne. Oznaczanie substancji nietlotnych., rok 2008

[N3] PN-81 C -04530/01, Przygotowanie titrantów roztworów mianowanych., rok 1982

[N4] PN-EN ISO 2808, Oznaczanie grubości powłoki. Farby i lakiery., rok 1999

[N5] PN-EN ISO 4618, Badanie zginania (trzon stożkowy), Farby i lakiery., rok 2014

[N6] PN-EN ISO 1522, Twardość metodą wahadłową, Farby i lakiery., rok 2008

[N7] PN-EN ISO 10027, Odporność na uderzenia, Farby i lakiery., rok 2007

[N8] PN-EN ISO 20482, Badanie tłoczności, Farby i lakiery., rok 2013

[N9] PN-EN ISO 2409, Przyczepność krzyżowa, Farby i lakiery., rok 2013

II CZĘŚĆ WDROŻENIOWA

Zakres oferty dla przedsiębiorcy (oferta wstępna)

I Przedmiot oferty – eteryfikowana żywica rezolowa

II Przedmiot oferty - estryfikowana żywica rezolowa

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

I Przedmiot oferty

1. Przedmiot oferty

Oferta przedstawia sposób otrzymywania termoutwardzalnej eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przeznaczonej do produkcji lakierów i klejów, zwłaszcza dla przemysłu lakierniczego.

Nazwa żywicy	symbol
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana n-butanolem w obecności kwasu szczawiowego	ET1
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana n-butanolem w obecności kwasu malonowego	ET2
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana 2-etyloheksanolem w obecności kwasu szczawiowego	ET3
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana 2-etyloheksanolem w obecności kwasu malonowego	ET4

2. Prawa własności do procesu

Prawo własności do procesu otrzymywania żywic (ET1, ET2, ET3, ET4) posiada Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu i Politechnika Śląska Wydział Chemiczny.

3. Opis procesu (schemat technologiczny Rys.1)

W pierwszym etapie polikondensacji, do reaktora kondensacji (R-4) doprowadza się bezpośrednio strumienie surowców. Strumień furfuralu (A), strumień o-krezolu (C), strumień katalizatora (D) doprowadzane są do reaktora (R-4). Podczas reakcji kondensacji odbierany jest azeotrop woda-furfural, którego strumień kierowany jest na kolumnę odwadniającą (K-5). Z kolumny

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

odwadniającej (K-5) wyprowadzane są opary i kierowane do skraplacza par azeotropu (S-6). Skroplone pary azeotropu kierowane są do rozdzielacza faz (R-7), w którym następuje rozdział faz: woda-faza górna, furfural-faza dolna. Strumień furfuralu z fazy dolnej z rozdzielacza faz (R-7) kierowany jest do zbiornika operacyjnego (Z-22) do reaktora kondensacji (R-4) przez kolumnę odwadniającą (K-5). Z kolei górna faza - wodna skierowana jest do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9), a stamtąd kierowana jest do ścieków poprodukcyjnych (L).

W drugim etapie polikondensacji, do reaktora kondensacji (R-4) doprowadza się bezpośrednio strumień formaliny (B) 45-50%wag za pomocą wagodozownika (D-2) ogrzewanego w zakresie temp. 50-55°C. Reakcje prowadzi się do całkowitego przereagowania formaldehydu i uzyskania lepkości właściwej 23,41.

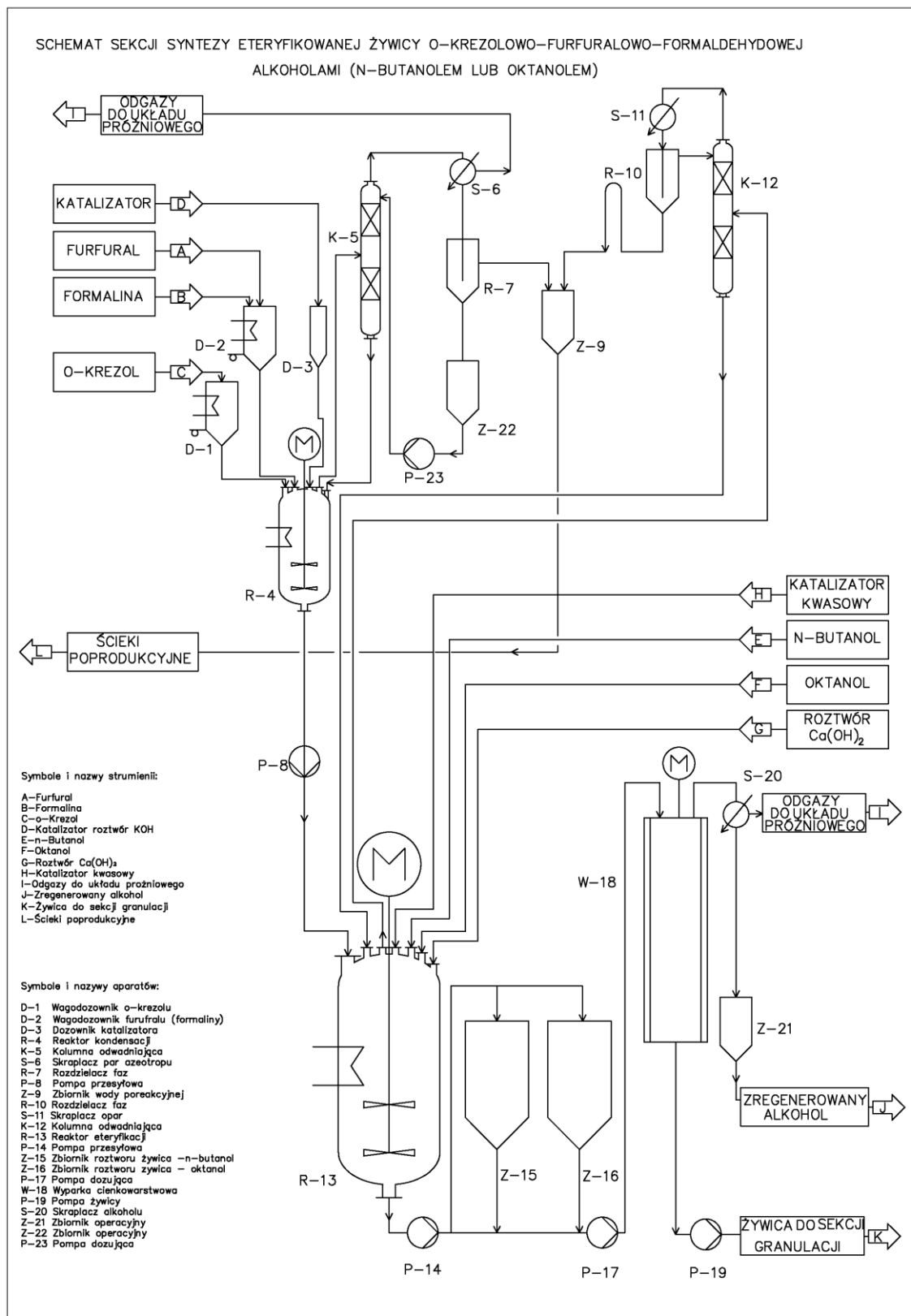
Kolejnym etapem syntezy jest reakcja eteryfikacji alkoholami (n-butanol lub oktanol). Reakcja eteryfikacji zachodzi w reaktorze eteryfikacji (R-13). Przygotowana żywica niemodyfikowana po reakcji kondensacji z reaktora (R-4) kierowana jest do reaktora eteryfikacji (R-13). Do reaktora eteryfikacji (R-13) doprowadzane są strumienie n-butanolu (E) lub oktanolu (F) i katalizator kwasowy (H).

Podczas reakcji eteryfikacji odbierany jest azeotrop woda-n-butanol (oktanol), którego strumień kierowany jest na kolumnę odwadniającą (K-12). Z kolumny odwadniającej (K-12) wyprowadzane są opary i kierowane do skraplacza opar (S-11). Skroplone opary azeotropu kierowane są do rozdzielacza faz (R-10), w którym następuje rozdział faz: woda-faza dolna, n-butanol (oktanol)-faza górna. Strumień n-butanolu (oktanol) z fazy górnej z rozdzielacza faz (R-10) kierowany jest do reaktora eteryfikacji (R-13) przez kolumnę odwadniającą (K-12). Z kolei woda-faza dolna skierowana jest do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9), a stamtąd kierowana jest do ścieków poprodukcyjnych (L). Po reakcji eteryfikacji do reaktora eteryfikacji (R-13) wprowadzany jest strumień wodorotlenku wapnia (G), w celu neutralizacji roztworu żywicznego. Po neutralizacji w reaktorze (R-13) strumień roztworu żywicznego jest wyprowadzany i kierowany do zbiornika roztworu żywica-n-butanol (Z-15) lub do zbiornika roztworu żywica-oktanol (Z-16). Strumienie

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

roztworu żywicznego ze zbiorników (Z-15) i (Z-16) kierowane są do wyparki cienkobarstwowej (W-18), w której następuje odparowywanie nadmiaru n-butanolu (oktanolu). Po załadowaniu roztworu żywicznego w wyparce cienkobarstwowej (W-18), roztwór żywiczny kierowany jest strumieniem do sekcji granulacji (K). Po granulacji otrzymujemy zetyfikowaną żywicę rezolową o zawartości substancji suchej 99%. Nadmiar oddestylowanego n-butanolu (oktanolu) kierowany jest na skraplacz alkoholu (S-20). Skroplony alkohol trafia do zbiornika operacyjnego (Z-21) i wyprowadzany jest jako zregenerowany alkohol (J), który może zostać zawrócony do reaktora eteryfikacji (R-13). Strumień odgazów (I) ze skraplacza (S-20) skierowany jest do układu próżniowego.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**



Rys.1 Schemat eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

4. Procedura uruchomienia periodycznej instalacji do syntezy eteryfikowanych żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej (schemat technologiczny Rys.1).

Poszczególne czynności wykonać według podanej kolejności:

1. Dozownik (1) napęlić o-krezolem i podgrzać do temperatury 60-70°C
2. Równolegle do dozownika (D-2) przetłoczyć wymaganą ilość furfuralu i podgrzać do temperatury 60-70°C
3. Do dozownika (D-3) przetłoczyć roztwór wodny katalizatora (10 % r-r wodorotlenku potasu)
4. Wdozować o-krezol z wagodozownika (D-1) do reaktora mieszalnikowego (R-4), uruchomić ogrzewanie reaktora (R-4) oraz mieszadło mechaniczne
5. Uruchomić przepływ wody chłodzącej do kondensatora – skraplacza (S-6)
6. Rozdzielacz (R-7) napęlić wodą do przelewu (zbiornik Z-9)
7. Do reaktora (R-4) wdozować furfural z dozownika (D-2)
8. Zawartość reaktora (o-krezol-furfural) dogrzać do temperatury 110-120°C i ustabilizować temperaturę syntezy w podanym zakresie
9. Wdozować z dozownika (D-3) do reaktora (R-4) roztwór katalizatora alkalicznego
10. Opary azeotropu woda-furfural powstające w reakcji kondensacji o-krezolu z furfurałem skierować do kolumny destylacyjnej (K-5), gdzie nastąpi rozdział azeotropu od nadmiaru furfuralu (furfural spływa grawitacyjnie do reaktora (R-4))
11. Pary azeotropu woda-furfural skroplić w kondensatorze (S-6), skropliny zgromadzić w rozdzielaczu (R-7)
12. Faza wodna z rozdzielacza (R-7) spływa grawitacyjnie do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9)
13. Furfural z rozdzielacza (R-7) spływa do zbiornika operacyjnego (Z-22), skąd pompą dozującą (P-23) kierowany jest do kolumny (K-5), orosienie kolumny
14. Podczas kondensacji o-krezolu z furfurałem utrzymuje się temperaturę w zakresie 110-125°C

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

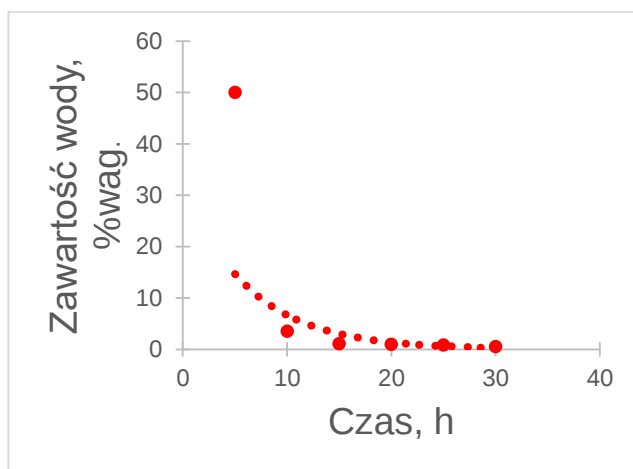
15. Kondensację o-krezolu z furfurałem kończy się w momencie, gdy minimalne przereagowanie furfuralu osiągnie poziom 99,8 % co odpowiada zawartości w mieszaninie reakcyjnej nie więcej niż 0,2 %wag.
16. Wykonać analizę składu mieszaniny reakcyjnej na zawartość furfuralu
17. W przypadku zakończenia syntezy obniżyć temperaturę roztworu reakcyjnego do 75-80°C
18. Wyłączyć pompę dozującą (P-23)
19. Napęlnić dozownik (D-2) formaliną i utrzymywać w dozowniku (D-2) temperaturę 50-60°C
20. Podczas dozowania formaliny, a następnie kondensacji z żywicą o-krezol-furfural, utrzymywać temperaturę 80-95°C
21. W czasie reakcji kondensacji z formaldehydem usuwa się w sposób ciągły wodę reakcyjną oraz wodę wdozowaną z surowcem
22. Oznaczać zawartość wody od momentu zakończenia dozowania formaliny do reaktora (R-4)
23. Obniżyć ciśnienie w układzie reakcyjnym (reaktor R-4 - kolumna K-5 - skraplacz S-6 - rozdzielacz R-7)
24. Ciśnienie regulować w zależności od zawartości wody w roztworze reakcyjnym
25. W czasie kondensacji formaldehydu utrzymywać temperaturę roztworu reakcyjnego około 95°C, odparowanie wody regulować przez stopniowe obniżenie ciśnienia
26. Czas trwania kondensacji regulować w zależności od wymaganej lepkości właściwej żywicy wynoszącej 23,41 (mieszaniny reakcyjnej)
27. Oznaczać lepkość żywicy w reaktorze (R-4) w odstępach czasowych nie dłuższych niż 1 godz.
28. Synchronizować lepkość, stężenie wody w mieszaninie z ciśnieniem w układzie reakcyjnym
29. Kondensację przerwać w momencie uzyskania założonych parametrów żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej (zawartość wolnego o-krezolu 2,0 %wag., zawartość wolnego furfuralu 0,2 %wag. zawartość wolnego formaldehydu < 0,1 %wag. zawartość wody < 1,0 %wag., lepkość właściwa 23,41

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

30. Ciśnienie w układzie zredukować do poziomu ciśnienia atmosferycznego przez nadmuch azotu i odcięcie układu wytwarzającego podciśnienie
31. Po zakończeniu etapu kondensacji mieszanina reakcyjna kierowana pompą przesyłową (P-8) do reaktora eteryfikacji (R-13)
32. Uruchomić mieszadło w reaktorze (R-13)
33. Wdazować do reaktora (R-13) alkohol (n-butanol lub oktanol) w wymaganej ilości tak, aby stężenie żywicy wynosiło około 20 %wag.
34. Do reaktora (R-13) wdzować roztwór wodny kwasu szczawiowego lub kwasu malonowego do zobojętnienia roztworu żywicy, pH roztworu wymagane do etapu eteryfikacji 3
35. Podczas eteryfikacji żywicy (reakcja grup hydroksymetylenowych z alkoholem) usuwa się z przestrzeni reakcyjnej wodę w postaci azeotropu butanol-woda lub oktanol-woda
36. Eteryfikację prowadzi się w temperaturze 110-130°C pod ciśnieniem atmosferycznym
37. Skuteczność usuwania wody kontrolować przez oznaczenie stężenia w roztworze żywicy w alkoholu (reaktor R-13)
38. Pary azeotropu woda-alkohol oddzielone są w kolumnie (K-12) od nadmiaru alkoholu, który spływa z kolumny bezpośrednio do reaktora (R-13)
39. Woda z rozdzielacza (R-10) spływa do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9), alkohol (n-butanol, oktanol) stanowi orosienie kolumny (K-12)
40. Proces eteryfikacji żywicy zakończyć w momencie ustabilizowania się stężenia wody w reaktorze (R-13) i przzerwania destylacji azeotropu woda-alkohol
41. Wymagana częstotliwość analizy wody w reaktorze (R-13), początkowo raz na 4 godz. a następnie zwiększyć częstotliwość analiz w miarę stabilizacji stężenia wody

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na rysunku 2 przedstawiono wykres malejącej zawartości wody w analizowanej próbce, względem czasu reakcji.



Rys. 2 Zawartość wody w analizowanej próbce, względem czasu reakcji.

42. Po zakończeniu eteryfikacji żywicy do reaktora (R-13) wdozować roztwór wodorotlenku wapnia do osiągnięcia pH= 6-7
43. Zobojętnioną żywicę przetłoczyć z reaktora (R-13) do zbiornika operacyjnego (Z-15) lub (Z-16) w zależności od zastosowanego alkoholu w syntezie
44. Rozgrzać wyparkę cienkowarstwową (W-18) do temperatury
165°C (żywica-n-butanol)
200 °C (żywica-oktanol)
45. Uruchomić motor wyparki (W-18) oraz przepływ wody chłodzącej do skraplacza (S-20)
46. Po ustabilizowaniu się temperatury wyparki (W-18) rozpocząć dozowanie roztworu żywicy w alkoholu pompą dozującą (P-17)
47. Ciśnienie w układzie destylacji alkoholu wyregulować w zależności od wymaganej (dopuszczalnej) zawartości alkoholu w produkcie (na ogół max. 0,1 %wag.)
48. Skropliny alkoholu z skraplacza (S-20) zgromadzić w odbieralniku (Z-21), będą użyte do kolejnej szarży (eteryfikacji żywicy)
49. Żywicę modyfikowaną z wyparki (W-18) skierować do sekcji granulowania

5. Surowiec i materiały pomocnicze

o-krezol

Ciecz bezbarwna o charakterystycznym zapachu. Dostawcą jest Polski Koncern Naftowy "Orlen" S.A. w Płocku. Do produkcji żywic można stosować o-krezol innych firm pochodzenia petrochemicznego, o najwyższej czystości $\geq 98\%$

Furfural

Furfural to bezbarwna oleista ciecz o charakterystycznym migdałowym zapachu o najwyższej czystości $\geq 99\%$. Dostawcą może być firma w Chinach Lunan Chemical Group. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Formalina techniczna

Wodny, bezbarwny roztwór aldehydu mrówkowego o stężeniu 45-50 %. Jest to ciecz posiadająca charakterystyczną ostrą woń, działa drażniąco na oczy i układ oddechowy. Zaklasyfikowana jest jako substancja rakotwórcza kat. 1B, mutagenna kat.2. Dostawcą formaliny może być firma LERG S.A w Pustkowie lub Silekol Sp.z o.o w Kędzierzynie – Koźlu. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Wodorotlenek potasu

Białe ciało stałe, płatkowane, nieorganiczny związek chemiczny z grupy wodorotlenków. To jedna z najsilniejszych zasad. Sprzedawany jest w formie białego ciała stałego, które rozpływa się pod wpływem wilgoci. Produkt o silnych właściwościach higroskopijnych, bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Dostawcą wodorotlenku potasu może być firma w Krakowie KRAKCHEMIA SA. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

N-butanol

Bezbarwna, przezroczysta ciecz o charakterystycznym zapachu. Dostawcą n-butanolu może być firma Grupa Azoty w Kędzierzynie-Koźlu. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

2-etyloheksanol, oktanol

Bezbarwna, lepka, przezroczysta ciecz o charakterystycznym zapachu. Dostawcą 2-etyloheksanol może być firma Grupa Azoty w Kędzierzynie-Koźlu. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Kwas malonowy

Białe ciało stałe, bez zapachu, związek organiczny z grupy kwasów dikarboksylowych. Dostawcą kwasu malonowego może być firma Shanghai Time Chemicals CO., Ltd. w Chinach. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Dwuwodny kwas szczawiowy

Białe ciało stałe, bez zapachu, związek organiczny z grupy kwasów dikarboksylowych. Dostawcą kwasu malonowego może być firma PureChemical w Warce. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

6. Media

W instalacji wytwarzania eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej alkoholami (n-butanolem lub oktanołem)

wykorzystuje się następujące media energetyczne:

- parę wodną 15 bar
- parę wodną 7 bar
- azot
- powietrze pomiarowe
- wodę chłodzącą obiegową
- energię elektryczną

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Dane fizykochemiczne tych mediów są powszechnie znane; dane techniczne są następujące:

- para wodna 15 bar na wyparkę (oktanol): temperatura nasycenia 200°C [125]
- para wodna 7 bar na wyparkę (n-butanol): temperatura nasycenia 165°C [125]
- para wodna 7 bar na reaktor (kondensacji i eteryfikacji): temperatura nasycenia 165°C [125]
- woda chłodząca obiegowa
- energia elektryczna

7. Zagadnienia ochrony środowiska

- Ścieki

W instalacji wytwarzania eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej alkoholami (n-butanolem lub oktanolem) powstają ścieki, którymi są ścieki poprodukcyjne. Ścieki poprodukcyjne kierowane będą do oczyszczalni biologicznej.

- Gazy zrzutowe

Podczas wytwarzania eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej alkoholami (n-butanolem lub oktanolem) powstają odgazy zrzutowe zawierające głównie azot.

8. Odpady

Instalacja na etapie wytwarzania eteryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej alkoholami (n-butanolem lub oktanolem) nie jest źródłem odpadów technologicznych. Odpady mogą powstawać wyłącznie w przypadku awarii.

A zatem jest to instalacja bezodpadowa i bez emisyjna.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

9.Charakterystyka produktów

9.1 Żywica eteryfikowana

Eteryfikowana żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowa jest otrzymana z niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej i rozpuszczona w nadmiarze n-butanolu (2-etyloheksanolu) prowadząc reakcję w środowisku mocno kwaśnym w obecności katalizatorów dikarboksylowych (kwas malonowy i kwas szczawiowy)

9.2 Właściwości organoleptyczne

Stan skupienia - ciało stałe
Barwa - ciemnobrązowa
Zapach - charakterystyczny

9.3 Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej eteryfikowanej n-butanolem.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
Katalizator	Kwas malonowy (ET2)	Kwas szczawiowy (ET1)
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1
Masa cząsteczkowa, g/mol	2 000-3 500	10 000-11 500
Temperatura zeszklenia, °C	40-55	40-55

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

9.4 Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej 2-etyloheksanolem.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
Katalizator	Kwas malonowy (ET4)	Kwas szczawiowy (ET3)
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 0,1	< 0,1
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1
Masa cząsteczkowa, g/mol	5 000-6 500	6 000-8 500
Temperatura zeszklenia, °C	30-50	30-50

9.5 Właściwości fizykomechaniczne powłok z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej eteryfikowanej n-butanolem i 2-etyloheksanolem.

Właściwości fizykomechaniczne	Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowa		Normy
	n-butanol	2-etyloheksanol	
Grubość suchej powłoki	18±3	20±3	N4
Odporność na zginanie	6	4	N5
Twardość	0,89	0,81	N6
Odporność na uderzenie, 50 cm	Brak uszkodzeń	Brak uszkodzeń	N7
Tłoczność, mm	9,5	9,5	N8
Przyczepność	1	0	N9
Kąt zwilżania	114°	128°	-

II Przedmiot oferty

1. Przedmiot oferty

Oferta przedstawia sposób otrzymywania termoutwardzalnej estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przeznaczonej do produkcji farb i lakierów, zwłaszcza na powierzchnie metalowe lub drewniane.

Nazwa żywicy	symbol
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana kwasem oleinowym w obecności Novozymu 435	ES1
Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa modyfikowana kwasem linolowym w obecności Novozymu 435	ES2

2. Prawa własności do procesu

Prawo własności do procesu otrzymywania żywic (ES1, ES2) posiada Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu i Politechnika Śląska Wydział Chemiczny.

3. Opis procesu (schemat technologiczny Rys.1)

W pierwszym etapie polikondensacji, do reaktora kondensacji (R-4) doprowadza się bezpośrednio strumienie surowców. Strumień furfuralu (A), strumień o-krezolu (C), strumień katalizatora (D) doprowadzane są do reaktora (R-4). Podczas reakcji kondensacji odbierany jest azeotrop woda-furfural, którego strumień kierowany jest na kolumnę odwadniającą (K-5). Z kolumny odwadniającej (K-5) wyprowadzane są opary i kierowane do skraplacza par azeotropu (S-6). Skroplone pary azeotropu kierowane są do rozdzielacza faz (R-7), w którym następuje rozdział faz: woda-faza górna, furfural-faza dolna. Strumień furfuralu z fazy dolnej z rozdzielacza faz (R-7) kierowany jest do zbiornika operacyjnego (Z-22) i do reaktora kondensacji (R-4) przez kolumnę odwadniającą (K-5). Z kolei wodna - faza górna skierowana jest do zbiornika

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

wody poreakcyjnej (Z-9), a stamtąd kierowana jest do ścieków poprodukcyjnych (L).

W drugim etapie polikondensacji, do reaktora kondensacji (R-4) doprowadza się bezpośrednio strumień formaliny (B) 45-50 %wag za pomocą wagodozownika (D-2) ogrzewanego w zakresie temp. 50-55°C. Reakcje prowadzi się do całkowitego przereagowania formaldehydu i uzyskania lepkości właściwej 23,41.

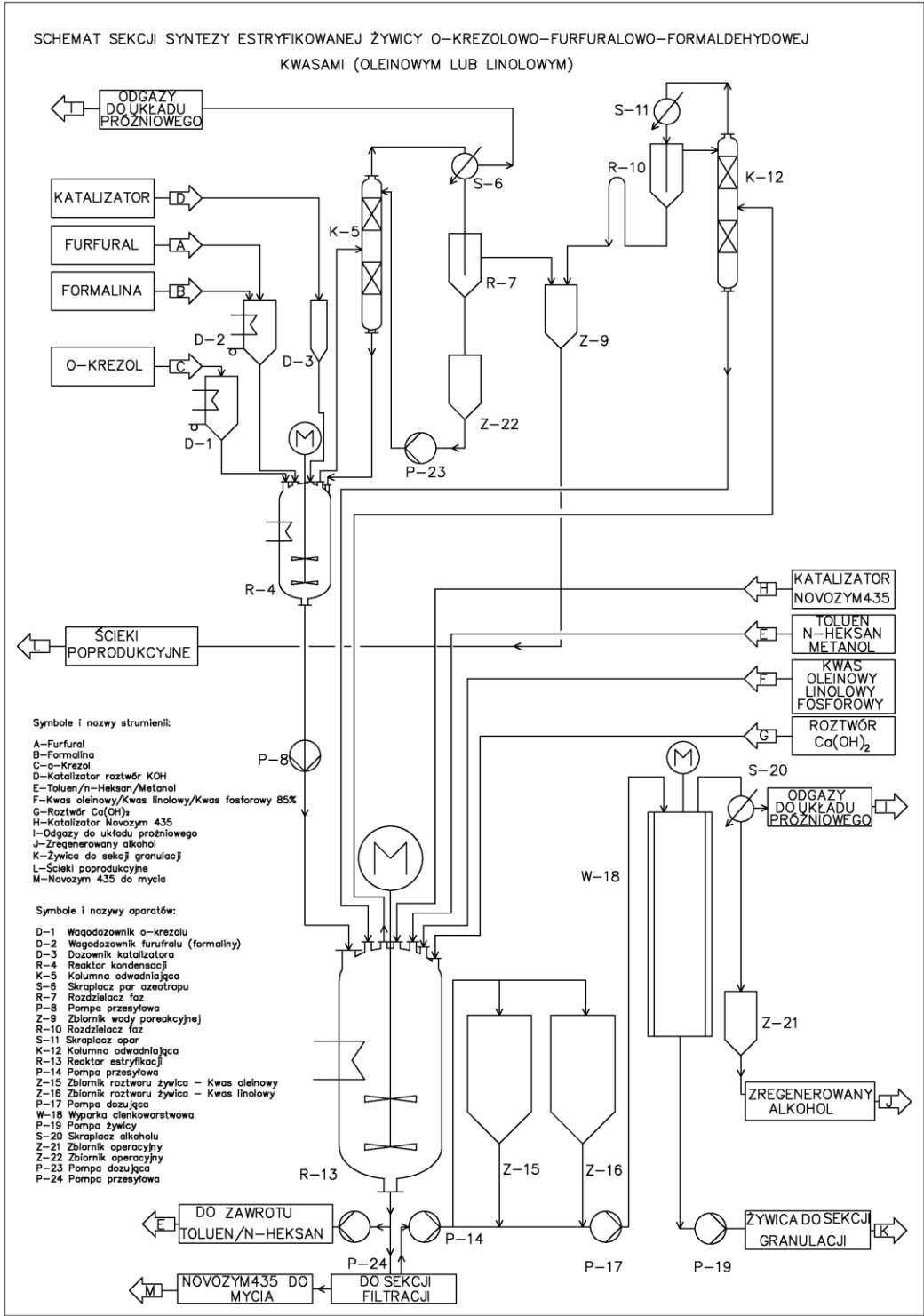
W kolejnym etapie syntezy prowadzona jest reakcja estryfikacji nienasyconymi kwasami tłuszczowymi (kwas oleinowy lub kwas linolowy). Reakcja estryfikacji zachodzi w reaktorze estryfikacji (R-13). Przygotowana żywica niemodyfikowana po reakcji kondensacji z reaktora (R-4) kierowana jest do reaktora estryfikacji (R-13). Do reaktora estryfikacji (R-13) doprowadzane są strumienie toluen (E), n-heksan (E), kwas oleinowy (F) lub kwas linolowy (F), kwas fosforowy (F) i katalizator Novozym 435 (H) .

Podczas reakcji estryfikacji odbierany jest azeotrop woda-n-heksan-toluen, którego strumień kierowany jest na kolumnę odwadniającą (K-12). Z kolumny odwadniającej (K-12) wyprowadzane są opary i kierowane do skraplacza opar (S-11). Skroplone opary azeotropu kierowane są do rozdzielacza faz (R-10), w którym następuje rozdział faz: woda-faza dolna, n-heksan-toluen-faza górna. Strumień n-heksan-toluen z fazy górnej z rozdzielacza faz (R-10) kierowany jest do reaktora estryfikacji (R-13) przez kolumnę odwadniającą (K-12). Z kolei woda-faza dolna skierowana jest do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9), a stamtąd kierowana jest do ścieków poprodukcyjnych (L). Po reakcji estryfikacji (R-13) wyprowadzany jest strumień toluen-n-heksan (E), który może zostać zawrócony do reaktora estryfikacji (R-13). Do reaktora estryfikacji (R-13) wprowadzany jest strumień metanolu (E). Po rozpuszczeniu w metanolu żywicy po estryfikacji, do reaktora (R-13) wprowadzany jest strumień wodorotlenku wapnia (G), w celu neutralizacji roztworu żywicznego. Po neutralizacji w reaktorze (R-13) strumień roztworu żywicznego jest wyprowadzany i kierowany do sekcji filtracji, a stamtąd do zbiornika roztworu żywica-kwas oleinowy (Z-15) lub do zbiornika roztworu żywica-kwas linolowy (Z-16). Strumienie roztworu żywicznego ze zbiorników (Z-15) i (Z-16) kierowane są do wyparki cienkowarstwowej (W-18), w której to następuje odparowywanie nadmiaru metanolu. Po zateżeniu roztworu żywicznego w wyparce cienkowarstwowej (W-18), roztwór żywiczny kierowany jest strumieniem do sekcji granulacji (K). Po granulacji otrzymujemy zestryfikowaną żywicę rezolową o zawartości substancji suchej 99%. Nadmiar

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

oddestylowanego metanolu kierowany jest na skraplacz alkoholu (S-20). Skroplony alkohol trafia do zbiornika operacyjnego (Z-21) i wyprowadzany jest jako zregenerowany alkohol (J), który może zostać zawrócony do reaktora estryfikacji (R-13). Strumień odgazów (I) ze skraplacza (S-20) skierowany jest układu próżniowego. Po filtracji odzyskany katalizator Novozym 435 kierowany jest do mycia, w celu ponownego wykorzystania przy następnej szarży (estryfikowanej żywicy).

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.



Rys.1 Schemat technologiczny estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

**4. Procedura uruchomienia periodycznej instalacji do syntezy estryfikowanych
żywic o-krezolowo-furfuralowo-formaldehidowej (schemat technologiczny Rys.1).**

Poszczególne czynności wykonać według podanej kolejności:

1. Dozownik (1) napełnić o-krezolem i podgrzać do temperatury 60-70°C
2. Równolegle do dozownika (D-2) przetłoczyć wymaganą ilość furfuralu i podgrzać do temperatury 60-70°C
3. Do dozownika (D-3) przetłoczyć roztwór wodny katalizatora (10 % r-r wodorotlenku potasu)
4. Wdózować o-krezol z wagodozownika (D-1) do reaktora mieszalnikowego (R-4), uruchomić ogrzewanie reaktora (R-4) oraz mieszadło mechaniczne
5. Uruchomić przepływ wody chłodzącej do kondensatora – skraplacza (S-6)
6. Rozdzielacz (R-7) napełnić wodę do przelewu (zbiornik Z-9)
7. Do reaktora (R-4) wdózować furfural z dozownika (D-2)
8. Zawartość reaktora (o-krezol-furfural) dogrzać do temperatury 110-120°C i ustabilizować temperaturę syntezy w podanym zakresie
9. Wdózować z dozownika (D-3) do reaktora (R-4) roztwór katalizatora alkalicznego
10. Opary azeotropu woda-furfural powstające w reakcji kondensacji o-krezolu z furfurałem skierować do kolumny destylacyjnej (K-5), gdzie nastąpi rozdział azeotropu od nadmiaru furfuralu (furfural spływa grawitacyjnie do reaktora (R-4))
11. Pary azeotropu woda-furfural skropić w kondensatorze (S-6), skropliny zgromadzić w rozdzielaczu (R-7)
12. Faza wodna z rozdzielacza (R-7) spływa grawitacyjnie do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9)
13. Furfural z rozdzielacza (R-7) spływa do zbiornika operacyjnego (Z-22), skąd pompą dozującą (P-23) kierowany jest do kolumny (K-5), orosienie kolumny
14. Podczas kondensacji o-krezolu z furfurałem utrzymuje się temperaturę w zakresie 110-125°C

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

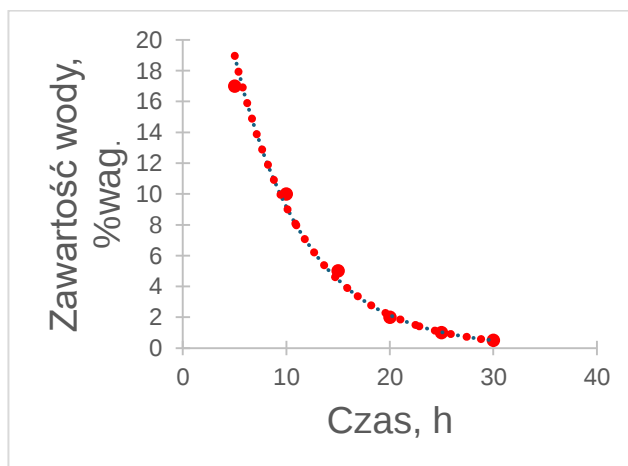
15. Kondensację o-krezolu z furfurałem kończy się w momencie, gdy minimalne przereagowanie furfuralu osiągnie poziom 99,8 % co odpowiada zawartości w mieszaninie reakcyjnej nie więcej niż 0,2 %wag.
16. Wykonać analizę składu mieszaniny reakcyjnej na zawartość furfuralu
17. W przypadku zakończenia syntezy obniżyć temperaturę roztworu reakcyjnego do 75-80°C
18. Wyłączyć pompę dozującą (P-23)
19. Napełnić dozownik (D-2) formaliną i utrzymywać w dozowniku (D-2) temperaturę 50-60°C
20. Podczas dozowania formaliny, a następnie kondensacji z żywicą o-krezol-furfural utrzymywać temperaturę 80-95°C
21. W czasie kondensacji i formaldehydu usuwa się w sposób ciągły wodę reakcyjną oraz wodę wdozowaną z surowcem
22. Oznaczać zawartość wody od momentu zakończenia dozowania formaliny do reaktora (R-4)
23. Obniżyć ciśnienie w układzie reakcyjnym (reaktor R-4 - kolumna K-5 - skraplacz S-6-rozdzielacz R-7)
24. Ciśnienie regulować w zależności od zawartości wody w roztworze reakcyjnym
25. W czasie kondensacji formaldehydu utrzymywać temperaturę roztworu reakcyjnego około 95°C, odparowanie wody regulować przez stopniowe obniżenie ciśnienia
26. Czas trwania kondensacji regulować w zależności od wymaganej lepkości właściwej żywicy wynoszącej 23,41 (mieszaniny reakcyjnej)
27. Oznaczać lepkość żywicy w reaktorze (R-4) w odstępach czasowych nie dłuższych niż 1 godz.
28. Synchronizować lepkość, stężenie wody w mieszaninie z ciśnieniem w układzie reakcyjnym
29. Kondensację przerwać w momencie uzyskania założonych parametrów żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej (zawartość wolnego o-krezolu 2,2 %wag., zawartość wolnego furfuralu 0,2 %wag. zawartość wolnego formaldehydu < 0,1%wag. zawartość wody < 1,0 %wag., lepkość właściwa 23,41

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie esteryfikacji lub estryfikacji.

30. Ciśnienie w układzie zredukować do poziomu ciśnienia atmosferycznego przez nadmuchiwanie azotu i odcięcie układu wytwarzającego podciśnienie
31. Po zakończeniu etapu kondensacji mieszanina reakcyjna kierowana pompą przesyłową (P-8) do reaktora estryfikacji (R-13)
32. Uruchomić mieszadło w reaktorze (R-13)
33. Wdzwizować do reaktora (R-13) rozpuszczalniki niepolarne (n-heksan i toluen) w wymaganej ilości tak, aby stężenie żywicy wynosiło około 10 %wag.
34. Do reaktora (R-13) wdzwizować kwas oleinowy lub kwas linolowy.
35. Do reaktora (R-13) wdzwizować kwas fosforowy do zobojętnienia roztworu żywicy, pH roztworu wymagane do etapu estryfikacji 5-4
36. Do reaktora (R-13) wdzwizować katalizator Novozym 435
37. Podczas estryfikacji żywicy (reakcja grup hydroksymetylenowych z kwasem tłuszczowym) usuwa się z przestrzeni reakcyjnej wodę w postaci azeotropu n-heksan-toluen-woda
38. Estryfikację prowadzi się w temperaturze max. 86 °C pod ciśnieniem atmosferycznym
39. Skuteczność usuwania wody kontrolować przez oznaczenie stężenia w roztworze żywicy w rozpuszczalnikach niepolarnych (reaktor R-13)
40. Pary azeotropu woda-n-heksan-toluen oddzielone są w kolumnie (K-12) od nadmiaru n-heksan-toluen, który spływa z kolumny bezpośrednio do reaktora (R-13)
41. Woda z rozdzielacza (R-10) spływa do zbiornika wody poreakcyjnej (Z-9), rozpuszczalnik niepolarny (n-heksan-toluen) stanowi orosienie kolumny (K-12)
42. Proces estryfikacji żywicy zakończyć w momencie ustabilizowania się stężenia wody w reaktorze (R-13) i przzerwania destylacji azeotropu woda-n-heksan-toluen
43. Wymagana częstotliwość analizy wody w reaktorze (R-13), początkowo raz na 4 godz. a następnie zwiększyć częstotliwość analiz w miarę stabilizacji stężenia wody

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Na rysunku 2 przedstawiono wykres malejącej zawartości wody w analizowanej próbce, względem czasu reakcji.



Rys.2 Zawartość wody w analizowanej próbce, względem czasu reakcji.

44. Po zakończeniu estryfikacji z reaktora (R-13) usunąć mieszaninę rozpuszczalników niepolarnych (n-heksan, toluen), jako strumień zawrotowy
45. Po zakończeniu estryfikacji żywicy do reaktora (R-13) wdozować metanol w celu rozpuszczenia żywicy
46. Po zakończeniu rozpuszczenia żywicy do reaktora (R-13) wdozować roztwór wodorotlenku wapnia do osiągnięcia pH 6-7
47. Roztwór żywiczny z reaktora (R-13) skierować do sekcji filtracji, w celu oddzielenia roztworu żywicznego od katalizatora (Novozym 435)
48. Po oddzieleniu roztworu żywicznego od katalizatora enzymatycznego, zobojętnioną żywicę przetłoczyć z sekcji filtracji do zbiornika operacyjnego (Z-15) lub (Z-16) w zależności od zastosowanego nienasyconego kwasu tłuszczowego
49. Rozgrzać wyparkę cienkowarstwową (W-18) do temperatury 110°C (żywica-metanol)
50. Uruchomić motor wyparki (W-18) oraz przepływ wody chłodzącej do skraplacza (S-20)
51. Po ustabilizowaniu się temperatury wyparki (W-18) rozpocząć dozowanie roztworu żywicy w metanolu pompą dozującą (P-17)

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

52. Ciśnienie w układzie destylacji metanolu wyregulować w zależności od wymaganej (dopuszczalnej) zawartości metanolu w produkcie (na ogół max. 0,1 % wag.)
53. Skropliny metanolu z skraplacza (S-20) zgromadzić w odbieralniku (Z-21), będą użyte do kolejnej szarży (estryfikowanej żywicy)
54. Żywicę modyfikowaną z wyparki (W-18) skierować do sekcji granulowania

5. Surowiec i materiały pomocnicze

o-krezol

Ciecz bezbarwna o charakterystycznym zapachu. Dostawcą jest Polski Koncern Naftowy "Orlen" S.A. w Płocku. Do produkcji żywic można stosować o-krezol innych firm pochodzenia petrochemicznego, o najwyższej czystości $\geq 98\%$

Furfural

Furfural to bezbarwna oleista ciecz o charakterystycznym migdałowym zapachu,
o najwyższej czystości $\geq 99\%$. Dostawcą może być firma w Chinach Lunan Chemical Group. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Formalina techniczna

Wodny, bezbarwny roztwór aldehydu mrówkowego o stężeniu 45-50 %. Jest to ciecz posiadająca charakterystyczną ostrą woń, działa drażniąco na oczy i układ oddechowy. Zaklasyfikowana jest jako substancja rakotwórcza kat. 1B, mutagenna kat.2. Dostawcą formaliny może być firma LERG S.A w Pustkowie lub Silekol Sp.z o.o w Kędzierzynie – Koźlu.

Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

Wodorotlenek potasu

Białe ciało stałe, płatkowane, nieorganiczny związek chemiczny z grupy wodorotlenków. To jedna z najsilniejszych zasad. Sprzedawany jest w formie białego ciała stałego, które rozpływa się pod wpływem wilgoci. Produkt o silnych właściwościach higroskopijnych, bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Dostawcą wodorotlenku potasu może być firma w Krakowie KRAKCHEMIA SA. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Kwas oleinowy

Naturalnie bezbarwny płynny olej podobny do oleju omega-9, który zmienia kolor na żółty lub brązowy pod wpływem powietrza. Dostawcą kwas oleinowy może być firma FAUTH + CO. KG w Niemczech lub Klaus Busche Chemie GmbH w Niemczech. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Kwa linolowy

Bezbarwny płynny olej, zmienia barwę do bladożółtego pod wpływem powietrza. Dostawcą kwasu linolowego może być firma HSF Biotech. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Kwas fosforowy 75%, 85%

Jest krystalicznym ciałem stałym pozbawionym barwy i zapachu. Doskonale rozpuszczalny w wodzie, tworzy przeźroczysty roztwór, który w wysokim stężeniu jest silnie żrący. Dostawcą kwasu fosforowego może być firma Chemische Fabrik Kalk GmbH w Niemczech. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Novozym 435

To unieruchomiona lipaza, ma postać stałego, granulowanego produktu. Jest to produkt handlowy, produkowany przez firmę Novozymes. Lipaza to enzym, który katalizuje reakcje hydrolizy estrów i tłuszczów. Obowiązujące wymagania zawarte są w Karcie Produktu u Producenta.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

6. Media

W instalacji wytwarzania estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi (kwas oleinowy i kwas linolowy)

wykorzystuje się następujące media energetyczne:

- parę wodną 7 bar
- parę wodną 2 bar
- parę wodną 1,4 bar
- azot
- powietrze pomiarowe
- wodę chłodzącą obiegową
- energię elektryczną

Dane fizykochemiczne tych mediów są powszechnie znane; dane techniczne są następujące:

- para wodna 7 bar na reaktor (kondensacji): temperatura nasycenia 165°C [125]
- para wodna 2 bar na reaktor (estryfikacji): temperatura nasycenia 120°C [125]
- para wodna 1,4 bar na wyparka (metanol): temperatura nasycenia 110°C [125]
- woda chłodząca obiegowa
- energia elektryczna

7. Zagadnienia ochrony środowiska

- Ścieki

W instalacji wytwarzania estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi (kwas oleinowy lub kwas linolowy) powstają ścieki, którymi są ścieki poprodukcyjne. Ścieki poprodukcyjne kierowane będą do oczyszczalni biologicznej.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

- Gazy zrzutowe

Podczas wytwarzania estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi (kwas oleinowy lub kwas linolowy) powstają odgazy zrzutowe zawierające głównie azot.

8. Odpady

Instalacja na etapie wytwarzania estryfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi (kwas oleinowy lub kwas linolowy) nie jest źródłem odpadów technologicznych. Odpady mogą powstawać wyłącznie w przypadku awarii.

A zatem jest to instalacja bezodpadowa i bez emisyjna.

9.Charakterystyka produktów

9.1 Żywica estryfikowana

Estryfikowana żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowa jest otrzymana z niemodyfikowanej żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej i nienasyconych kwasów tłuszczowych (kwas oleinowy lub kwas linolowy) w środowisku kwaśnym w obecności Novozymu 435 katalizatora enzymatycznego

9.2 Właściwości organoleptyczne

Stan skupienia	- ciało stałe
Barwa	- ciemnobrązowa
Zapach	- charakterystyczny

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

9.3 Właściwości fizykochemiczne żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej estryfikowanej kwasem oleinowym lub linolowym.

Właściwości fizykochemiczne	Parametry	
Katalizator	Kwas oleinowy (ES1)	Kwas linolowy (ES1)
Zawartość wolnego o-krezolu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego furfuralu, %wag.	< 1,0	< 1,0
Zawartość wolnego formaldehydu, %wag.	< 0,1	< 0,1
Stopień przereagowania kwasu tłuszczowego, % wag.	64,0	70,0
Liczba kwasowa, mgKOH/g	29,0	18,0
Liczba estrowa, mgKOH/g	160,0	120,0

9.4 Właściwości fizykomechaniczne powłok z żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowej estryfikowanej kwasem oleinowym i kwasem linolowym

Właściwości fizykomechaniczne	Żywica o-krezolowo-furfuralowo-formaldehdowa		Normy EN ISO
	Kwas oleinowy	Kwas linolowy	
Grubość suchej powłoki	17-22		N4
Odporność na zginanie, mm	4	4	N5
Twardość	0,89	0,87	N6
Odporność na uderzenie, 50 cm	50	50	N7
Tłoczność, mm	9,5	9,5	N8
Przyczepność	1	0	N9
Kąt zwilżania	81°	83°	-

Dorobek naukowy

Dorobek naukowy dotyczący Rozprawy Doktorskiej

Publikacje:

1. **Depta Marta**, Jaszcz Katarzyna, **Furfural jako alternatywa dla formaldehydu w produkcji żywic fenolowych**, *Przem. Chem.*, 2020, 99, 1242-1250, 70, IF= 0,46
2. **Marta Depta**, Katarzyna Jaszcz: **Nowy asortyment żywic furfuralowych - przegląd literaturowy**, Izabela Mołdoch-Mendoń, Kamil Maciąg *Technologie w nowoczesnych badaniach naukowych*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel, 2022, 135-143, ISBN 978-83-67104-06-7 – **rozdział w monografii**
3. **Marta Depta**, Sławomir Napiórkowski, Katarzyna Zielińska, Katarzyna Gębura, Daria Niewolik i Katarzyna Jaszcz, **Environmentally Friendly o-Cresol-Furfural-Formaldehyde Resin as an Alternative to Traditional Phenol-Formaldehyde Resins for Paint Industry**, *Materials*, 2024, 17, 1-26, 140, IF=3,4
4. **Marta Depta**, Sławomir Napiórkowski, Daria Niewolik, Ewa Dresler, Katarzyna Jaszcz, **Ecofriendly o-cresol-furfural-formaldehyde modified enzymatically with unsaturated fatty acids** – w przygotowaniu do wysyłki **The Royal Society of Chemistry**

Patenty:

1. Patent nr 246743 data: 25.11.2024 r.

Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

Współtwórcy: **Depta Marta**, Zielińska Katarzyna, Napiórkowski Sławomir, Tkacz Bogusław, Hordyjewicz-Baran Zofia, Jasienkiewicz Jerzy, Zajszy-Turko Ewa, Jaszcz Katarzyna. Zgłosz. nr P.444962 z 19.05.2023.

1. Zgłoszenie patentowe nr P.451582 data: 25.03.2025.

Sposób estryfikacji żywicy.

Współtwórcy: **Depta Marta**, Zielińska Katarzyna, Napiórkowski Sławomir, Koreń-Szwarc Beata, Malorna Katarzyna, Jaszcz Katarzyna. Zgłosz. nr P.451582 z 25.03.2025.

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Konferencje naukowe:

1. **Depta Marta**, Jaszcz Katarzyna: Ekologiczny i modyfikowany nowy asortyment żywic alkilofenolowo-furfuralowych. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”, On-line 14.10.2021 (*referat*)
2. **Depta Marta**, Jaszcz Katarzyna, Sławomir Napiórkowski: „Otrzymywanie żywicy alkilofenolowo-furfuralowo-formaldehidowej oraz jej eteryfikacja wyższymi alkoholami”. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów”, On-line 27.10.2021 (*referat*)
3. **Depta Marta**, Jaszcz Katarzyna, Napiórkowski Sławomir: Modyfikowane fenoplasty w reakcji estryfikacji- jako ekologiczne biotworzywo. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, on-line 21-24.03.2024 (*referat*)

Dorobek naukowy niezwiązany z Rozprawą Doktorską

Publikacje:

1. **Depta Marta**, Dresler Ewa: Badania kinetyczne procesu estryfikacji glikolu etylenowego kwasem octowym w obecności homogenicznych katalizatorów sulfonowych. *Przem. Chem.*, 2015, 94, 1757-1761, 15, IF=0,37
2. **Depta Marta**: Estryfikacja kwasu octowego glikolem etylenowym. *Przem. Chem.*, 2013, 92, 1827-1829
3. Spadło Marian, Brzezicki Andrzej, Iwański Lech, **Forajter Marta**: Badania syntezy epichlorohydryny w reakcji odchlorowodorowania dichloropropanoli z procesu chlorowodorowania glicerolu., *Przem. Chem.*, 2012, 91, 1935-1940, 15, IF=0,34
4. Brzezicki Andrzej, Spadło Marian, Iwański Lech, **Forajter Marta**: Makrokinetyka reakcji estryfikacji glikolu etylenowego kwasem octowym. *Przem. Chem.*, 2011, 90, 1824-1829, 15, IF=0,4
5. Spadło Marian, Brzezicki Andrzej, Iwański Lech, **Forajter Marta**: Badanie reakcji syntezy dichloropropanoli w reakcji ciśnieniowego chlorowodorowania glicerolu w obecności kwasu adypinowego., *Przem. Chem.*, 2011, 90, 1613-1616, 15, IF=0,4

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Konferencje naukowe:

1. Depta Marta, Wasilewski Jerzy, Brzezicki Andrzej: Makrokinetyka reakcji estryfikacji glikolu etylenowego kwasem octowym. IX Targi Wiedzy Technologicznej, Opole 24-25.10.2013 (*referat*)
2. **Depta Marta**, Napiórkowski Sławomir, Zielińska Katarzyna: Bisfenol TMC - nowoczesny modyfikator tworzyw sztucznych. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, on-line 21-24.03.2024 (*referat*)

Patenty:

1. Patent nr 215813 data: 2014

Sposób wydzielania dichloropropanoli z masy po reakcji chlorowodorowania

gliceryny. Współtwórcy: Brzezicki Andrzej, Spadło Marian,

Iwański Lech, **Depta Marta**, Kielkiewicz Damian, Kraśnik Tadeusz. Zgłosz. nr

P.394658 z 22.04.2011.

2. Patent nr 216845 data: 2014

Sposób wytwarzania epichlorohydryny. Współtwórcy:

Spadło Marian, Iwański Lech, Brzezicki Andrzej, **Depta Marta**, Kraśnik Tadeusz,

Jakubiec Krzysztof, Kielkiewicz Damian. Zgłosz. nr P.398550 z 21.03.2012.

3. Patent nr 219791 data: 2015

Sposób wytwarzania epichlorohydryny.

Współtwórcy: Semrau Piotr, Goździkiewicz Marcin,

Ruczyński Lech, Krzyżanowski Sylwester, Kielkowski Grzegorz, Koziel Marek,

Koziel Tadeusz, Szczepaniak Robert, Spadło Marian, Brzezicki Andrzej, Iwański

Lech, **Depta Marta**, Kraśnik Tadeusz. Zgłosz. nr P.399212 z 17.05.2012.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

4. Patent nr 228274 data: 2018

Sposób wytwarzania epichlorohydryny.

Współtwórcy: Semrau Piotr, Goździkiewicz Marcin, Ruczyński Lech, Krzyżanowski Sylwester, Kielkowski Grzegorz, Koziel Marek, Koziel Tadeusz, Szczepaniak Robert, Spadło Marian, Iwański Lech, Brzezicki Andrzej, **Depta Marta**, Dziwiński Euzebiusz, Kraśnik Tadeusz, Jakubiec Krzysztof. Zgłosz. nr P.401757 z 26.11.2012.

5. Patent nr 228277 data: 2018

Sposób chlorowania soli sodowej kwasu 2-metylofenoksyoctowego do soli sodowej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego.

Współtwórcy: Iwański Lech, Kielkiewicz Damian, Spadło Marian, Brzezicki Andrzej, Kruk Grażyna, Pojasek Włodzimierz, **Depta Marta**, Fiszer Renata. Zgłosz. nr P.408816 z 11.07.2014.

6. Patent nr 228108 data: 2018

Sposób otrzymywania żywicy fenolowej.

Współtwórcy: Kałdkowski Bronisław, Jasiński Edward, Szemień Mariusz, Bieniek Grażyna, Łoziński Bolesław, Fila Janina, **Depta Marta**, Kania Danuta, Gil Janina, Goliżewska Halina, Czochara Grzegorz. Zgłosz. nr P.413064 z 08.07.2015.

7. Patent nr 236973 data: 2021

Sposób wytwarzania diglicydylowego eteru 1, 4-butandiolu.

Współtwórcy: Iwański Lech, Kielkiewicz Damian, Pojasek Włodzimierz, **Depta Marta**, Sowiński Michał, Fiszer Renata. Zgłosz. nr P.428128 z 11.12.2018.

Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.

8. Patent nr 236972 data: 2021

Sposób wytwarzania diglicydyłowego eteru 1, 4 -butandiolu.

Współtwórcy: Iwański Lech, Kielkiewicz Damian, Pojasek Włodzimierz,

Depta Marta, Sowiński Michał, Tarczyńska Beata. Zgłosz. nr P.428127 z 11.12.2018.

9. Patent nr 244413 data: 2024

Sposób otrzymywania eteryfikowanej żywicy rezolowej.

Współtwórcy: Iwański Lech, Bieniek Grażyna, Kielkiewicz Damian, **Depta Marta**,

Pojasek Włodzimierz, Zarębska Magdalena. Zgłosz. nr P.440868 z 06.04.2022.

Wdrożenia:

1. „Technologia wytwarzania MCPA”, 1.01.2013 r., Zakłady Chemiczne „Organika-Sarzyn” S.A., w Nowej Sarzynie.
2. „Technologia produkcji żywicy fenolowej”, 12.11.2018 r., Lerg S. A.

Staż naukowy:

Czechy, Uniwersytet w Ostrawie – 18.04-28.04.2023 r.

Projekty:

1. Advanced BIObased polyurethanes and fibres for the autoMOTIVE industry with increased environmental sustainability

2017-06 to 2019-11 | Grant

European Commission (Brussels, BE)

GRANT_NUMBER: 745766

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

2.Synthesis of modifiers of liquid epoxy resins based on basic chemical raw materials
2012-07 to 2014-06 | Grant

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Warszawa, PL)

GRANT_NUMBER: PBS1/B1/3/2012

3.A new generation of epichlorohydrin technology using bioglycerine as a raw material
2009-05 to 2013-01 | Grant

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Warszawa, PL)

GRANT_NUMBER: UDA.POIG.01.03.01-16-059/09

**Opracowanie metody wytwarzania ekologicznych żywic alkilofenolowo-furfuralowych
oraz ich modyfikacji w procesie eteryfikacji lub estryfikacji.**

Załącznik: List intencyjny

www.odlew.com.pl



Skawina, 07.05.2025 r.

Prec-Odlew Sp. z o.o.
ul. Piłsudskiego 89, 32-050 Skawina

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia"
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle

LIST INTENCYJNY

Prec-Odlew to jeden z czołowych dostawców materiałów pomocniczych dla przemysłu odlewniczego na rynku krajowym. Naszymi stałymi odbiorcami są największe polskie odlewnie. Jesteśmy wyłącznym dystrybutorem produktów ebalta® w Polsce - wysokiej jakości materiałów chemicznych do procesów modelowania, prototypowania i odlewania oraz dostawcą produktów A.Cesana S.r.l. - specjalistycznych produktów do obróbki metalurgicznej metali nieżelaznych, środków antyadhezyjnych do produkcji odlewów, powłok do procesów niskociśnieniowych i grawitacyjnych.

Od początku swego istnienia spółka stawia na innowacyjność oferowanych produktów widząc w niej klucz do osiągnięcia sukcesu i przede wszystkim zadowolenia klienta.

W związku z informacją o badaniach prowadzonych w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia", które dotyczą opracowania technologii otrzymywania żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehadowej, wyraża zainteresowanie wynikami badań i ich wykorzystania na skalę przemysłową.


precodlew
Prec-Odlew Sp. z o.o.
ul. Piłsudskiego 89 32-050 Skawina
NIP 944-17-53-087
REGON 351398166

Prezes Zarządu

Małgorzata Kozieł



Prec-Odlew Sp. z o.o.
ul. Piłsudskiego 89, 32-050 Skawina, Polska/Poland
NIP: 944-17-53-087 VAT No.: PL9441753087 REGON: 351398166 KRS: 0000130193 BDO: 000016176
T: +48 12 276 49 95, F: +48 12 276 49 94, E: prec@odlew.com.pl

Sąd Rejonowy dla Krakowa-Śródmieścia w Krakowie XI Wydział Gospodarczy Krajowego Rejestru Sądowego
Kapitał Zakładowy: 50.000,00 PLN