



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY



PRACA DOKTORSKA

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA CELULOZY I JEJ HYDROKSYALKILOWYCH POCHODNYCH DO OTRZYMYWANIA POLIOLI I PIANEK POLIURETANOWYCH

mgr inż. Marzena Szpiłyk

Promotor pracy:
prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak

Promotor pomocniczy:
dr hab. inż. Renata Lubczak, prof. PRz

Rzeszów 2024

Składam serdeczne podziękowania Promotorowi
Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Lubczakowi
za ogrom przekazanej wiedzy, poświęcony czas i pomoc w tworzeniu niniejszej pracy,
a także cierpliwość oraz życzliwą atmosferę sprzyjającą pracy naukowej.

Dziękuję Promotorowi Pomocniczemu
Pani dr hab. inż. Renacie Lubczak, prof. PRz
za wsparcie merytoryczne i cenne wskazówki podczas pisania niniejszej pracy.

*Dziękuję mężowi **Bartoszowi** i **Rodzicom***
za nieustające wsparcie i słowa mobilizacji kiedy tego potrzebowałam.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	8
ABSTRACT	10
1. WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	12
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Wprowadzenie	13
2.2. Charakterystyka celulozy	15
2.3. Modyfikacja celulozy	21
2.4. Hydroksyalkilowanie celulozy	28
2.5. Poliiole i poliuretany otrzymywane na bazie surowców naturalnych	36
2.6. Podsumowanie części literaturowej	44
3. CEL I ZAKRES PRACY	45
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	46
4.1. Ważniejsze surowce i odczynniki	46
4.2. Ważniejsza aparatura analityczno-pomiarowa	47
4.3. Syntezy	48
4.3.1. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu etylenowego	48
4.3.2. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu trietylenowego	48
4.3.3. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glicerolu	49
4.3.4. Reakcje (hydroksyetylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu trietylenowego	49
4.3.5. Hydroliza celulozy	50
4.3.6. Reakcje zhydrolizowanej celulozy z glicydołem i węglanem etylenu	50
4.3.7. Reakcje celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku wodnym	50
4.3.8. Próby otrzymania polioliu z wykorzystaniem estrów kwasu fosforowego(III)	51

4.4. Metody analityczne.....	52
4.4.1. Oznaczanie liczby kwasowej.....	52
4.4.2. Oznaczanie liczby epoksydowej.....	52
4.4.3. Oznaczanie zawartości nieprzereagowanego węgla etylenu	53
4.4.4. Oznaczanie liczby hydroksylowej	53
4.4.5. Analiza elementarna	54
4.4.6. Wyznaczenie wielkości cząstek celulozy z wykorzystaniem metody DLS	54
4.4.7. Oznaczanie masy cząsteczkowej celulozy za pomocą chromatografii żelowej	54
4.4.8. Widma w podczerwieni	54
4.4.9. Widma protonowego rezonansu magnetycznego	55
4.4.10. Spektrometria masowa - analiza MALDI-ToF.....	55
4.5. Badanie właściwości fizycznych polioli.....	55
4.5.1. Oznaczanie gęstości.....	55
4.5.2. Oznaczanie lepkości	55
4.5.3. Oznaczanie napięcia powierzchniowego	56
4.5.4. Pomiar współczynnika załamania światła	56
4.6. Otrzymywanie pianek poliuretanowych	56
4.7. Badanie właściwości otrzymanych pianek	57
4.7.1. Gęstość pozorna.....	57
4.7.2. Chłonność wody	57
4.7.3. Stabilność wymiarów	58
4.7.4. Współczynnik przewodzenia ciepła	58
4.7.5. Odporność termiczna badana metodą statyczną.....	58
4.7.6. Analiza termiczna - termograwimetria	58
4.7.7. Analiza DSC.....	59
4.7.8. Wytrzymałość na ściskanie	59
4.7.9. Badanie wielkości i kształtu porów	59
4.7.10. Indeks tlenowy.....	60

4.7.11. Poziomy test palności	60
4.7.12. Spalanie pianek w mikrokalorymetrze stożkowym.....	60
4.8. Badania biodegradacji polioli i pianek poliuretanowych.....	61
5. ANALIZA I OMÓWIENIE WYNIKÓW	64
5.1. Otrzymywanie polioli z merami hydroksyalkilowych pochodnych celulozy	64
5.2. Otrzymywanie polioli z hydrolizatu celulozy	77
5.3. Otrzymywanie polioli z celulozy	82
5.4. Właściwości polioli.....	87
5.5. Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych.....	90
5.6. Biodegradacja pianek poliuretanowych	103
5.7. Uniepalnianie pianek poliuretanowych	106
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	115
7. LITERATURA	117
8. ANEKS	127
9. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	148

STRESZCZENIE

Poliuretany jako tworzywa piankowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i życia codziennego. Zdecydowana większość tych tworzyw produkowana jest z substratów petrochemicznych. Ekologiczne aspekty i coraz bardziej popularny trend świadomej ochrony środowiska powodują poszukiwanie rozwiązań mających na celu produkcję tworzyw otrzymywanych z naturalnych, nieszkodliwych i odnawialnych substratów oraz takich, które ulegają biodegradacji. Jednym z takich substratów może być celuloza, biopolimer tani w pozyskiwaniu i stosunkowo szybko odnawialny. W literaturze spotyka się doniesienia o piankach poliuretanowych produkowanych z wykorzystaniem celulozy jako napełniacza addytywnego. Ze względu na bardzo małą reaktywność celulozy, wynikającą z braku jej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie, ogromnym problemem jest zastosowanie jej w reakcjach otrzymywania polioli służących do produkcji pianek poliuretanowych. Do tej pory brak jest informacji dotyczących zastosowania celulozy lub bardziej reaktywnych jej hydroksyalkilowych pochodnych ((hydroksyetylo)celulozy, (hydroksypropylo)celulozy) jako reagenta w produkcji polioli, a następnie pianek poliuretanowych.

Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje sposoby wykorzystania hydroksyalkilowych pochodnych celulozy ((hydroksyetylo)celulozy oraz (hydroksypropylo)celulozy) i samej celulozy do otrzymywania polioli, a następnie pianek poliuretanowych. Przedstawiono warunki prowadzenia syntez z wykorzystaniem wspomnianych substratów oraz glicydołu i węgla etylenowego jako czynników hydroksyalkujących, ponadto dobrano odpowiednie środowisko reakcji w postaci glikolu etylenowego, glikolu trietylenowego lub glicerolu. Wykorzystano reakcję hydrolizy celulozy w celu zwiększenia jej reaktywności. Kolejno celulozę poddano reakcjom z glicydołem i węglem etylenowym w środowisku wodnym, co pozwoliło na pominięcie etapu hydrolizy i uproszczenie procesu. Otrzymano polirole o właściwościach umożliwiających zastosowanie ich do otrzymywania pianek poliuretanowych w reakcjach z polimerycznym 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu. Dobrano odpowiednie warunki spieniania i przeanalizowano właściwości otrzymanych pianek. Na bazie zsyntezowanych polioli otrzymano pianki poliuretanowe o korzystnych właściwościach fizycznych, dużej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej. Ponadto przeprowadzone badania biodegradacji wykazały, że zarówno polirole, jak i otrzymane z nich pianki poliuretanowe w dużym stopniu lub całkowicie ulegają biodegradacji, co stanowi ich zaletę w kontekście ochrony środowiska.

Podjęto również próby uniepalniania pianek poliuretanowych wykorzystując w tym celu kwas fosforowy(III) z uwagi na powszechnie znane właściwości antypirenowe atomów fosforu. Przeprowadzono reakcje kwasu fosforowego(III) z różnymi glikolami (etylenowym, dietylenowym i trietylenowym), a następnie uzyskany ester poddano reakcji z hydroksypropylocelulozą i hydroksyalkilowaniu za pomocą glicydołu i węgłanu etylenu. Z powstałych produktów wybrano ten, który miał najkorzystniejsze właściwości fizyczne i poddano go spienianiu w obecności polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, wody, katalizatora trietyloaminy i środka powierzchniowo czynnego. Otrzymane pianki poddano badaniom właściwości fizycznych i wytrzymałościowych oraz poziomego testu palności i badaniu spalania w mikrokalorymetrze stożkowym. Wyniki otrzymanych badań potwierdzają korzystny wpływ atomów fosforu na zmniejszenie palności pianek.

ABSTRACT

Polyurethanes as foam plastics have found applications in many industries and everyday life. The vast majority of these plastics are produced from petrochemical substrates. Ecological aspects and the increasingly popular trend of conscious environmental protection are causing a search for solutions to produce plastics derived from natural, harmless and renewable substrates and those that are biodegradable. One of such substrates could be cellulose, a biopolymer that is cheap to obtain and relatively rapidly renewable. In the literature, there are reports of foams polyurethane foams produced using cellulose as an additive filler additive. Due to the very low reactivity of cellulose, resulting from the lack of its solubility in organic solvents and in water, a huge problem is its use in reactions to obtain polyols for the production of polyurethane foams. To date, there is no information on the the use of cellulose its more reactive hydroxyalkyls (hydroxyethylcellulose, hydroxypropyl cellulose) derivatives as a reactant in the production of polyols and subsequently polyurethane foams.

This dissertation presents ways to use hydroxyalkyl derivatives (hydroxyethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose) of cellulose and cellulose itself to obtain polyols and then polyurethane foams. The conditions for conducting the syntheses using the mentioned substrates and glycidol and ethylene carbonate as hydroxylating agents are presented, in addition, a suitable reaction medium in the form of ethylene glycol, triethylene glycol or glycerol was selected. The hydrolysis reaction of cellulose was used to increase its reactivity. Subsequently, cellulose was reacted with glycidol and ethylene carbonate in an aqueous medium, which made it possible to skip the hydrolysis step and simplify the process. Polyols were obtained with properties that made it possible to use them for the preparation of polyurethane foams by reaction with polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. Appropriate foaming conditions were selected and the properties of the obtained foams were analyzed. Based on the synthesized polyols, polyurethane foams with favorable physical properties, high thermal resistance and mechanical strength were obtained. In addition, biodegradation studies conducted showed that both polyols and polyurethane foams obtained from them are largely or completely biodegradable, which is an advantage in terms of environmental protection.

Attempts were also made to flame retard polyurethane foams using phosphoric acid(III) for this purpose due to the well-known antipyrrole properties of phosphorus atoms. Reactions of phosphoric acid(III) with various glycols (ethylene glycol, diethylene glycol

and triethylene glycol) were carried out, and then the obtained ester was reacted with hydroxypropyl cellulose and hydroxyalkylated with glycidol and ethylene carbonate. Of the resulting products, the one with the most favorable physical properties was selected and subjected to foaming in the presence of polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, water, triethylamine catalyst and surfactant. The obtained foams were subjected to physical properties and strength tests, as well as a horizontal flammability test and a combustion test in a cone microcalorimeter. The results of the obtained tests confirm the beneficial effect of phosphorus atoms on reducing the flammability of the foams.

1. WYKAZ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CEL	- celuloza
DMSO-d₆	- deuterowany sulfotlenek dimetylu
GDE	- glikol dietylenowy
GE	- glikol etylenowy
GL	- glicydol
GLIC	- glicerol
GTE	- glikol trietylenowy
HCEL	- celuloza po hydrolizie
HEC	- (hydroksyetylo)celuloza
HPC	- (hydroksypropylo)celuloza
pMDI	- polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu
Tg	- temperatura zeszklenia
WE	- węglan etylenu

Oznaczenia metod analitycznych

DSC	- różnicowa kalorymetria skaningowa
GC	- chromatografia gazowa
¹H-NMR	- spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
IR	- spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni
LE	- liczba epoksydowa
LK	- liczba kwasowa
LOH	- liczba hydroksylowa

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój cywilizacji i przemysłu trwający od początku XX wieku do chwili obecnej sprawia, że pojawia się coraz większa liczba nowych surowców mających zastosowanie we wszystkich gałęziach gospodarki, od przemysłu, budownictwa, medycyny, przemysłu kosmetycznego po przemysł spożywczy. Powszechne wykorzystywanie wyrobów przemysłu chemicznego podniosło standard życia szerokich kręgów społeczeństwa. Jednak tak duży rozwój i postęp techniki przyczynił się również do skażenia chemicznego środowiska [1]. Wszystkie gałęzie przemysłu zmagają się z problemem wytwarzania i późniejszego zagospodarowania, przetwórstwa oraz recyklingu gigantycznych ilości odpadów i produktów ubocznych. Ciągłe poszukiwane są nowe sposoby na ich ograniczenie lub praktyczne zagospodarowanie [2]. Współcześnie narastające ekonomiczne oraz techniczne problemy zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych, a także nadmierna eksploatacja zasobów nieodnawialnych wymuszają konieczność poszukiwania coraz nowszych technologii wykorzystujących surowce naturalne jako zamienniki substratów petrochemicznych. Dąży się do zwiększania udziału polimerów biodegradowalnych w powszechnie stosowanych materiałach [3]. Zgodnie z zasadą numer 7 zielonej chemii, opracowaną przez Paula Anastasa w 1991 r. [4] wszędzie tam, gdzie to tylko możliwe stosuje się surowce odnawialne. Dzięki wykorzystaniu surowców odnawialnych zmniejsza się udział w przemyśle surowców nieodnawialnych i kopalnych, co znacząco ogranicza niekorzystne dla środowiska następstwa ich przetwarzania [1]. Polimery pochodzenia naturalnego na podstawie wykazywanych właściwości fizykochemicznych, takich jak brak toksyczności i podatność na biodegradację, możemy zakwalifikować jako materiały przyjazne środowisku. Właściwości te stwarzają możliwości wykorzystania ich jako surowców przetwórczych w różnych branżach przemysłowych [5].

Tworzywa biodegradowalne ze względu na sposób otrzymywania klasyfikowane są w czterech grupach. Pierwszą grupę stanowią tworzywa otrzymywane bezpośrednio w procesie wyodrębniania składników z biomasy na drodze ekstrakcji. Do tej grupy należą polisacharydy (głównie skrobia, celuloza i chitozan) oraz proteiny pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Do drugiej grupy zaliczamy tworzywa produkowane w procesie polimeryzacji monomerów naturalnie występujących w środowisku. Doskonałym przykładem biodegradowalnego polimeru mającego już teraz szerokie zastosowanie jest polilaktyd (PLA), produkowany metodą polimeryzacji w procesie fermentacji skrobi. Trzecią grupę stanowią polimery biodegradowalne syntezowane przez mikroorganizmy. Najpopularniejsze z nich to

polimery i kopolimery kwasu 3-hydroksymasłowego (PHB) i kwasu 3-hydroksywalerianowego (PHV) oraz celuloza bakteryjna. Do ostatniej grupy zalicza się tworzywa otrzymywane z surowców petrochemicznych, ale ulegających biodegradacji, m.in. poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(kwas glikolowy) (PGA), polikaprolakton (PCL) [6].

Produkcja biodegradowalnych tworzyw sztucznych w niewielkiej skali sięga 1995 r. Obecnie ich wykorzystanie i zastosowanie ma zdecydowanie większy zakres. W 2009 r. światowa produkcja biodegradowalnych tworzyw polimerowych wynosiła 226 tys. ton. W 2011 r. zwiększyła się do 486 tys. ton, co oznacza jej podwojenie w ciągu zaledwie dwóch lat. Produkcja wszelkiego rodzaju wyrobów z tworzyw biodegradowalnych lub z dodatkiem takich tworzyw ciągle wzrasta, bowiem w 2017 r. wyprodukowanych zostało ponad 1 mln ton elementów z tworzyw biodegradowalnych. Przemysł produkcyjny biotworzyw powiększa się w ogromnym tempie; w 2021 r. światowa produkcja wynosiła już 2,4 mln ton i ciągle rośnie [7]. Biodegradowalne tworzywa kompostowalne stanowią rozwojową grupę materiałów, ponieważ koszty ich kompostowania są kilkakrotnie niższe niż koszty związane ze składowaniem i recyklingiem tworzyw niebiodegradowalnych. Dodatkowo proces kompostowania jest krótszy i może być w łatwy sposób zmieniany poprzez modyfikację struktury łańcucha polimerowego [8].

Jedną z grup związków wielkocząsteczkowych o najszerszym zastosowaniu są poliuretany (PUR), w większości przeznaczone na tworzywa piankowe. Stanowią istotną i najliczniejszą grupę materiałów polimerowych, którą w Polsce i na świecie cechuje dynamiczny rozwój na przestrzeni ostatniego dziesięciolecia. Swoją popularność zawdzięczają łatwej modyfikacji właściwości, przez co znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, medycyny i życia codziennego. Właściwości poliuretanów można modyfikować poprzez zmianę rodzaju i proporcji surowców oraz warunków przetwórczych [9, 10]. Do korzystnych cech poliuretanów zaliczamy m.in. dobrą odporność na ścieranie, a także na działanie wody, czynników atmosferycznych, rozpuszczalników organicznych, olejów oraz smarów [11-13]. Poliuretany stanowią 4,6 % całkowitej produkcji tworzyw sztucznych, z czego 80 % produkcji poliuretanów to tworzywa piankowe. Poliuretany wytwarzane są w postaci lakierów, klejów, kauczuków, elastomerów termoplastycznych, włókien oraz powłok [9, 10]. Tworzywa piankowe w postaci pianek półelastycznych, elastycznych, sztywnych i półsztywnych znajdują szerokie i wszechstronne zastosowanie. Na szczególną uwagę zasługują pianki sztywne, które z uwagi na bardzo dobre parametry mechaniczne stały się popularnym materiałem izolacyjnym i konstrukcyjnym. Dodatkowe korzystne cechy tych tworzyw to: bardzo dobra adhezja do różnego rodzaju powierzchni (szkła, metalu, drewna

oraz włókien), doskonałe właściwości izolacyjne (cieplne oraz akustyczne), odporność na szereg czynników mechanicznych i chemicznych, a wszystko to przy stosunkowo niewielkim ciężarze właściwym [14, 15].

Pianki poliuretanowe otrzymywane są w reakcjach poliaddycji polioli do wielofunkcyjnych izocyjanianów organicznych przy udziale substratów pomocniczych, tj. środków powierzchniowoczynnych (oleje silikonowe), środków spieniających (ditlenek węgla wytwarzany w reakcji izocyjanianów z wodą) oraz katalizatorów (np. trietyloamina), oraz opcjonalnych dodatków w postaci napełniaczy, antypirenow i innych [11, 16].

Zdecydowana większość materiałów poliuretanowych wytwarzana jest z substratów pochodzenia petrochemicznego. Ekologiczne aspekty i rosnąca popularność trendu ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju wymusiła na badaczach poszukiwanie alternatywnych naturalnych substratów mogących zastąpić surowce ropopochodne w syntezie polioli. Nieustannie poszukuje się sposobów i metod pozwalających na biodegradację wyprodukowanych tworzyw. W literaturze spotyka się informacje dotyczące wykorzystania określonych bakterii i grzybów w celu biologicznego rozkładu tworzyw polimerowych. Jednak wadą takiego procesu jest ograniczony wzrost mikroorganizmów na powierzchni tworzyw poliuretanowych oraz mała szybkość procesu, co w efekcie powoduje niewielką efektywność procesu [11, 17-19]. Przedmiotem badań licznych instytucji naukowych jest także wytwarzanie materiałów poliuretanowych z napełniaczami pochodzenia roślinnego lub bezpośrednie wykorzystanie polimerów naturalnych do syntezy tworzyw [2]. Przykładami takich związków mogą być skrobia, celuloza, chitozan oraz mączka drzewna. Praca [20] opisuje możliwości wykorzystania skrobi do produkcji polioli i następnie pianek poliuretanowych. Aby skrobia mogła zostać wykorzystana w reakcji z izocyjanianami konieczne jest jej wcześniejsze upłynnienie za pomocą reakcji hydroksyalkilowania glicydolem, formaldehydem, węglanem etylenu lub propylenu. Otrzymane pianki poliuretanowe wykazują cechy charakterystyczne dla sztywnych pianek poliuretanowych z jednoczesną podatnością na biodegradację.

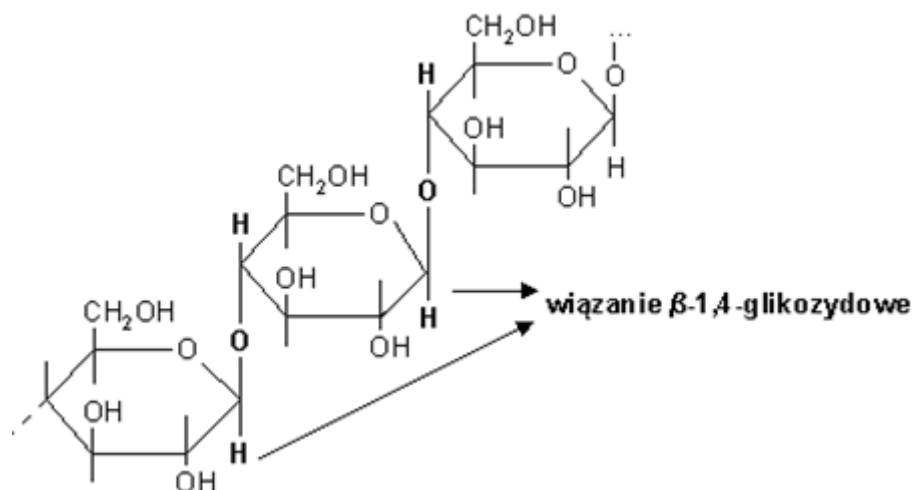
2.2. Charakterystyka celulozy

Celuloza będąca podstawowym składnikiem tkanki roślinnej jest najpospolitszym polimerem występującym w przyrodzie. Ze względu na powszechne występowanie, celuloza jest atrakcyjnym substratem dla przemysłu. Jest ona przykładem biopolimeru wytwarzanego przez organizmy żywe i rozkładającym się samoczynnie pod wpływem światła, tlenu oraz mikroorganizmów. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, co wynika z silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, a dokładnie z silnych wiązań

wodorowych występujących między jej łańcuchami [21]. Jest ona polimerem naturalnym wytwarzanym przez rośliny na drodze fotosyntezy. Celuloza występująca w ścianach komórek roślinnych pełni funkcję budulcową. Bawełna, len oraz ramia to rośliny o największej zawartości celulozy dochodzącej do 98 % [22-25]. W przemyśle celulozowo-papierniczym znajduje zastosowanie również słoma, w szczególności pszena oraz żytnia. Krótkie, nieprzędne włókna porastające nasiona bawełny zwane lintersem stanowią surowiec do pozyskiwania celulozy o największym stopniu czystości [23, 26]. Drewno będące źródłem celulozy wykorzystuje się głównie jako paliwo energetyczne oraz materiał budowlany. Bawełna jest świetnym źródłem celulozy stosowanym do produkcji głównie włókien tekstylnych oraz bawełnianych. Jest także surowcem do produkcji celulozy mikrokrystalicznej, którą jako substancję przeciwbrylającą dodaje się do suplementów diety w postaci proszków. Ponadto jest wykorzystywana w przemyśle farmaceutycznym jako nośnik środków farmakologicznych. Dzięki zastosowaniu takiego nośnika, którego zadaniem jest kontrola sposobu uwalniania substancji aktywnej w organizmie, lek trafia bezpośrednio w miejsce docelowe i w większym stężeniu [27]. Ze względu na niską cenę surowca, metodą wiskozową z masy celulozowej produkuje się sztuczny jedwab oraz folie celulozowe. Jednak coraz częściej odchodzi się od procesu wiskozowego na korzyść bardziej ekologicznych metod alternatywnych. Wadą metody wiskozowej jest wykorzystanie jako jednego z substratów toksycznego dla środowiska disiarczku węgla [22]. Obecnie przemysł opakowaniowy opiera się głównie na celulozie regenerowanej wytwarzanej z masy celulozowej.

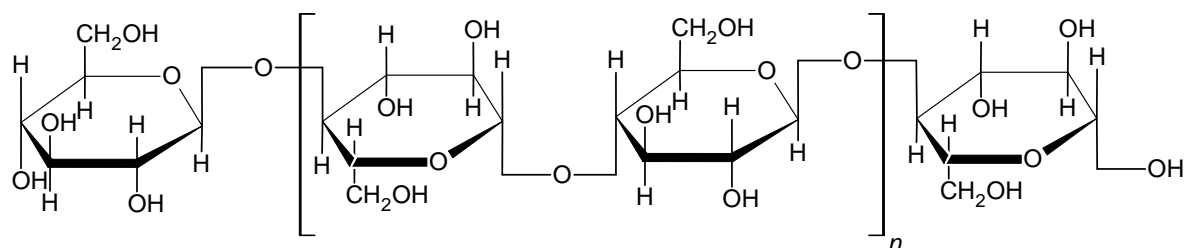
Podczas procesu fotosyntezy, zachodzącego w komórkach roślinnych zawierających chlorofil lub bakteriochlorofil, pod wpływem działania energii świetlnej i przy udziale wody oraz atmosferycznego ditlenku węgla wytwarzane są cukry proste – monosacharydy. Cząsteczki monosacharydu D-glukozy połączone wiązaniami β -1,4-glikozydowymi tworzą polisacharyd zwany celulozą. Jest to nierozgałęziony, liniowy wielocukier (rys. 1).

Merami, czyli powtarzalnymi jednostkami strukturalnymi celulozy w rzeczywistości jest reszta celobiozowa (glukopiranoza), ponieważ każda kolejna grupa β -glikozydowa jest obrócona wokół osi łańcucha o 180° w stosunku do poprzedniej (rys. 2). Na podstawie badań spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego stwierdzono, że pierścienie heterocykliczne występujące w cząsteczce celulozy wykazują konformację krzesłkową, z grupami -OH znajdującymi się w pozycji ekwatorialnej i atomami tlenu w pozycji aksjalnej. Pod względem energetycznym jest to układ uprzywilejowany, ponieważ do jego utworzenia potrzebny jest mniejszy nakład energii [28].



Rysunek 1. Fragment struktury cząsteczki celulozy z zaznaczeniem wiązania β -1,4-glikozydowego

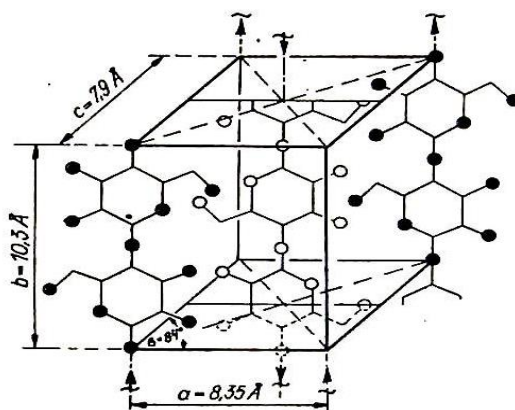
Pierścienie piranozowe celulozy połączone są z dwiema drugorzędowymi grupami hydroksylowymi zlokalizowanymi przy węglach C₂ oraz C₃ i jedną pierwszorzędową przy atomie węgla C₆. Reaktywność makrocząsteczki celulozy w głównym stopniu zależy od występowania i położenia tych ugrupowań. Dzięki temu celuloza może zostać poddana reakcjom estryfikacji, eteryfikacji, oraz acylowania tworząc określone pochodne [25].



Rysunek 2. Fragment struktury cząsteczki celulozy

Do najważniejszych cech budowy celulozy, w znaczący sposób wpływających na jej właściwości i reaktywność, możemy zaliczyć: stosunkowo dużą sztywnością makrocząsteczek polimeru spowodowaną m.in. występowaniem pomiędzy poszczególnymi łańcuchami dużej liczby wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, obecność w każdej jednostce strukturalnej trzech grup hydroksylowych mogących brać udział w reakcjach chemicznych oraz duży stopień uporządkowania, tzw. strukturę semikrystaliczną. Na podstawie badań stopnia uporządkowania struktury wewnętrznej celulozy możemy stwierdzić, ok. 70 % stanowi faza krystaliczna [23, 24, 26, 29, 30] (rys. 3). Badania rentgenograficzne dowodzą, że kryształy celulozy mają układ jednoskośny. Brak regularnych kształtów makrocząsteczek spowodowany jest zatartymi granicami między obszarami o różnym stopniu upakowania. Wzrost stopnia krystaliczności powoduje wzrost sprężystości,

twardości i wytrzymałości na rozerwanie. Powoduje również zmniejszenie rozciągliwości i giętkości. Wytrzymałość mechaniczna celulozy jest zależna od polidispersyjności. Ze względu na występowanie wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych celuloza ma budowę nadmo-lekularną (micelarno-frędzlową). Pod wpływem działania sił międzycząsteczkowych łańcuchy celulozy zbliżają się do siebie w sposób równoległy tworząc uporządkowany układ przestrzenny. Micele zamykają część z segmentów znajdujących się na końcach łańcucha, pozostała część tworzy przestrzeń nieukierunkowaną. Makrocząsteczki błonnika znajdujące się w obszarach bezpostaciowych nie oddziałują na siebie. Z połączonych miceli powstają fibryle, które tworzą włókna celulozowe. Przeplatające się przestrzenie, o odmiennym stopniu upakowania powodują powstanie sieci szczelin oraz systemu kapilar o wielkości średnic od 10^{-7} do 10^{-5} cm. Energia pojedynczego wiązania wodorowego jest równa 16 kJ/mol, co z prostego przeliczenia daje energię 1600 kJ/mol pomiędzy dwiema makrocząsteczkami, przy założeniu, że dwie makrocząsteczki celulozy są połączone wyłącznie 100 wiązaniami wodorowymi. Jest to więc energia większa niż typowego wiązania kowalencyjnego C-C (348 kJ/mol). Z tego względu rozdzielenie dwóch makrocząsteczek wymaga dużo większego nakładu energii [21, 30].



Rysunek 3. Budowa komórki elementarnej celulozy

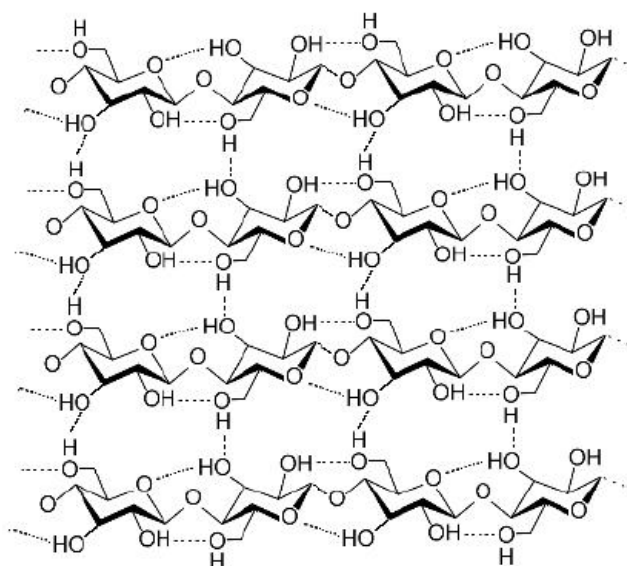
Celuloza jest polimerem anizotropowym, tzn. że jej właściwości (głównie fizyczne) różnią się w zależności od kierunku, w którym są rozpatrywane. Wytrzymałość mechaniczna celulozy jest 10-krotnie większa w kierunku zgodnym z podłużną osią łańcuchów w porównaniu do płaszczyzny poprzecznej, ponieważ stabilizowana jest silnymi wiązaniami z tlenem, a płaszczyzna poprzeczna słabszymi oddziaływaniami wodorowymi. Różnice obserwuje się również w zdolności pęcznienia (około 200-krotnie większa w kierunku prostopadłym) oraz rozpraszania i pochłaniania fal elektromagnetycznych [26, 31].

Ze względu na orientację łańcuchów polisacharydu, ilość wiązań wodorowych oraz rodzaj sieci krystalicznej wyróżniamy następujące odmiany polimorficzne celulozy:

- a) Celulozę I (rodzimą), która jest odmianą najczęściej występującą, a jej łańcuchy są ułożone w równoległych warstwach. Celuloza rodzima wykazuje dużą wytrzymałość mechaniczną ze względu na silne oddziaływania van der Waalsa występujące pomiędzy kolejnymi warstwami i wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami sąsiednich warstw.
- b) Celulozę II (regenerowaną), której łańcuchy w sieci krystalicznej zorientowane są w pozycji antyrównoległej. Takie ułożenie łańcuchów powoduje najlepszą stabilność termodynamiczną jednak pogarsza wytrzymałość mechaniczną. Celulozę regenerowaną otrzymuje się w procesie maceryzacji oraz regeneracji; najczęściej występuje we włóknach szklanych.
- c) Celulozę III otrzymywaną poprzez spęcznianie celulozy II za pomocą ciekłego azotu lub amin. Jest to proces odwracalny, w którym czynnik spęczniający jest usuwany po zakończeniu reakcji.
- d) Celulozę IV, która do tej pory została zbadana w najmniejszym stopniu. Jest polimorficzną odmianą celulozy III otrzymywaną podczas wysokotemperaturowej obróbki w glicerolu, w temperaturze 260 °C [21, 28].

Średni stopień polimeryzacji celulozy jest dość duży i mieści się w zakresie 4000-6000, jednak spotykane są aglomeraty o stopniu polimeryzacji dochodzącym do 10 000. Podczas procesów przewarzania celulozy dochodzi do degradacji polimeru i zmniejsza się jej stopień polimeryzacji. Wytrzymałość mechaniczna będąca jedną z podstawowych właściwości tego polimeru w głównej mierze zależy od stopnia polimeryzacji. Na jego podstawie substancje celulozowe są klasyfikowane jako materiały włóknotwórcze, kiedy $n > 100$ [26]. Wartość stopnia polimeryzacji cząsteczek celulozy uzależniona jest od źródła pochodzenia polimeru. Podczas modyfikacji celulozy należy uwzględnić jej strukturę, ponieważ na właściwości celulozy i jej modyfikatów wpływa wartość stopnia polimeryzacji. O właściwościach celulozy decydują jej struktura morfologiczna, nadcząsteczkowa i cząsteczkowa. Struktura morfologiczna i cząsteczkowa ze względu na fakt, iż występują w fazie stałej odgrywają istotną rolę w procesach otrzymywania modyfikatów celulozy [25].

Celuloza ma właściwości higroskopijne, występuje w postaci białego, bezwonnego, włóknistego proszku o powierzchni właściwej 110-150 m²/g [32]. Występujące w dużej liczbie wiązania wodorowe wewnątrz- i międzycząsteczkowe są przyczyną bardzo słabej rozpuszczalności celulozy i dużej sztywności jej łańcuchów (rys. 4) [21].



Rysunek 4. Wiązania wodorowe w cząsteczce celulozy

Podczas wprowadzania celulozy do wody obserwuje się pęcznienie polimeru. Przyczyną tego zjawiska są oddziaływania elektrostatyczne między wolnymi grupami –OH występującymi w celulozie i cząsteczkami dipolowymi wody. Cząsteczki wody wnikają pomiędzy micelle celulozy i rozsuwają je, dochodzi do rozrywania łańcuchów celulozowych i zmniejszenia stopnia polimeryzacji [30]. W celu uzyskania modyfikatów celulozy należy w pierwszej kolejności przeprowadzić ją do roztworu. Celuloza rozpuszcza się w chlorkach: antymonu, bizmutu, cyny, litu, w N,N-dimetyloacetamidzie, związkach koordynacyjnych metali przejściowych z amoniakiem (odczynniku Schweizera), disiarczku węgla, N-tlenku N-metylomorfoliny oraz stężonych kwasach nieorganicznych: solnym, fluorowodorowym, siarkowym(VI). W rozpuszczalnikach organicznych jest całkowicie nierozpuszczalna [30, 33]. Podczas rozpuszczania celulozy w kwasach dochodzi do hydrolizy, a w efekcie do degradacji makrocząsteczek [34]. Stosunkowo nowym odkryciem jest rozpuszczalność celulozy w cieczach jonowych składających się z organicznego jonu dodatniego z heteroatomem, np. kationu imidazoliowego i mniejszego anionu, przykładowo octanowego, chlorkowego lub mrówczanowego [33].

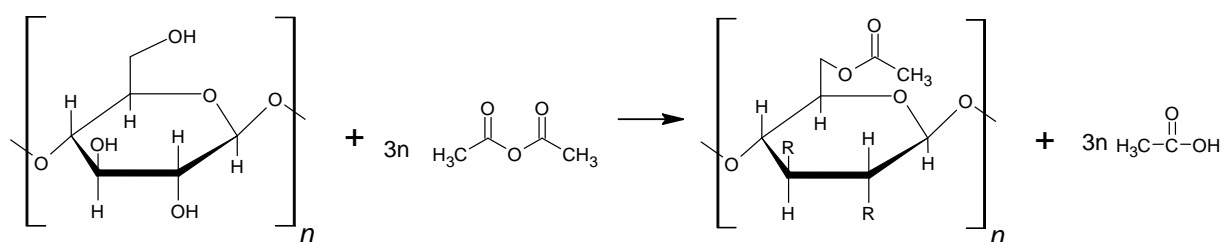
Celuloza jest polimerem nieodpornym na różnego rodzaju procesy degradacyjne. Podczas degradacji dochodzi nie tylko do spadku masy cząsteczkowej, ale także do przemiany grup funkcyjnych. W wyniku degradacji termicznej (długiego ogrzewania w temperaturze 100 °C) tworzą się grupy aldehydowe i karboksylowe. Wiązania glikozydowe pękają pod wpływem utleniaczy w środowisku zasadowym. Hydroliza kwasowa powoduje powstawanie oligosacharydów, celobiozy i glukozy [23]. Na mechanizm biodegradacji

celulozy składa się wiele reakcji [35]. Lignina, mieszanina polimerów związków fenolowych, stanowi barierę ochronną dla celulozy w procesach termooksydacyjnych [36].

Levoglukoza oraz smoła obok reszty skarbonizowanej i ok. 60 innych substancji lotnych są kluczowymi produktami pirolizy celulozy. Rodzaj i czystość materiału poddanego pirolizie w głównej mierze warunkuje wydajność tego procesu. Występowanie pierwszorzędowej grupy alkoholowej $-\text{CH}_2\text{OH}$ powoduje, że pierścień D-glukopiranozy ma dużą odporność chemiczną. Reakcje utleniania powodują rozpad makrocząsteczek, natomiast procesy estryfikacji ułatwiają odwodnienie ugrupowań glikozydowych i zmniejszają wydajność tworzenia się levoglukozy. Zapoczątkowanie procesu odbywa się w obszarach amorficznych, ponieważ są to obszary, w których łatwiej dochodzi do osłabienia wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Przy wzroście temperatury do $280\text{ }^\circ\text{C}$ i wyżej dochodzi do odrywania grup bocznych, dehydratacji z wydzielaniem fizycznie związanej wody, reakcji sieciowania oraz destrukcji do materiału zwęglonego, produktów smolistych i lotnych, w których główny udział stanowi tlenek węgla [25].

2.3. Modyfikacja celulozy

Celulozę modyfikowano już od lat sześćdziesiątych XX wieku [25]. Przeprowadzenie celulozy nierozpuszczalnej w większości powszechnie stosowanych rozpuszczalników w pochodne rozpuszczalne w wodzie ma na celu zwiększenie jej użyteczności i możliwości zastosowań. Chemicznej modyfikacji celulozy dokonuje się w wyniku dwóch typów reakcji: eteryfikacji lub estryfikacji. Eteryfikacja grup hydroksylowych w reakcji chlorków alkilowych z alkaliceleulozą prowadzi do otrzymania eterów celulozowych, natomiast reakcja estryfikacji za pomocą bezwodnika octowego pozwala na otrzymanie jednej z najważniejszych pochodnych celulozy – acetylocelulozy (rys. 5).



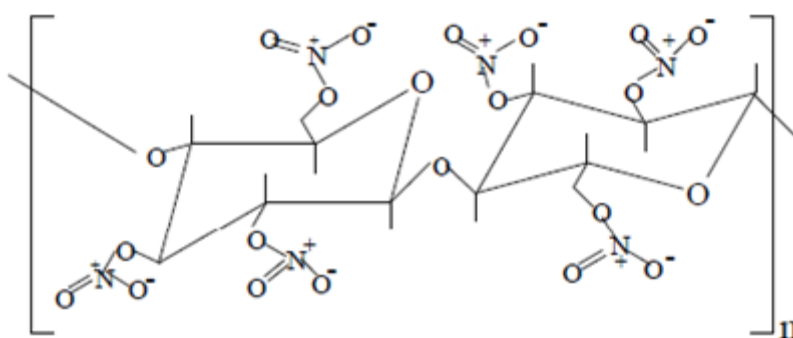
gdzie: $\text{R} = \text{COOCH}_3$

Rysunek 5. Acetylowanie celulozy

W wyniku modyfikacji celulozy następuje zmniejszenie jej średniej masy cząsteczkowej. Reakcje estryfikacji i eteryfikacji przebiegają głównie w obszarach nieuporządkowanych (bezporeczkowanych) lub na powierzchni włókien stanowiąc przykład reakcji topochemicznych [37]. Czynniki decydującymi o właściwościach zmodyfikowanej

celulozy są: stopień podstawienia, rodzaj grupy ulegającej podstawieniu, stopień dyspersji i polimeryzacji oraz to, w jakim położeniu występuje podstawnik [26]. Aby było możliwe wprowadzenie podstawnika do poli(β -1,4-D-glukopiranozy) konieczne jest wcześniejsze rozerwanie mostków wodorowych i rozluźnienie „zbitej” struktury masy celulozowej [21]. Celulozę nadającą się do przeprowadzenia reakcji modyfikacji pozyskuje się najczęściej z drewna świerkowego i bukowego, bądź wykorzystuje się w tym celu bawełnę, w postaci tak zwanego lintersu, o niedługich włóknach wykazujących dużą czystość. Najistotniejszymi z punktu widzenia przemysłu modyfikatorami celulozy są azotany i pochodne kwasu octowego [22]. Pochodne celulozy stwarzają większe możliwości zastosowań niż sama celuloza ze względu na ich większą reaktywność. Największe przemysłowe zastosowanie znalazły octany i azotany celulozy oraz pochodne eterowe [23].

Nitroceluloza (rys. 6) jest głównym przedstawicielem azotanów celulozy. Powstaje w reakcjach z mieszaniną nitrującą, tj. mieszaniną stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) w stosunku objętościowym 3:5. Po zakończeniu reakcji układ wylewany jest do wody i zobojętniany w celu usunięcia resztek nieprzereagowanych kwasów. Wyznacznikiem postępu reakcji i wzrostu stopnia estryfikacji jest coraz większy ubytek wody w mieszaninie nitrującej. Prowadzenie reakcji w temperaturze ponad 100 °C i zastosowanie wysokiego ciśnienia umożliwia otrzymanie produktu o zmniejszonej masie cząsteczkowej, który może być stosowany do produkcji lakierów. Nitroceluloza zawierająca w swojej strukturze 12,0 - 13,5 % azotu w postaci grupy O-nitrowej jest nazywana eksplozoforem. Ma on właściwości wybuchowe i jest stosowany do produkcji prochu strzelniczego [21, 38, 39].

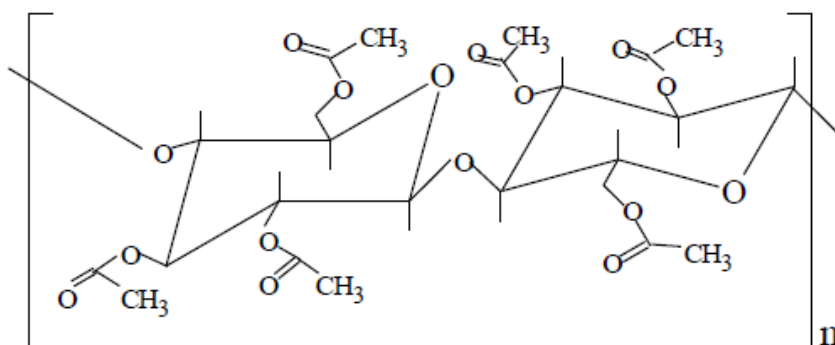


Rysunek 6. Budowa azotanu celulozy

Z azotanu celulozy, plastyfikowaną kamforą wytwarza się celuloid – jedno z pierwszych termoplastycznych tworzyw sztucznych. Celuloid dzięki dużej odporności na rozrywanie w przeszłości był na dużą skalę wykorzystywany jako materiał do produkcji taśmy filmowej oraz w przemyśle opakowaniowym i galanterijnym. Jego główne wady takie

jak łatwopalność i nieodporność na działanie wysokiej temperatury oraz czynników chemicznych przyczyniły się do znacznego ograniczenia zastosowań. Ponadto ze względów ekonomicznych obecnie jego produkcja jest nieopłacalna [40].

Acetyloceluloza (rys. 7) jest octanem celulozy pozyskiwanym podczas reakcji estryfikacji celulozy za pomocą bezwodnika octowego. Proces prowadzony jest w roztworze (układzie homogenicznym) lub w układzie heterogenicznym, w którym celuloza pozostaje w postaci włóknistej. Do zapoczątkowania reakcji w obu przypadkach niezbędny jest dodatek kwasu octowego, który aktywuje pęcznienie celulozy i wspomaga reakcję acetylowania. W procesie heterogenicznym produktem jest trójoctan celulozy. Obok kwasu octowego niezbędny jest katalizator oraz obojętny rozpuszczalnik organiczny, np. benzyna. Zastosowany rozpuszczalnik nie może rozpuszczać octanu oraz wchodzić w reakcję z bezwodnikiem octowym. W procesie homogenicznym możliwe jest otrzymanie octanów o mniejszym stopniu podstawienia 2,0 - 2,5. Wprowadzając do układu rozcieńczony wodny roztwór kwasu octowego przeprowadza się hydrolizę nieprzereagowanego bezwodnika i estrów kwasu siarkowego. Octany celulozy o stopniu podstawienia mniejszym od 3, mające właściwości użytkowe, można otrzymać na dwa sposoby: poprzez częściową hydrolizę trójoctanu lub bezpośrednio acetylowanie celulozy. Pochodne o mniejszym stopniu podstawienia wykazują rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, np. w acetonie. Na możliwości zastosowania acetylocelulozy wpływa ilość grup acetylowych, np. sztuczny jedwab produkowany jest z acetylocelulozy zawierającej 55 % grup acetylowych, tworzywa sztuczne i lakiery wytwarza się z substratu zawierającego 52-53 % tych grup, a do wyrobu folii elektroizolacyjnych oraz trudnopalnych błon filmowych stosuje się acetylocelulozę o zawartości 58-61 % grup acetylowych [21-23, 38].



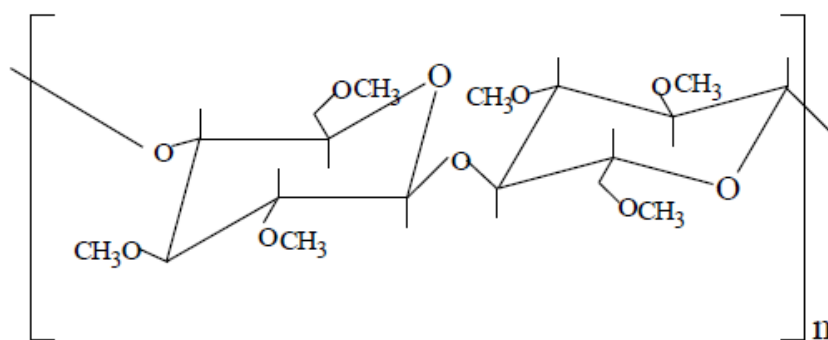
Rysunek 7. Budowa octanu celulozy

Celofan jest jednym z podatnych na biodegradację tworzyw sztucznych produkowanych na bazie celulozy. Jest to przezroczysta lub barwiona szeleszcząca folia, otrzymywana z regenerowanej celulozy. Z uwagi na zastosowanie toksycznego disiarczku

węgla podczas wytwarzania celofanu jest to proces szkodliwy dla środowiska. Folie poliolefinowe w znacznym stopniu wyparły z rynku celofan, jednak w poprzednich latach pojawiły się informacje na temat mniej szkodliwych metod wytwarzania celofanu, m.in. z zastosowaniem octanu celulozy (rys. 7) [41].

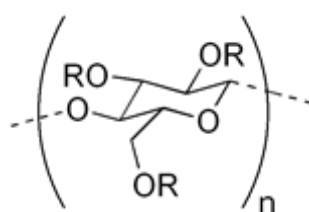
Eterowe pochodne celulozy, do których zaliczamy metylocelulozę (MC), etylocelulozę (EC), (hydroksyetylo)celulozę (HEC), (hydroksypropylo)celulozę (HPC), karboksymetylocelulozę (CMC) oraz mieszaniny eterów (hydroksypropylo)metylocelulozy (HPMC) oraz (hydroksyetylo)metylocelulozy (HEMC), znajdują znacznie szersze zastosowanie w przemyśle. Otrzymuje się je podczas reakcji alkaliceleulozy z halogenkami lub siarczanami alkilowymi lub alkiloarylowymi. Etery celulozowe wykazują szeroki wachlarz zastosowań. Wykorzystuje się do produkcji włókien, lakierów, środków wiążących, zagęszczaczy, emulgatorów i koloidów ochronnych. Już niewielki stopień podstawienia omawianych pochodnych nadaje produkowanym z nich substancjom nowe właściwości fizykochemiczne, Są to m.in. wzrost hydrofilowości, odporności termicznej i chemicznej, zwiększenie wytrzymałości mechanicznej oraz niewrażliwość na działanie drobnoustrojów [21, 38].

Metyloceluloza (rys. 8) produkowana jest w reakcjach eteryfikacji alkaliceleulozy za pomocą chlorku lub jodku metylu. Proces prowadzony jest pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako składniki pomocnicze wykorzystuje się tlenek etylenu lub tlenek propylenu. Ich zastosowanie ma na celu zwiększenie odpowiednio hydrofilowości lub hydrofobowości metylocelulozy. Metyloceluloza dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i zimnej wodzie, natomiast w ciepłej wodzie dochodzi do żelatynizacji substancji. Tworzy trwałe roztwory przy pH = 2-11 wykazujące charakter pseudoplastyczny. Ma budowę niejonową, przez co obniża napięcie powierzchniowe wody. Ze względu na swoje właściwości elektryczne i mechaniczne wykorzystywana jest do produkcji koloidów ochronnych, emulgatorów, stabilizatorów emulsji oraz jako zagęstnik lub regulator konsystencji [21, 38].



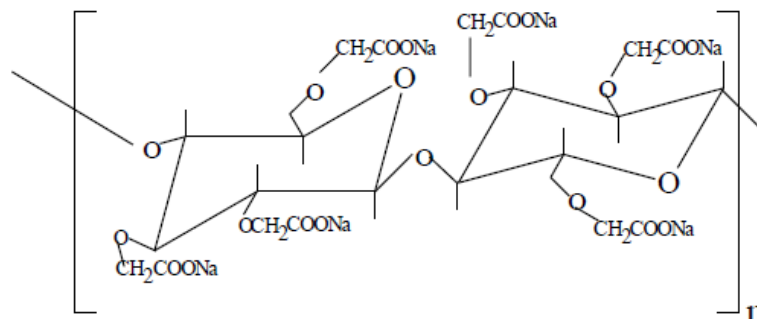
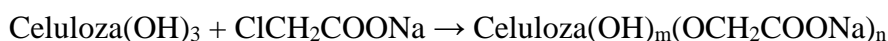
Rysunek 8. Budowa metylocelulozy

Etyloceluloza (EC) (rys. 9) pomimo analogicznego sposobu otrzymywania jak metyloceluloza (chlorek metylu zastąpiony jest chlorkiem etylu) wykazuje inne właściwości ze względu na odmienny sposób zetyfikowania. W produkowanej przemysłowo etylocelulozie stopień podstawienia wynosi ok. 2,3 lub 2,5. Etylowa pochodna celulozy występuje w postaci stałej, jest substancją trudnopalną, bezbarwną i bez zapachu. Ponadto nie rozpuszcza się w wodzie, a jedynie w rozpuszczalnikach organicznych np. alkoholach i wielopierścieniowych węglowodorach aromatycznych. Etyloceluloza jest materiałem, który w łatwy sposób można poddać plastyfikacji ze względu na jej dobrą mieszalność z olejami, woskami i zmiękczacami. Stosuje się ją głównie do produkcji ochronnych, zdzieralnych powłok na wyroby metalowe [22, 38].



Rysunek 9. Budowa etylocelulozy

(Karboksymetylo)celuloza (CMC) (rys. 10), znana również pod nazwą glikocelu, otrzymywana jest w sposób dużo prostszy w porównaniu do pozostałych eterów celulozy. Proces produkcji jest łatwiejszy ze względu na brak wymagań ciśnieniowych oraz dużą dostępność i małe koszty odczynników eteryfikujących takich jak kwas chlorooctowy i chlorooctan sodu. Produkowana jest w reakcji wymienionych czynników eteryfikujących z alkalicelulozą [42, 43].



Rysunek 10. Budowa karboksymetylocelulozy (sól sodowa)

Ze względu na odczyn zasadowy konieczne jest zastosowanie kwasów organicznych w celu jej zobojętnienia. Podczas produkcji CMC dochodzi do tworzenia się produktów ubocznych,

takich jak chlorek sodu oraz toksyczny glikolan sodu (HO-CH₂COONa). Aby je usunąć należy przemyć gotowy produkt metanolem lub etanolem [38]. W technicznej CMC stopień podstawienia jest dużo mniejszy od maksymalnego (wynoszącego 3) i wynosi 0,3-0,7 [22]. CMC występuje w postaci soli sodowej kwasu celulozoglikolowego o wzorze ogólnym [C₆H_(10-x)(OCH₂COOH)_x]_n [38]. Jest nietoksyczna, nie wykazuje smaku oraz zapachu, jest kłaczkowatą substancją o barwie białej lub kremowej. W przeciwieństwie do metylocelulozy rozpuszcza się zarówno w wodzie zimnej jak i ciepłej [44]. (Karboksymetylo)celuloza jest wykorzystywana jako środek pomocniczy odgrywający rolę zagęstnika, koloidu ochronnego, plastyfikatora oraz czynnika błonotwórczego i wiążącego oraz jako klejonki włókiennicze i papiernicze. Stosowana jest również w przemyśle: spożywczym (jako składnik wyrobów spożywczych), kosmetycznym (w kosmetyce estetycznej jako substancja wypełniająca), papierniczym (podczas klejenia papierów), tekstylnym (jako element klejonek z włókna), chemicznym (jako element uzupełniający środki piorące) oraz w przemyśle farmaceutycznym (jako zagęszczacz w produkcji leków) [38]. Rozległy szereg zastosowań CMC sprawił że jest to najpowszechniejszy eter celulozy, stanowiący 47 % całego rynku jej pochodnych [45].

Pochodne celulozy ze względu na swoje użyteczne właściwości znajdują zastosowanie w niemal wszystkich dziedzinach przemysłu. Niewątpliwą ich zaletą jest brak negatywnego wpływu na organizm człowieka i środowisko. Rosnący zakres możliwości wykorzystania celulozy i jej pochodnych sprawia, że zapotrzebowanie na celulozę rośnie z każdym rokiem [38].

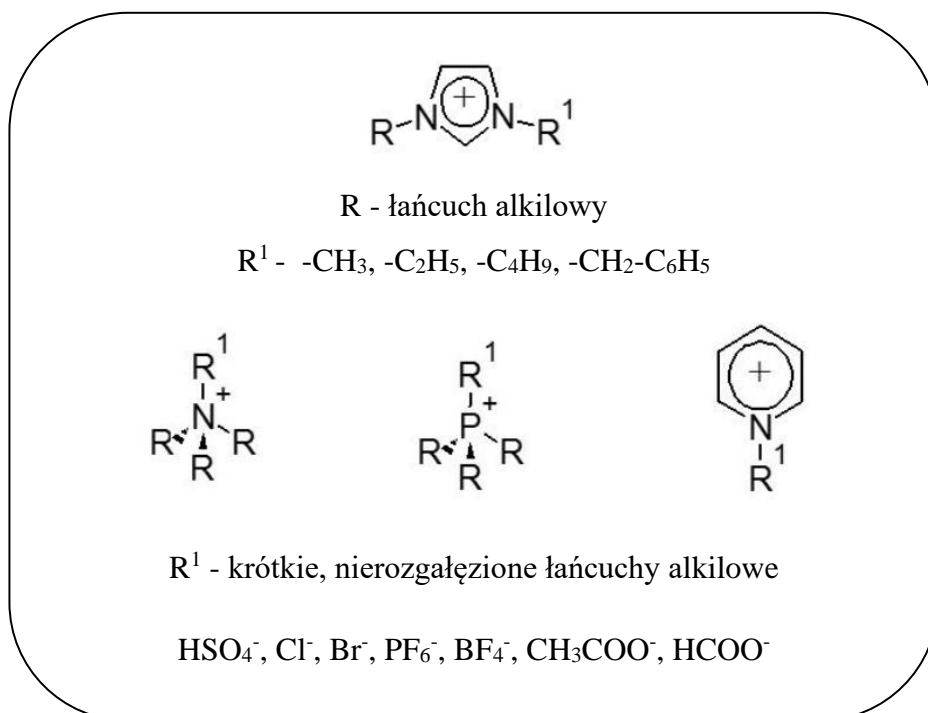
Do metod modyfikacji celulozy zaliczyć można również jej hydrolizę, prowadzącą do skrócenia jej łańcuchów, zwiększenia rozpuszczalności i reaktywności polimeru.

Hydroliza celulozy ma na celu otrzymanie materiału celulozowego o rozmiarach nanometrycznych. Metody pozwalające przeprowadzić hydrolizę możemy podzielić na metody chemiczne i enzymatyczne. Do metod chemicznych zaliczamy hydrolizę kwasową oraz hydrolizę z wykorzystaniem cieczy jonowych. Metody enzymatyczne wykorzystują działanie enzymów produkowanych przez szczepy bakterii np. *Trichonympha*, *Clostridium*, *Actinomycetes* oraz niektóre gatunki grzybów (*Myrothecium*, *Trichoderma*, *Chaetomium*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Aspergillus*) [46]. Wymienione metody mają na celu zniszczenie wiązań glikozydowych łączących kolejne jednostki anhydroglukopiranozowe.

Najprostszą i zarazem najstarszą metodą pozwalającą na przeprowadzenie hydrolizy celulozy jest hydroliza kwasowa. Szybkość reakcji determinowana jest w głównej mierze przez stężenie zastosowanego kwasu i temperaturę prowadzenia procesu. Nieregularne obszary amorficzne wykazują większą podatność na działanie kwasów, w wyniku czego

ulegają one rozpadowi, w przeciwieństwie do obszarów krystalicznych, które pozostają niezmienione. Aby materiał celulozowy mógł być wykorzystywany w dalszych etapach procesów technologicznych konieczne jest przeprowadzenie tzw. kontrolowanej hydrolizy kwasowej. Istotą kontrolowanej hydrolizy kwasowej jest zatrzymanie procesu na etapie uzyskania skróconych łańcuchów polimerowych, a nie całkowita degradacja celulozy do cukrów prostych. Zazwyczaj stosowane warunki zakładają wykorzystanie 60-65 % wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI). Reakcja powinna być przeprowadzona w temperaturze 45-75 °C i trwać 40-75 min. Otrzymana w ten sposób krystaliczna celuloza wykazuje obniżoną stabilność termiczną, co spowodowane jest zastosowaniem kwasu siarkowego(VI) i tworzeniem się na powierzchni łańcuchów celulozowych grup sulfonowych [47].

Hydroliza cieciami jonowymi jest kolejną metodą pozwalającą na przeprowadzenie procesu skracania łańcuchów celulozy. Proces polega na rozpuszczeniu surowej celulozy w chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowym lub innej hydrofilowej cieczy jonowej i regeneracji z roztworu [48]. Jest to etap poprzedzający obróbkę mechaniczną w procesie otrzymywania celulozy mikrofibrylarniej (MFC). Ponadto hydroliza cieciami jonowymi znalazła zastosowanie także przy produkcji (karboksymetylo)celulozy. Na rysunku 11 przedstawiono kationy i aniony cieczy jonowych najczęściej wykorzystywanych do obróbki celulozy [49, 50].



Rysunek 11. Kationy i aniony cieczy jonowych stosowanych do rozpuszczania celulozy

Podobnie jak hydroliza kwasowa, hydroliza z wykorzystaniem cieczy jonowych może być stosowana w reakcjach kontrolowanego skracania łańcuchów celulozowych.

Hydroliza enzymatyczna celulozy stanowi alternatywę dla metod wcześniej wymienionych ze względu na niższe koszty i eliminację tworzenia się niepożądanych grup siarczanowych na powierzchni celulozy. W procesach enzymatycznej hydrolizy celulozy wykorzystywane są enzymy celuloityczne m.in. β -1,4-glukanazy (EG), odpowiedzialne za hydrolizowanie wiązań β -1,4-glikozydowych, egzoglukanazy (CBH) powodujące uwalnianie cząsteczek celobiozy z końców łańcuchów oraz β -glukozydazy hydrolizujące celobiozę do glukozy [47, 51]. W dużym uproszczeniu proces hydrolizy celulozy można opisać w kilku etapach. W pierwszej kolejności enzym przyłącza się do celulozy i oddziela pojedynczy łańcuch celulozy od pozostałych. Następuje przemieszczanie oderwanego łańcucha do centrum aktywnego enzymu, gdzie dochodzi do hydrolizy wiązań glikozydowych. Po zakończeniu procesu enzym desorbuje z powierzchni celulozy [52]. Niewątpliwymi zaletami otrzymywania enzymatycznej hydrolizy celulozy jest duża wydajność procesu, selektywność oraz znacznie łagodniejsze warunki prowadzenia procesu w porównaniu do metod hydrolizy kwasowej i hydrolizy cieczami jonowymi. Jednakże ze względu na wysokie koszty izolacji enzymów i długi czas reakcji nie jest to metoda wykorzystywana na szeroką skalę [53].

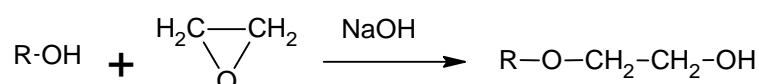
2.4. Hydroksyalkilowanie celulozy

Reakcje hydroksyalkilowania celulozy polegają na zastąpieniu grupą hydroksyalkilową reaktywnego atomu wodoru tworzącego wiązanie spolaryzowane z atomem tlenu. Do czynników hydroksyalkilujących zaliczamy formaldehyd, glicydol, oksirany (najczęściej stosowane tlenki etylenu i propylenu) oraz węglany alkilenowe. W zdecydowanej większości przypadków otrzymywania hydroksyalkilowych pochodnych czynnik hydroksyalkilujący używany jest w nadmiarze.

Informacje na temat możliwości hydroksyalkilowania celulozy za pomocą formaldehydu pojawiły się w 1972 r. Nabar i Shenai przeprowadzili szereg doświadczeń mających na celu zbadanie zakresu i szybkości reakcji pomiędzy celulozą i formaldehydem w obecności kwasu siarkowego(VI). Wyniki pokazują, że w zakresie stężeń 5- 45 % kwasu siarkowego(VI) reakcja zachodzi bardzo szybko z dużym stopniem podstawienia, który przy zastosowaniu 45 % H_2SO_4 po 3 minutach reakcji wynosi około 30 g/kg celulozy [54].

Pierwsze próby modyfikacji celulozy za pomocą oksiranów przeprowadzono na początku lat czterdziestych XX wieku. W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymano etery celulozowe wykazujące dobrą rozpuszczalność w wodzie i w alkaliach. Znalazły one zastosowanie jako środki wykończeniowe tekstyliów. Zbadano również możliwość modyfikacji tlenkiem etylenu celulozy występującej w postaci tkaniny. Celem było uzyskanie nowych wykończeń zachowując jednocześnie nienaruszony włóknisty charakter tkaniny.

Reakcje można prowadzić w dwóch wariantach. W pierwszym wykorzystuje się wodorotlenek sodu o dużym stężeniu oraz około 40 % roztwór tlenku etylenu. Druga opcja zakłada zastosowanie mniejszych stężeń reagentów, tj. 11 % NaOH_{aq} oraz 10 % roztwór oksiranu. Badania potwierdziły większą skuteczność i szybkość reakcji w metodzie pierwszej, wykorzystującej większe stężenia reagentów. Tlenek etylenu zastosowano w stanie gazowym lub rozpuszczano go w tetrachlorku węgla. Reakcję prowadzono przez 18 godzin w temperaturze 20 °C. Alkaliceluloza powstała w reakcji celulozy z wodorotlenkiem sodu zawiera w swojej strukturze aktywne grupy wodorotlenkowe, które w kolejnym etapie reagują z tlenkiem etylenu (rys. 12):



R- reszta celulozowa

Rysunek 12. Schemat reakcji alkalicelulozy z tlenkiem etylenu

Ostatnią operacją procesu była neutralizacja odczynu zasadowego przy wykorzystaniu kwasów. Otrzymany produkt charakteryzował się zwiększonym powinowactwem do barwników kadziowych, anilinowych i siarkowych. Istnieje możliwość zastąpienia tlenku etylenu i wykorzystania jako środka hydroksyalkilującego tlenku propylenu, jednak w praktyce nie stosuje się takiego procesu ze względów ekonomicznych. Z uwagi na mniejszą reaktywność tlenku propylenu reakcja wykorzystująca ten substrat przebiega wolniej [55]. Tlenek propylenu poddany reakcji z alkaliczną celulozą pod ciśnieniem atmosferycznym jak i w próżni, w fazach ciec-ciało stałe i gaz-ciało stałe, dawał produkty o jednolitej strukturze i powtarzalnych właściwościach [56].

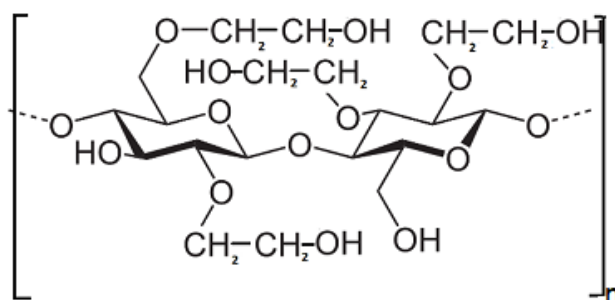
Procesy nie wymagające zastosowania ługu sodowego prowadzono z wykorzystaniem cieczy jonowych. Reakcje tego typu zachodzą w fazie homogenicznej. Zauważono, że produkty zawierały znacznie mniejszą liczbę łańcuchów bocznych. Produktem reakcji była (hydroksyalkilo)celuloza o stopniu podstawienia 2,79, rozpuszczalna w wodzie. Z uwagi na dużą lepkość układów reakcyjnych stosowano rozcieńczalniki organiczne, np. sulfotlenek dimetylu. Dodatek rozcieńczalnika i zmniejszenie lepkości układu powodowało zwiększenie efektywności zachodzenia reakcji. Przykładem cieczy jonowej o dobrych właściwościach katalitycznych jest octan 1-etylo-3-metyloimidazolu. Jego właściwości katalityczne wynikają z obecności jonu octanowego, który przyspiesza reakcję hydroksyalkilowania, w przeciwieństwie do jonów mrówczanowych pochodzących z mrówczanu 1-butylo-3-metyloimidazolu, którego zastosowanie nie przyniosło pożądanych efektów [57].

Innym kierunkiem badań jest wykorzystanie do reakcji z tlenkiem etylenu siarczanu celulozy. W wyniku zastosowania nadmiaru wspomnianego tlenku powstają etery celulozy z łańcuchami szczepionego poli(tlenku etylenu). Proces pozwala na otrzymanie oksyetylowanych pochodnych celulozy, mających w swojej strukturze około 3-10 łańcuchów poli(glikolu etylenowego) przypadających na jeden mer. Produkty trzymane w ten sposób wykazują zwiększone zdolności antykoagulacyjne i służą do produkcji regulatorów lepkości [58].

Q. Zhou wraz ze swoim zespołem podjął próby przeprowadzenia reakcji celulozy z tlenkiem etylenu w celu otrzymania O-(2-hydroksyetylo)celulozy. W swoich badaniach jako rozpuszczalnik wykorzystał wodny roztwór mocznika i wodorotlenku sodu w stężeniu odpowiednio 4 i 6 % masowych. Proces prowadził w układzie homogenicznym. Zmiana układu z heterogenicznego na homogeniczny nie spowodowała istotnych zmian, bowiem wykazano, że reaktywność względna grup hydroksylowych w anhydroglukozie oraz powstających, nowych grup hydroksylowych i rozpuszczalność (hydroksypropylo)celulozy nie wykazują różnic. Dodatkowo uzyskana wydajność procesu na poziomie 20-30 % była znacznie mniejsza niż przy zastosowaniu układu heterogenicznego (40-75 %). Tak duże obniżenie wydajności spowodowane jest reakcją uboczną, czyli tworzeniem się poliglikoli przy zbyt dużym stężeniu alkaliów. Obie reakcje prowadziły do uzyskania celulozy, w której grupy hydroksylowe wykazywały prawie jednakową reaktywność; dzięki temu stwierdzono, że zbędny jest proces całkowitego rozpuszczania celulozy [59].

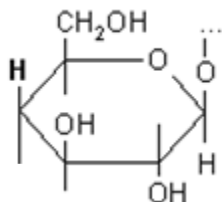
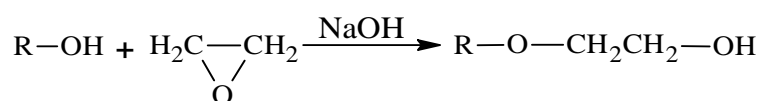
Obecnie hydroksyalkilowanie celulozy tlenkiem etylenu i tlenkiem propylenu daje hydroksyalkilowe pochodne celulozy o największym znaczeniu praktycznym.

(Hydroksyetylo)celulozę (HEC, rys. 13) otrzymuje się w wyniku eteryfikacji celulozy. Podczas reakcji następuje przyłączenie tlenku etylenu do grup hydroksylowych polisacharydu. Do przeprowadzenia tej reakcji niezbędne jest uprzednie przeprowadzenie celulozy w formę zalkalizowaną, poprzez działanie na zaktywowany amoniakiem policukier,



Rysunek 13. Poglądowy wzór oksyetylowanej celulozy

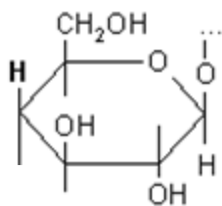
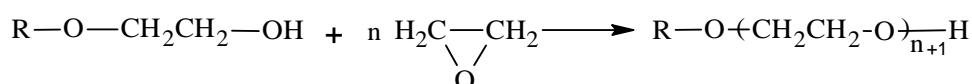
wodnym roztworem wodorotlenku sodu, co prowadzi do jego pęcznienia. Następnie przeprowadza się odgazowanie otrzymanego roztworu oraz wprowadza butanol i oksiran (pod poduszką azotu). Reakcję przedstawiono na rys. 14, gdzie R oznacza resztę meru celulozy:



gdzie: R=

Rysunek 14. Reakcja otrzymywania HEC z zalkalizowanej celulozy i tlenku etylenu

Część półproduktu ulega dalszemu hydroksyetylowaniu, czego produktem są łańcuchy oligooksyetylenowe. Reakcję tę obrazuje rysunek 15:



gdzie: R=

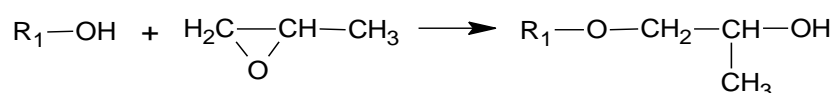
Rysunek 15. Reakcja hydroksyetylowania HEC

Wadą omówionej metody otrzymywania HEC są trudności techniczne związane z koniecznością późniejszego jej oczyszczenia i zobojętnienia odczynu zasadowego kwasem octowym. Kończącym etapem procesu jest suszenie. Otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie [22, 38].

HEC występuje w postaci włóknistej substancji o barwie białej, w dwóch odmianach, otrzymywanych w dwóch różnych procesach, których produkty różnią się od siebie stopniem podstawienia. Stopień podstawienia HEC wpływa na jej rozpuszczalność. Odmiana charakteryzująca się mniejszym stopniem podstawienia (0,2) rozpuszcza się w ługach, a druga, której stopień podstawienia wynosi 1,4-1,5, w wodzie [38]. HEC jest stosowana głównie jako środek żelujący i zagęszczający. Jest stosunkowo odporna na działanie pleśni, bakterii oraz grzybów. Podobnie jak pozostałe etery błonnika, jest hydrokoloideem stosowanym powszechnie w kosmetyce. Wykorzystywana jest jako składnik środków

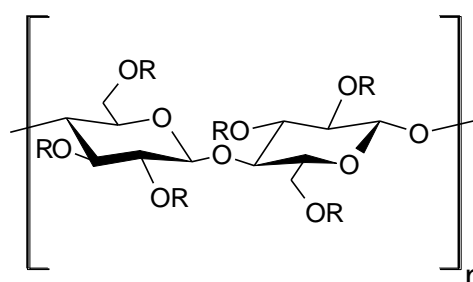
czyszczących i innych produktów gospodarstwa domowego. W przemyśle farmaceutycznym HEC znalazła zastosowanie przy produkcji kapsułek. Kapsułki formowane w procesie hydrofilizacji z udziałem HEC wykazują lepszą rozpuszczalność w płynach żołądkowo-jelitowych. Dzięki zdolności wiązania wody HEC może być stosowana w różnych preparatach jako środek zatrzymujący wilgoć [60]. Pochodna ta używana jest także w galwanotechnice jako koloid ochronny podczas emulsyjnej polimeryzacji octanu winylu, jako zagęstnik w farbách emulsyjnych oraz w przemyśle naftowym i gazowniczym jako dodatek do płuczki wiertniczej. Innymi przeznaczeniami HEC są stabilizatory polimeryzacji i stosowane przy elektrolitycznym wytwarzaniu powłok, zagęstniki m.in. farb lateksowych [22].

W wyniku przyłączenia tlenu propylenu do grup alkoholowych alkaliceleulozy otrzymuje się (hydroksypropylo)celulozę (HPC, rys. 16).



gdzie: R_1 = reszta celulozowa

Rysunek 16. Reakcja otrzymywania HPC z zalkalizowanej celulozy i tlenu propylenu



Rysunek 17. Poglądowy wzór meru oksypropylowanej celulozy

Ze względu na występowanie w łańcuchach bocznych HPC (rys. 17) rozgałęzionej grupy metylowej wykazuje ona gorszą rozpuszczalność w wodzie. Ogrzewanie powoduje odkształcenia plastyczne, a podczas chłodzenia HPC twardnieje [38]. W porównaniu z reakcją otrzymywania HEC, proces otrzymywania HPC jest dużo łatwiejszy w kontroli i eliminacji produktów ubocznych ze względu na wykorzystywany w tym celu mniej reaktywny tlenek propylenu. Dodatkowo, problem reakcji następczych jest ograniczony ze względu na mniejszą zdolność reakcji drugorzędowych grup hydroksylowych z tym oksiranem. Na podstawie badań stwierdzono, że najskuteczniejszymi metodami otrzymania jednorodnego produktu są reakcje substratów w fazie gaz-ciało stałe i ciecz-ciało stałe pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod próżnią. Syntezowanie HPC tymi sposobami jest jednak mniej ekonomiczne niż

HEC. Spowodowane jest to zmniejszoną stabilnością wymiarową tego hydroksyeteru, co skutkuje brakiem atrakcyjności zastosowania go w przemyśle opakowaniowym [56].

Aby otrzymać HPC o dobrych właściwościach, dużej czystości oraz w znacznym stopniu kontrolować przebieg reakcji ubocznych należy zastosować niewielkie stężenie wodorotlenku sodu (0,2-0,4 M NaOH na mer anhydroglukozy). Chcąc otrzymać alkalicelulozę należy zastosować znacznie większe stężenie wodorotlenku. Zasada sodowa pełni w procesie kilka funkcji: alkalizuje celulozę, ale także jest katalizatorem eteryfikacji. Małe stężenie wodorotlenku powoduje jedynie częściowe przekształcenie celulozy w alkaliczną pochodną, co w konsekwencji powoduje częściowe jej hydroksypropylowanie. Powstały w reakcji ubocznej glikol propylenowy sprzyja uwolnieniu oraz przeniesieniu wodorotlenku sodu do fazy nieprzereagowanej celulozy. Procesy te są powtarzane do momentu uzyskania jednolitej HPC [61].

HPC charakteryzuje się lepszą rozpuszczalnością w polarnych rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu do pozostałych eterów celulozy. W przeciwieństwie do metylocelulozy, (karboksymetylo)celulozy oraz hydroksypropylo(metylo)celulozy nie rozpuszcza się w roztworach elektrolitów, np. w 10 % roztworze chlorku sodu. HPC nie żeluje pod wpływem ogrzewania, wytrąca się z roztworu wodnego powyżej 45 °C [34]. Omawiany eter celulozowy rozpuszczony w wodzie poniżej 38 °C tworzy przejrzysty koloid. W benzenie, ksylenie oraz toluenie nie rozpuszcza się, ale np. z metanolem, etanolem, chloroformem, octanem metylu lub DMF tworzy mieszaniny jednofazowe [62].

Do zastosowań przemysłowych HPC produkowana jest w reakcjach wieloetapowych. Pierwszym etapem jest poddanie sproszkowanej, aktywowanej amoniakiem celulozy działaniu wodorotlenku sodu. Kolejno wykorzystuje się reakcje z tlenkiem propylenu w środowisku hydrofilowego propan-2-olu lub 2-metylopropan-2-olu. Następne etapy obejmują: neutralizację kwasami, oczyszczanie przez ekstrakcję, suszenie i ostatecznie mielenie końcowego produktu. W ten sposób otrzymuje się HPC charakteryzującą się małym stopniem podstawienia.

HPC jest rozpuszczalnym, termoplastycznym polimerem dzięki czemu może być poddawana formowaniu wtryskowemu i wytłaczającemu w temperaturze 100 °C [45]. Wykazuje zdolność tworzenia hydro- i oleożeli odpowiednio z wodą i olejami ciekłymi. Dzięki temu znalazła zastosowanie w przemyśle spożywczym przy produkcji marynat jogurtów oraz ciast. W składzie produktów spożywczych wymieniana jest jako dodatek o symbolu E 463 [63]. Wodny roztwór HPC może być wykorzystany jako środek impregnujący papier [62]. W okulistyce stosuje się ją jako związek nawilżający spojówkę,

regulujący ilość i poprawiający skład filmu łzowego [64]. HPC o dużej czystości i małej lepkości używana jest do produkcji otoczek powlekających tabletki [65]. Istotne znaczenie ma występowanie grupy hydroksylowej, w każdej z podstawionych grup hydroksypropylowych, co pozwala na przeprowadzenie dalszych reakcji.

Reakcje hydroksyalkilowania celulozy można prowadzić także za pomocą glicydotu (GL) – związku zawierającego w swojej cząsteczce grupę hydroksylowa i epoksydową. Istotną zaletą glicydotu jest jego duża reaktywność. Glicydol znalazł zastosowanie do produkcji (2,3-dihydroksypropylo)celulozy (DHPC). Rozpuszczalnikiem, w jakim prowadzono reakcję celulozy z glicydołem był aceton z dodatkiem 15 % roztworu wodorotlenku sodu. Inną metodą otrzymywania DHPC było zastosowanie dioksanu jako rozpuszczalnika reakcji alkalicznej celulozy z 3-chloropropano-1,2-diolem. Badania wykazały, iż DHPC otrzymana w wyniku reakcji z GL wykazuje lepszą rozpuszczalność, zsyntezowana zaś z GL i waty większą lepkość. Stopień podstawienia meru, wykazany techniką ^{13}C -NMR, wynosi co najmniej 2 [66].

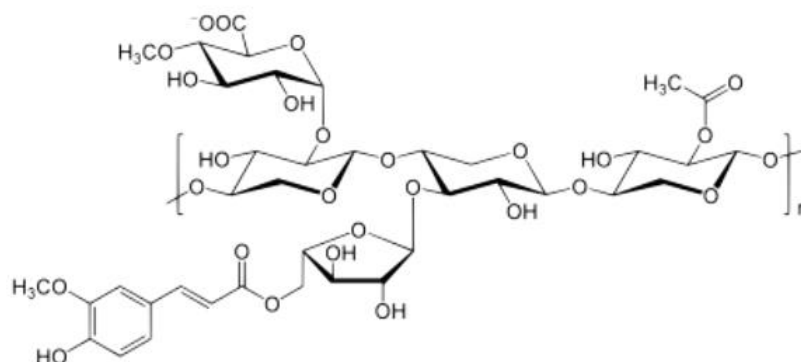
Glicydol wykorzystywano również w badaniach mających na celu modyfikację włókien bawełnianych. Materiał, jaki stosowano w badaniach, stanowiła bawełna poddana wcześniejszemu działaniu wodorotlenku sodu. Rolę rozpuszczalnika, podobnie jak w reakcji z tlenkiem etylenu pełnił aceton [55]. Reakcja prowadzona była przez 6 godzin w temperaturze 50 °C. Glicydol ulegał reakcjom ubocznym, w wyniku których dochodziło do tworzenia się łańcuchów bocznych poli(glicydotu). Jako produkt otrzymano przezroczysty materiał o dobrej sztywności. Stopień podstawienia uzyskany w tej reakcji może wynosić maksymalnie 3, a średni stopień polimeryzacji jest mniejszy i przyjmuje wartość poniżej lub równą 2. Wadą przeprowadzonego procesu jest wytworzenie dużej ilości produktów ubocznych rozpuszczalnych w dioksanie [65].

W literaturze można znaleźć informacje na temat wykorzystania mocznika i roztworu wodorotlenku sodu jako rozpuszczalnika reakcji celulozy i glicydotu. Badania miały na celu określenie wpływu temperatury oraz nadmiaru molowego glicydotu na mer celulozy na stopień jej eteryfikacji. Otrzymaną w ten sposób DHPC poddawano działaniu aldehydu masłowego, w środowisku kwasu p-toluenosulfonowego, będącego katalizatorem reakcji. Celem tych badań było uzyskanie pochodnych acetalowych celulozy i analiza właściwości produktów oraz wskazanie kierunków ich zastosowania [67, 68].

Kolejną grupę czynników hydroksyalkilujących stanowią węglany alkilenowe. To cykliczne estry powstałe w reakcjach wicynalnych dioli z ditlenkiem węgla. Mają zdolność do wchodzenia w reakcje ze związkami zawierającymi aktywny atom wodoru [69]. Badania

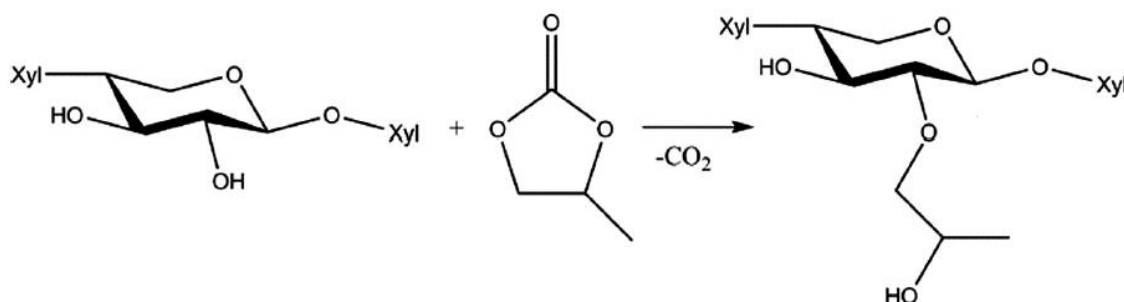
dotyczące celulozy i węglanów alkilenowych nie opisywały jednakże jej hydroksyalkilowania. Yamada wraz ze swoim zespołem przeprowadził szereg doświadczeń [70] dotyczących rozkładu i degradacji celulozy zachodzących w katalizowanym procesie solwolizy biomasy z wykorzystaniem węglanu etylenu (WE) i poli(glikolu etylenowego). Solwolizę materiału przeprowadzono w temperaturze 140 °C. W wyniku eksperymentu po 20 minutach poli(β -1,4-D-glukopiranoza) przekształciła się w produkt rozpuszczalny w dioksanie. Podobnie jak w klasycznym układzie upłynniania drewna rolę katalizatora pełnił kwas siarkowy(VI). W celu dokonania pomiarów zawartości lewulinianów i glukozydów po procesie solwolizy produkt reakcji rozdzielono na frakcje i poddano hydrolizie, aby odseparować glukozę i kwas lewulinowy. Późniejsze badania z lat dziewięćdziesiątych XX wieku dostarczyły szeregu informacji na temat wpływu cyklicznych węglanów na szybkość degradacji celulozy [70]. Okazało się, że cykliczne węglany takie jak węglan etylenu lub węglan propylenu powodują szybszą degradację celulozy w porównaniu do węglanów liniowych. Wykorzystanie WE w znaczący sposób przyspiesza rozkład celulozy powodując aż 27-krotny wzrost szybkości reakcji. Zazwyczaj w procesie solwolizy w pierwszej kolejności dochodzi do rozkładu ligniny, celuloza zaś znacznie wolniej ulega reakcji. Przy zastosowaniu WE doświadczenie przyniosło odmienny rezultat - szybszą degradację poli(β -1,4-D-glukopiranozy). Stwierdzono, że węglan etylenu może znaleźć zastosowanie jako efektywny czynnik w procesie degradacji celulozy. Zastosowanie mieszaniny glikolu etylenowego i WE w stosunku 20 : 80 % masowych pozwoliło na przeprowadzenie procesu solwolizy, w którym upłynnianie drewna nastąpiło szybko i możliwe było uzyskanie materiału całkowicie rozpuszczalnego. Zastosowanie wymienionych reagentów pozwala na przeprowadzenie procesu z większą szybkością w porównaniu do reakcji z wykorzystaniem układu poli(glikolu etylenowego) z glicerolem, jednak ilość wytworzonego kwasu lewulinowego i glukozy jest mniejsza. Przyczyną tego jest prawdopodobnie wytwarzanie większej ilości nierozpuszczalnej w wodzie frakcji. Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań ustalono, iż szybka solwoliza celulozy jest kluczowym aspektem recyklingu biomasy [70].

Wellish badał oddziaływanie celulozy z substancjami małocząsteczkowymi (takimi jak woda, glikole, aminy lub poliole) wykazującymi zdolność do tworzenia z celulozą wiązań wodorowych tym samym utrudniając wzajemne oddziaływanie łańcuchów celulozowych. W przemyśle związki te wykorzystywane są jako dodatki zmiękczejące celofan [71]. Bezpośredniego hydroksyalkilowania celulozy za pomocą węglanów alkilenowych nie



Rysunek 18. Ksyłan

opisano w literaturze, jednak można znaleźć informacje dotyczące takich reakcji z wykorzystaniem ksyłanu. Ksyłan (rys. 18), podobnie do celulozy, należy do polisacharydów, zawierających w swojej strukturze reszty β -D-ksylopiranozy połączone wiązaniami glikozydowymi między atomami węgla C_1 i C_4 . Reakcje ksyłanu z węglanem propylenu (rys. 19) dały pozytywny rezultat w postaci dobrze rozpuszczalnych eterów stosowanych do pakowania i powlekania [72].



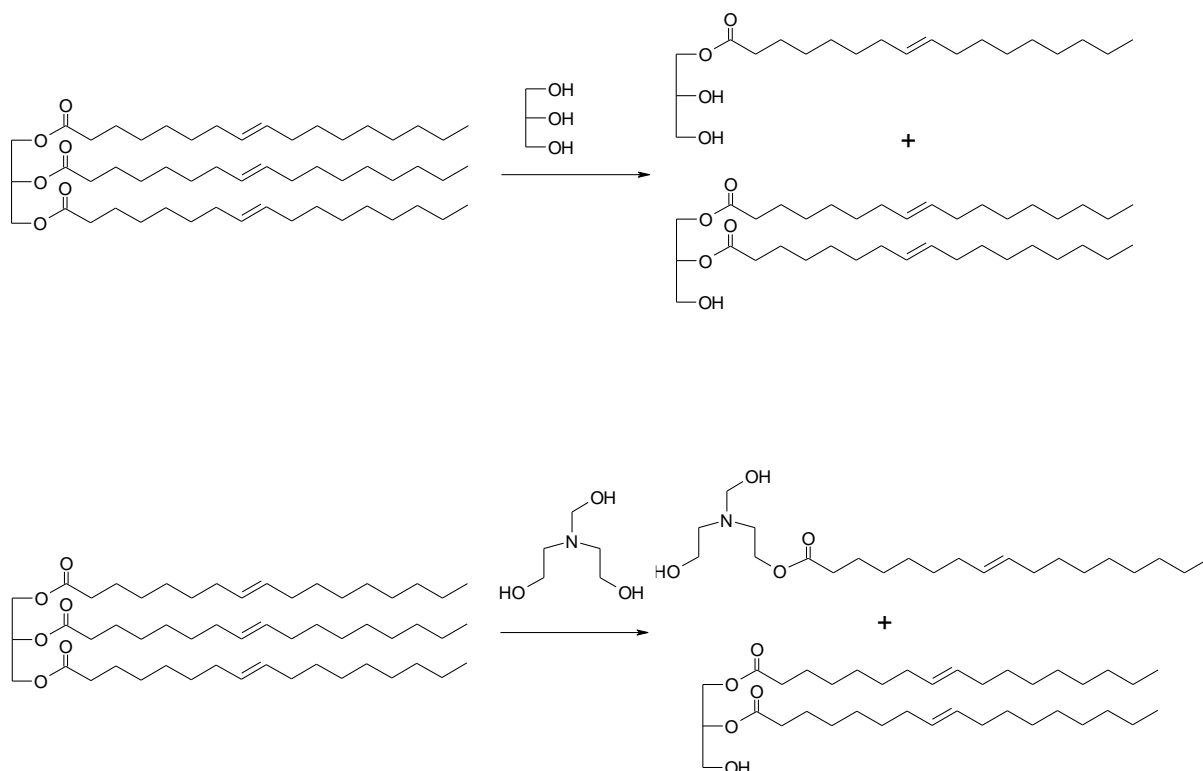
Rysunek 19. Hydroksyalkilowanie ksyłanu węglanem propylenu

2.5. Poliole i poliuretany otrzymywane na bazie surowców naturalnych

W obecnych czasach bazą surowcową do produkcji poliuretanów (PUR) w zdecydowanej większości jest przemysł petrochemiczny. Z powodu postępującego wyczerpywania zasobów nieodnawialnych poszukiwane są alternatywne, proekologiczne metody uzyskiwania zamienników substratów ropopochodnych. Stąd coraz większe zainteresowanie biopolimerami i możliwością włączenia ich w różnorodne syntezы chemiczne. Biopolioli otrzymane z naturalnych, odnawialnych źródeł oprócz powszechnej dostępności cechują się zdolnością biodegradacji, a ich niewielki koszt przemawia na korzyść ekonomiki procesu. Wytwarzanie polioli na bazie surowców odnawialnych może przyczynić się do redukcji emisji gazów szklarniowych oraz zużycia ropy naftowej [73].

Jednym z najpowszechniejszych surowców wykorzystywanych do produkcji polioli są oleje roślinne. W czasie odpowiedniej obróbki polegającej na tłoczeniu, prasowaniu i filtracji

pozyskuje się je z nasion roślin oleistych [74]. Surowcami w tym procesie są głównie: rzepak, słonecznik, palmy, orzechy kokosowe i soja [75]. Ze względu na brak grup funkcyjnych zdolnych do reakcji z izocyjanianami oleje należy poddać odpowiedniemu przetworzeniu. W tym celu przeprowadza się reakcje transestryfikacji trójglicerydów kwasów tłuszczowych glicerolem lub trietanolaminą. Reakcje mają na celu wprowadzenie do łańcucha grup hydroksylowych zdolnych do reakcji z grupami izocyjanianowymi [76, 77]. W wyniku reakcji otrzymuje się mieszaniny mono- i diestrów odpowiednio glicerolu lub etanoloaminy (rys. 20).

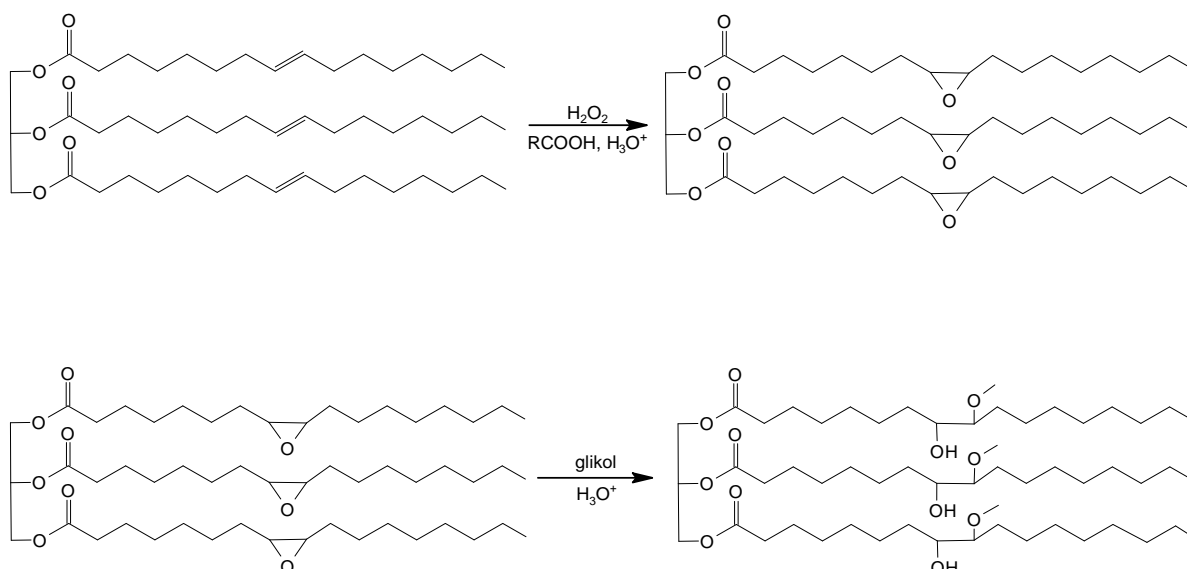


Rysunek 20. Reakcje otrzymywania mono- i diestrów glicerolu i etanoloaminy

Inną metodą mającą na celu wprowadzenie do łańcucha kwasu tłuszczowego grup hydroksylowych jest epoksydacja wiązań podwójnych za pomocą nadkwasów organicznych (nadmrowkowego lub nadoctowego). Otwarcia powstałych pierścieni oksiranowych dokonuje się przy użyciu wody, alkoholi, glikoli lub amin alifatycznych (rys. 21). Możliwość późniejszego zastosowania tak powstałych biopolioli zależy od liczby i rodzaju powstałych grup hydroksylowych, na co z kolei wpływ ma liczba wiązań nienasyconych występujących w łańcuchach kwasów tłuszczowych i odpowiedni czynnik otwierający pierścień epoksydowy [11, 78].

Przykłady biopolioli otrzymywanych metodą epoksydacji wiązań podwójnych występujących w łańcuchach oleju rzepakowego przedstawiono w pracy [79]. Otwarcia

pierścieni epoksydowych dokonano przy użyciu propan-2-olu i glikolu dietylenowego. Uzyskane poliiole wykorzystano do modyfikacji mieszaniny spienianej podczas otrzymywania elastycznych pianek poliuretanowych. Dodatek biopoliolu miał korzystny wpływ na właściwości użytkowe m.in. na współczynnik komfortu.

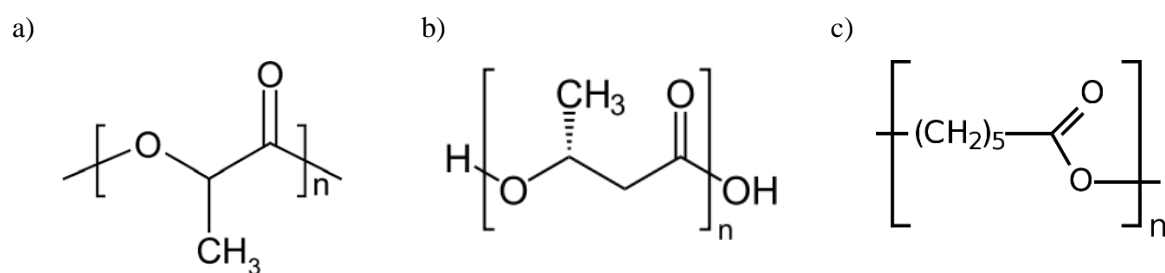


Rysunek 21. Reakcje epoksydacji wiązań podwójnych trójglicerydów za pomocą nadkwasów organicznych

Do metod, których celem jest utlenienie wiązania podwójnego nienasyconych kwasów tłuszczowych zaliczamy fotochemiczną oksydację [78, 80] i ozonolizę [81]. W uproszczeniu proces ten polega na działaniu tlenem w stanie singletowym (wzbudzonym przez działanie światła UV) na nienasycony kwas tłuszczowy w wyniku czego powstaje hydronadtlenek allilowy. Nietrwałe ugrupowanie hydronadtlenkowe redukuje się do trwałej grupy hydroksylowej [78, 80]. Podczas ozonolizy cząsteczka ozonu przyłącza się do wiązania podwójnego w łańcuchu reszty kwasu tłuszczowego. W wyniku przegrupowania tworzy się ugrupowanie, które w łatwy sposób przekształca się do aldehydów, ketonów lub kwasów tłuszczowych, przy czym dochodzi do skrócenia łańcucha. Powstały związek karbonylowy redukuje się w celu otrzymania produktu mającego na końcu łańcucha grupę hydroksylową [78].

Istotne znaczenie z punktu widzenia przemysłowego produkcji polioli ma metoda wykorzystująca hydroformylowanie za pomocą gazu syntezowego. W pierwszym etapie procesu oleje roślinne poddaje się działaniu gazu syntezowego z wykorzystaniem katalizatora metaloorganicznego np. rodowego. Drugi etap polega na katalitycznej redukcji powstałych grup aldehydowych za pomocą wodoru w obecności niklu Raneya [78, 82].

Polimery biodegradowalne takie jak poli(kwas mlekowy) (PLA), poli(kwas 3-hydroksybutanowy) (PHB), oraz polikaprolakton (PCL) (rys. 22) stanowią popularną grupę związków wykorzystywanych do produkcji polioli. Polilaktyd jako polimer całkowicie biodegradowalny jest bardzo dobrą alternatywą dla produktów wytwarzanych z surowców petrochemicznych [83], jednak nie może zostać bezpośrednio wykorzystany jako surowiec polioliowy. W pierwszej kolejności należy wprowadzić do struktury łańcucha co najmniej jeszcze jedną grupę hydroksylową. Można tego dokonać poprzez zastosowanie reakcji poli(kwasu mlekowego) z glikolem etylenowym. W wyniku reakcji otrzymuje się diolową pochodną poli(kwasu mlekowego) [84].

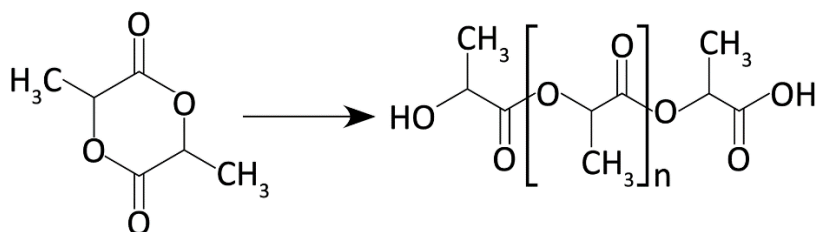


Rysunek 22. Wzór poli(kwasu mlekowego) (a), poli(kwasu 3-hydroksybutanowego) (b), polikaprolaktonu (c)

Poli(kwas 3-hydroksybutanowy) (PHB) jest polimerem naturalnym, który tak samo jak polikaprolakton zawiera jedną grupę hydroksylową, dlatego nie jest klasyfikowany jako produkt polioliowy. Najpopularniejszą metodą wprowadzenia drugiej grupy –OH do łańcucha PHB jest wykorzystanie 2-jodo- lub 2-bromopochodnej alkoholu etylowego. Reakcja przebiega w środowisku tetrahydrofuranu z wytworzeniem polimeru zawierającego grupy hydroksylowe po przeciwnych końcach łańcucha [85, 86].

Polikaprolakton (PCL) w przeciwieństwie do wcześniej opisanych polimerów naturalnych jest polimerem syntetycznym jednak ulegającym biodegradacji. Na skalę przemysłową produkowany jest z ϵ -kaprolaktonu w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (rys. 23). W tym procesie wykorzystywane są katalizatory metaloorganiczne. Ciekawym medycznym zastosowaniem poli(ϵ -kaprolaktonu) są powłoki kapsułek leków z kontrolowanym, stopniowym uwalnianiem leku w organizmie, bioresorbowalne nici chirurgiczne, oraz składnik żywic do wypełniania kanałów zębowych [87]. Tak jak poprzednio opisane biopolimery, poli(ϵ -kaprolakton) musi mieć zwiększoną funkcjonalność, aby mógł być stosowany jako surowiec polioliowy. W tym celu stosuje się reakcję estryfikacji wykorzystując dwie makrocząsteczki poli(ϵ -kaprolaktonu) oraz glikol np. dietylenowy. W wyniku reakcji otrzymuje się polimeryczny diol [88, 89].

Polimery biodegradowalne mają duże szanse, aby stać się surowcami powszechnie stosowanymi w produkcji elastomerów poliuretanowych. Tworzywa wyprodukowane przy wykorzystaniu biopoliolu otrzymanego z poli(kwasu mlekowego) wykazują lepsze właściwości mechaniczne i większą stabilność termiczną, przy jednoczesnej zwiększonej podatności materiału na biodegradację [90].



Rysunek 23. Reakcja otwarcia pierścienia ϵ -kaprolaktonu

Kopolimery kwasu mlekowego i glikolu etylenowego z dodatkiem różnych ilości diizocyjanianu z powodzeniem ulegają mineralizacji (>80 %) w ciągu 90 dni kompostowania [91]. Poliuretany zawierające w swojej strukturze bloki PHB wykazują bardzo dużą podatność na biodegradację (utrata masy do 52 % po upływie 30 dni). Ponadto mają dobre właściwości mechaniczne, zdolności przetwórcze i dużą biokompatybilność, dzięki czemu mogą stanowić grupę biodegradowalnych elastomerów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie, np. w układach sercowo-naczyniowych [92]. W pracy [88] wykorzystano diol poli(ϵ -kaprolaktonu) do syntezy elastomerów poliuretanowych, które charakteryzowały się dobrymi właściwościami termicznymi i mechanicznymi oraz wykazywały zdolność do biodegradacji.

W oparciu o zasady zrównoważonego rozwoju mówiące o ograniczeniu korzystania z surowców nieodnawialnych coraz popularniejsze staje się wykorzystywanie biopolioli do produkcji pianek poliuretanowych. Przykładem ograniczania wykorzystania polioli petrochemicznych może być praca [76], w której do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych zastosowano mieszaninę polioli petrochemicznego oraz biopoliolu sojowego i rycynowego. Biopoliol sojowy otrzymano w reakcji utleniania wiązania podwójnego oleju za pomocą kwasu nadmanganowego oraz transestryfikacji alkoholem wielofunkcyjnym w celu zwiększenia funkcyjności. Z uwagi na występowanie w łańcuchach oleju rycynowego grup hydroksylowych poddano go jedynie reakcji transestryfikacji. W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano sztywne pianki poliuretanowe o gęstości pozornej 50 kg/m³ i wytrzymałości na ściskanie około 200 kPa, co stanowi wyniki lepsze niż uzyskiwane na piankach będących odpowiednikami otrzymanymi na bazie surowców petrochemicznych.

Do produkcji pianek poliuretanowych w coraz większej skali stosuje się olej rzepakowy. Metoda zaproponowana przez Pielichowskiego i współpracowników polega na epoksydacji wiązań podwójnych kwasów tłuszczowych, a następnie otwarciu pierścieni oksiranowych za pomocą glikolu [93, 94]. Wykazano, że wprowadzenie do układu do 30 % mas. polioliu z oleju rzepakowego nie powoduje pogorszenia właściwości mechanicznych przy jednoczesnym korzystnym wpływie na zmiany właściwości termoizolacyjnych [95-97]. Olej rzepakowy może posłużyć do syntezy nie tylko polioli do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych, ale także do syntezy substratów, z których otrzymuje się elastyczne pianki poliuretanowe. Zastosowanie 20 % mas. dodatku takiego polioliu ma pozytywny wpływ na współczynnik komfortu [79, 97].

Innym polimerem naturalnym będącym dobrym surowcem do otrzymywania biopolioli jest skrobia, którą poddaje się reakcji oksyalkilenowania za pomocą tlenku propylenu lub tlenku etylenu. Proces może być prowadzony w zróżnicowanych warunkach, np. w środowisku wodnym w temperaturze 30-90 °C przy użyciu wodorotlenku sodu jako katalizatora [98] w zawiesinie [99 - 101] lub w środowisku DMSO [102]. W literaturze opisany jest proces modyfikacji skrobi za pomocą długołańcuchowych tlenków alkilenowych (6-18 atomów C) w środowisku zasadowym. W wyniku reakcji otrzymuje się hydrofobowe eterowe pochodne skrobi, których rozpuszczalność i absorpcja wody zmniejszają się wraz ze wzrostem długości łańcucha i liczbą podstawników hydroksyalkilowych [102]. Poddanie skrobi reakcji oksyalkilenowania za pomocą tlenku propylenu w stosunku molowym merów skrobi do oksiranu 1:18-19 w środowisku glikoli prowadzi do otrzymania polioli nadających się do produkcji pianek poliuretanowych [103, 104]. Aby zwiększyć stopień biodegradacji pianek poliuretanowych stosuje się dodatek skrobi niemodyfikowanej. Otrzymane w pracy [105] sztywne pianki poliuretanowe z dodatkiem skrobi kukurydzianej w ilości 5-10 % wykazują właściwości mechaniczne podobne do pianek niemodyfikowanych.

W Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Rzeszowskiej opracowano metodę otrzymywania polioli ze skrobi z wykorzystaniem formaldehydu, glicydołu, węgla etylenu lub w drugim wariantcie węgla propylenu. Reakcja polegała na rozpuszczeniu skrobi w formalinie, następnie uzyskany półprodukt poddano reakcjom z glicydołem w stosunku molowym merów skrobi do glicydołu 1:3. Kolejnym etapem procesu było przeprowadzenie reakcji z węglanami etylenu lub propylenu, wprowadzając 3 lub 6 moli węgla alkilenu/mol merów skrobi [106]. Z uwagi na rozpuszczalność skrobi w wodzie przeprowadzono również reakcje, w których pominięto etap rozpuszczania skrobi w formaldehydzie, jako środowisko reakcji stosując wodę. Po zakończeniu reakcji skrobi z glicydołem w środowisku wodnym

oddestylowano maksymalnie 72,5 % wody otrzymując gęstą, półstałą żywicę o dużej lepkości, co bezpośrednio wymusiło zastosowanie węglanów alkilenowych do dalszych reakcji [107]. Wyprodukowane poliole zastosowano do otrzymywania pianek poliuretanowych. W znacznej mierze przewyższają one klasyczne sztywne pianki poliuretanowe pod względem odporności termicznej. Niektóre z kompozycji wytrzymują długotrwałe działanie temperatury wynoszącej nawet 200 °C. Po ekspozycji temperaturowej wytrzymałość na ściskanie pianek wyraźnie wzrasta; wskazuje to na ich korzystne właściwości użytkowe. Niedawno opublikowane wyniki badań wskazują na możliwość bezpośredniego hydroksyalkilowania skrobi węglanem etylenu w środowisku wodnym i uzyskania polioli przydatnych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych [20].

Do tej pory celuloza była wprowadzana do pianek poliuretanowych w postaci tzw. „węszów celulozowych” jako składnik addytywny, pełniący rolę czynnika karbonizującego. Okazało się, że tak otrzymane pianki wykazują lepsze właściwości mechaniczne i dobrą termostabilność oraz zmniejszoną palność [108]. Polimer ten stosowano także w postaci włókien, będących przemysłową pozostałością blanszowanej masy celulozowej. Wyniki prowadzonych analiz (obejujące pod względem parametrów dotyczących odporności mechanicznej i podatności na procesy biodegradacji) pozwoliły wnioskować o realnym wykorzystaniu włóknistej postaci celulozy w klasycznych sztywnych piankach poliuretanowych [109]. Podjęto również próby wbudowania celulozy w strukturę polioli wykorzystując nanokryształy celulozowe. Polioli zmodyfikowano poprzez wprowadzenie 20-40 % składnika biologicznego oraz nanokryształów celulozowych pełniących rolę dodatkowego wzmocnienia. Analizy spektralne wykonane metodami ¹³C-NMR oraz FT-IR otrzymanych pianek potwierdziły, że nanokryształy celulozy, bogate w grupy hydroksylowe uczestniczą w reakcjach sieciowania, co w konsekwencji prowadzi do polepszenia właściwości fizyko-mechanicznych pianki i poprawia jej odporność termiczną [110, 111].

Polieterole celulozowe otrzymywane w procesie upłynniania glicerolem pozwalają na wbudowanie roślinnego polisacharydu w strukturę pianek poliuretanowych. Sztywne pianki poliuretanowe otrzymane w wyniku zastąpienia do 70 % wagowych klasycznego polioli petrochemicznego biopoliolem wykazują większą gęstość pozorną oraz wytrzymałość na ściskanie niż pianki na bazie składników ropopochodnych. Zaobserwowane różnice wynikają z odmiennej budowy chemicznej obu grup polioli. Ponadto mikroskopowa analiza powierzchni sztywnych pianek PUR wykazała rozbieżność w rozmiarach i współczynniku kształtu komórek. Różnice te nie wpływają jednak znacząco na końcowe właściwości

otrzymywanych materiałów piankowych i zarówno dla polioli celulozowych, jak i petrochemicznych, są one porównywalne [112].

2.6. Podsumowanie części literaturowej

Podsumowując przedstawione wyżej informacje literaturowe można stwierdzić, że:

1. Istotnym z punktu widzenia ekonomicznego i niewątpliwie ekologicznego jest zastępowanie substratów pochodzenia petrochemicznego surowcami naturalnymi. Ograniczone i stale kurczące się zasoby surowców petrochemicznych wymuszają wprowadzanie do przemysłu materiałów odnawialnych i przyjaznych ekologicznie. Przykładami takich substancji są m.in. skrobia, celuloza i jej pochodne oraz oleje roślinne.
2. Ze względu na powszechne występowanie i szybki wzrost roślinności, z której jest pozyskiwana, celuloza stanowi materiał atrakcyjny dla przemysłu, jednak znikoma jej reaktywność, spowodowana występowaniem wiązań wodorowych i brakiem rozpuszczalności, utrudnia jej zastosowanie. Bardziej reaktywne pochodne celulozy – (hydroksyetylo)- i (hydroksypropylo)celuloza znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Wydaje się, że mogą stanowić potencjalny substrat do produkcji polioli nadających się do wytwarzania pianek poliuretanowych. Badania takie podjęto w niniejszej pracy.
3. W literaturze nie spotyka się informacji dotyczących wykorzystywania celulozy do syntezy polioli i zastosowania otrzymanych produktów do wytwarzania pianek poliuretanowych. Częściej można natrafić na przykłady użycia celulozy jak naturalnego roślinnego napełniacza pianek. Ze względu na naturalne pochodzenie i potencjalną skłonność do biodegradacji celulozy i jej pochodnych uzasadnionym wydawało się także podjęcie badań nad wykorzystaniem celulozy do otrzymywania polioli i zastosowaniem ich do wytwarzania pianek poliuretanowych.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem badań było opracowanie nowych metod syntezy polioli z merami hydroksyalkilowanej celulozy, zbadanie ich podstawowych właściwości fizycznych oraz zastosowanie ich do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

Zakres pracy obejmował:

1. Studia literaturowe
2. Reakcje hydroksyalkilowania celulozy i jej hydroksyalkilowych pochodnych za pomocą glicydołu
3. Reakcje otrzymanych półproduktów z węglanem etylenu
4. Zbadanie struktury i właściwości fizycznych uzyskanych polioli
5. Opracowanie warunków spieniania polioli z udziałem izocyjanianów
6. Zbadanie właściwości otrzymanych pianek poliuretanowych
7. Próby biodegradacji i uniepalniania pianek poliuretanowych
8. Analizę i omówienie wyników

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Ważniejsze surowce i odczynniki

- bezwodnik octowy, cz.d.a. POCH S.A., Polska;
- celuloza, 99 % Sigma - Aldrich, Niemcy;
- 1,4-dioksan, cz. POCH S.A., Polska;
- fenoloftaleina wsk. POCH S.A., Polska;
- glicerol, cz.d.a. POCH S.A., Polska;
- glicydol 96 % AcrosOrganics, Japonia;
- glikol trietylenowy, cz.d.a. VEB Laborchemie Apolda, Niemcy;
- glikol etylenowy, cz.d.a. POCH S.A., Polska;
- glikol dietylenowy, cz.d.a. CHEMPUR, Polska;
- (hydroksyetylo)celuloza cz. Sigma - Aldrich, Niemcy;
- (hydroksypropylo)celuloza cz. Sigma-Aldrich, Niemcy;
- kwas fosforowy(III) cz.d.a. Sigma - Aldrich, Niemcy
- kwas siarkowy(VI) cz.d.a. POCH S.A., Polska;
- kwas solny 0,1M, cz.d.a. CHEMPUR, Polska;
- metanol, cz.d.a. CHEMPUR, Polska;
- N,N-dimetyloformamid, cz.d.a. CHEMPUR, Polska;
- toluen, cz.d.a. POCH S.A., Polska;
- trietyloamina, cz. Avocado, Niemcy;
- tymoloftaleina wsk. POCH S.A., Polska;
- czerwień o-krezolowa, wsk. POCH S.A., Polska;
- węgiel etylenu, cz. Sigma - Aldrich, Niemcy;
- węgiel potasu bezwodny, cz.d.a. POCH S.A., Gliwice;
- wodorotlenek baru 0,15M, cz.d.a. POCH S.A., Gliwice;
- wodorotlenek sodu 0,1M, cz.d.a. CHEMPUR, Polska;
- silikon L-6900 Momentive, USA;
- 4, 4'-diizocyjanian difenylometanu, cz. Merck, Niemcy;

4.2. Ważniejsza aparatura analityczno-pomiarowa

- chromatograf żelowy, Poly Sep Linear Phenomenex, system z detektorem RI, Wielka Brytania;
- Aparat Zetasizer Nano ZS firmy Malvern, Wielka Brytania;
- mieszadło laboratoryjne, typ ML-2, ZFAM i L Horyzont, Polska;
- refraktometr Abbego, Zakłady Zeiss Jena, Niemcy;
- waga techniczna, typ WS-23, Zakłady Mechaniki Precyzyjnej MERA-WAG, Polska;
- waga analityczna elektroniczna, typ E42, Zakład Mechaniki Precyzyjnej Radwag, Polska;
- waga torsyjna, typ WTW, Spółdzielnia Zrzeszenia Metalowców, Techniport, Polska;
- mieszadło mechaniczne, typ RW16, IKA WERKE GMBH, Niemcy;
- mieszadło mechaniczne z metalowym prętem mieszającym M1601, szybkość mieszania w zakresie 50-2000 obrotów/minutę, VOS Power control, USA;
- wiskozymetr Höpplera, VEB Prüfgeräte-Werk Medingen Sitz Freital, Niemcy;
- spektrometr $^1\text{H-NMR}$, Avance II 500 z elektromagnesem ULTRASHIED 500 MHz PLUS, Bruker, Niemcy;
- spektrometr Alpha FT-IR, Bruker, Niemcy;
- analizator elementarny Vario EL III C, H, N, S i O firmy Carlo-Erba, Włochy;
- aparat do badania przewodnictwa cieplnego Izomet 2114, firmy Applied Precision, Bratysława, Słowacja;
- aparat TGA firmy METTLER TOLEDO z oprogramowaniem STAR^e Software, Szwajcaria,
- uniwersalna maszyna wytrzymałościowa, Cometech Testing Machines Co., Taichung, Taiwan;
- suszarka laboratoryjna, typ KBC G-65/250, PREMED, Polska;
- suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem ciepła, typ SML-42/250/TMPB, Zakłady Aparatury Laboratoryjno-Medycznej Spółdzielnia pracy „ZALMED”, Polska;
- suszarka laboratoryjna z wymuszonym obiegiem ciepła, typ SUP-65 W, Wytwórnia aparatury medycznej WAMEP, Polska;
- maszyna wytrzymałościowa z głowicą elektroniczną, typ FT 100, firmy HECKERT, Niemcy;
- ultratermostat uniwersalny, typ UTU – 2 77 WAT, Polska;
- spektrometr mas MALDI ToF, Voyager-Elite Perspective Biosystems, USA;

- aparat do wyznaczania indeksu tlenowego, LOI firmy Concept Equipment, Anglia;
- różnicowy kalorymetr skaningowy typ DSC 822^e firmy METTLER TOLEDO, Szwajcaria;
- mikroskop optyczny Nikon Eclipse LV100 POL, wyposażony w kamerę Sight DS.-5Mc, Japonia;
- piknometr o objętości 5 cm³;
- typowe szkło laboratoryjne.

4.3. Syntezy

4.3.1. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu etylenowego

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr, wprowadzono 28,30 g (0,382 mol) GL i 30,90 g (0,498 mol) glikolu etylenowego. Przy szybkim mieszaniu dodano 4,86 g HPC. Całość ogrzewano obserwując powolne rozpuszczanie HPC. Po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 110 °C przyjęła ona formę jednorodnego żelu, który przekształcił się w przezroczysty roztwór w temperaturze 140 °C. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 150 °C, utrzymywano ją w tym stanie przez piętnaście minut, a następnie ogrzewano stopniowo do temperatury 190 °C w celu całkowitego przereagowania glicydołu. Koniec reakcji określano na podstawie oznaczenia liczby epoksydowej (LE). Otrzymano półprodukt w postaci jednorodnej, bursztynowej żywicy. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębiono do temperatury 80 °C i dodano 75,00 g (0,852 mol) WE oraz 0,20 g (0,014 mol) węglanu potasu jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 170-175 °C przez 10 godzin. Koniec reakcji ustalano na podstawie bilansu masowego związanego z ubytkiem masy WE oraz na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości WE w próbce. Otrzymano produkt w postaci ciemnobrązowej żywicy, wolno płynącej w temperaturze pokojowej.

4.3.2. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu trietylenowego

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną i termometr wprowadzono 15,10 g (0,204 mol) GL i 26,64 g (0,177 mol) glikolu trietylenowego. Przy szybkim mieszaniu dodano 4,86 g HPC i postępowano analogicznie jak poprzednio. Po zakończeniu reakcji i oziębieniu mieszaniny do temperatury 80 °C, do kolby wprowadzono 0,20 g (0,014 mol) węglanu potasu i 54,00 g

(0,613 mol) WE. Reakcję prowadzono w temperaturze 170 °C przez 7 godzin. Uzyskano żywcowaty produkt o barwie ciemnobrązowej.

4.3.3. Reakcje (hydroksypropylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glicerolu

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną oraz termometr, wprowadzono 14,44 g (0,195 mol) GL i 123,07 g (0,251 mol) glicerolu. Przy intensywnym mieszaniu dodano jednorazowo 4,86 g HPC. Całość stopniowo ogrzewano obserwując gęstnienie mieszaniny oraz powolne rozpuszczanie HPC. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury 135°C i utrzymywano w tym stanie przez około 15 minut, a następnie do temperatury 150°C, utrzymując ją również przez 15 minut. Po tym czasie powoli zwiększano temperaturę do 190°C w celu całkowitego przereagowania GL. Po zakończeniu reakcji z GL i oziębieniu mieszaniny do temperatury 80°C do kolby wprowadzono 37,40 g (0,425 mol) WE i 0,7 g (0,005 mol) węglanu potasu i jej zawartość ogrzewano do minimalnej temperatury, w której obserwowano pienienie mieszaniny spowodowane przebiegiem reakcji z wydzielaniem się ditlenku węgla. W trakcie syntezy podwyższano temperaturę do 175°C w miarę ustępowania pienia i w tej temperaturze utrzymywano mieszaninę reakcyjną przez 8 godzin. Reakcję kończono w momencie wykluczenia obecności WE w analizowanej próbce. Otrzymano ciemnobrunatny produkt, wolno płynący w temperaturze pokojowej.

4.3.4. Reakcje (hydroksyetylo)celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu trietylenowego

Do okrągłodennej kolby trójzszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 15,12 g (0,204 mol) GL i 26,76 g (0,178 mol) glikolu trietylenowego. Przy szybkim mieszaniu dodano 4,87 g HEC i postępowano analogicznie jak w p. 4.3.1. W temperaturze 120 °C zaobserwowano częściową żelatynizację mieszaniny reakcyjnej. Całkowite rozpuszczenie HEC nastąpiło w temperaturze 140 °C. Roztwór stopniowo ogrzewano do 190 °C, a po zakończeniu reakcji i oziębieniu mieszaniny do 80 °C do kolby wprowadzono 42,16 g (0,478 mol) WE i 0,20 g (0,002 mol) węglanu potasu. Całość ogrzewano do najniższej temperatury, w której obserwowano pienienie roztworu, a w miarę jak ustępowało pienienie, temperaturę podwyższano do 140 °C i utrzymywano w tych warunkach przez 21 godzin. Reakcję kończono, gdy nie stwierdzano obecności WE w mieszaninie. Uzyskano ciemnobrunatny produkt o charakterze wolno płynącej żywicy.

4.3.5. Hydroliza celulozy

Hydrolizę celulozy przeprowadzono podobnie jak w pracach [113-115]. Do okrągłodennej kolby trójściennej o pojemności 1500 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 500 cm³ 64 % kwasu siarkowego(VI), a następnie przy ciągłym mieszaniu dodano porcjami 50 g celulozy. Roztwór ogrzano do temperatury 45 °C i utrzymywano w tym stanie przez 2 godziny. Po tym czasie zawartość kolby wylano do 750 cm³ wody destylowanej w celu zatrzymania dalszej hydrolizy. Otrzymany koloidalny roztwór zobojętniano w obecności fenoloftaleiny 50 % roztworem wodorotlenku sodu. Zobojętniony koloid odwirowano w wirówce obrotowej, przemyto wodą do pH = 7, a uzyskaną pulpę celulozową suszono w temperaturze 90 °C przez 6 godzin. Otrzymano 35,1 g zhydrolizowanej celulozy, którą roztarto w młynku w celu uzyskania proszku.

4.3.6. Reakcje zhydrolizowanej celulozy z glicydołem i węglanem etylenu

Do okrągłodennej kolby trójściennej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr, wprowadzono 29,6 g (0,40 mol) GL. Przy szybkim mieszaniu dodawano 4,86 g (0,03 mol merów) zhydrolizowanej celulozy. Całość ogrzewano do temperatury 155 °C, w której występował efekt egzotermiczny powodujący wzrost temperatury do 190 °C. Po ustąpieniu tego efektu zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 180 °C przez 18 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębiano do temperatury 80 °C i dodawano 35,2 g (0,40 mol) WE oraz 0,15 g (0,001 mol) bezwodnego węglanu potasu jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 165 °C przez 6 godzin. Koniec reakcji ustalano na podstawie bilansu masowego związanego z ubytkiem masy WE oraz na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości WE w próbce. Otrzymano produkt w postaci ciemnobrązowej żywicy, wolno płynącej w temperaturze pokojowej, w której stosunek molowy merów celulozy (CEL) do grup oksyalkilenowych pochodzących z glicydołu (GL) i oksyetylenowych (OE) pochodzących z WE wynosił CEL:GL:OE = 1:13.3:13.3.

4.3.7. Reakcje celulozy z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku wodnym

Do okrągłodennej kolby trójściennej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr, wprowadzono 15 g wody, 70,3 g (0,95 mola) GL i przy szybkim mieszaniu dodano 8,1 g (0,05 mola merów) celulozy o średnicy cząstek do 1200 nm. Całość ogrzewano powoli do 160 °C w ciągu 40 godzin

obserwując roztwarzanie celulozy. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 80 °C dodano 70,4 g (0,8 mola) WE oraz 0,50 g (0,003 mol) węglanu potasu jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 180 °C przez 8 godzin. Koniec reakcji wyznaczono jak w poprzednich syntezach. Otrzymano produkt w postaci żywicy o barwie ciemnobrązowej.

4.3.8. Próby otrzymania poliolu z wykorzystaniem estrów kwasu fosforowego(III)

Synteza 1

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka oraz termometr, wprowadzono 75,3 g (0,502 mol) GTE lub 31,0 g (0,499 mol) GE, 20,64 g (0,251 mol) H₃PO₃ oraz 110 cm³ toluenu pełniącego rolę czynnika azeotropowego. Reakcję prowadzono temperaturze 112-115 °C przez 6 godzin oddestylowując w tym czasie 9,5 cm³ wody. Po zakończeniu reakcji z układu usunięto toluen przez oddestylowanie. Po oziębieniu mieszaniny do kolby wprowadzono 13,56 g HPC i 30,70 g (0,413 mola) GL. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 190 °C, a w celu całkowitego przereagowania glicydotu układ utrzymywano w tej temperaturze przez 15 minut. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej dodano 111,85 g (1,27 mola) WE oraz 1,2 g (0,009 mol) węglanu potasu pełniącego rolę katalizatora. Całość ogrzewano w temperaturze 170-180 °C przez 24 godziny. Otrzymano produkt żywiczny o małej lepkości, łatwy do przelewania.

Synteza 2

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w nasadkę Deana-Starka oraz termometr, wprowadzono 53,2 g (0,502 mol) GDE, 20,4 g (0,249 mol) H₃PO₃ oraz 110 cm³ toluenu pełniącego rolę czynnika azeotropowego. Reakcję prowadzono temperaturze 112-115 °C przez 14 godzin oddestylowując w tym czasie 9 cm³ wody. Po usunięciu toluenu i oziębieniu mieszaniny postępowano analogicznie jak podczas syntezy 1. Otrzymano produkt żywiczny o małej lepkości, łatwy do przelewania.

Synteza 3

Do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr, wprowadzono 77,2 g estru kwasu fosforowego(III) i glikolu dietylenowego otrzymanego wg przepisu podanego w p. *Synteza 2* oraz 11,7 g HPC i ogrzewano do rozpuszczenia HPC w temperaturze 155 °C. Następnie mieszaninę oziębiono do temperatury 50 °C i dodano 36,2 g (0,489 mola) GL. Obserwowano wówczas efekt egzotermiczny powodujący podwyższenie temperatury mieszaniny reakcyjnej

do 190 °C. Mieszaninę utrzymywano w tej temperaturze przez 15 min w celu całkowitego przereagowania GL. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 80 °C dodano 130,3 g (1,48 mola) WE oraz 1,0 g (0,007 mol) węglanu potasu pełniącego rolę katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 180 °C do całkowitego przereagowania węglanu etylenu.

4.4. Metody analityczne

4.4.1. Oznaczanie liczby kwasowej

Oznaczenie liczby kwasowej wykonano metodą miareczkowania alkacymetrycznego opisaną w pracy [116]. Do kolby stożkowej (250 cm³) odważano 0,1-0,2 g mieszaniny reakcyjnej (z dokładnością do 0,0001 g). Następnie odpipetowywano 20 cm³ wody, dodawano 3 krople fenoloftaleiny i miareczkowano do różowego zabarwienia za pomocą 0,1 M wodnego roztworu NaOH. Liczbę kwasową obliczano ze wzoru:

$$LK = \frac{56,1 \cdot V \cdot c}{m} \left[\frac{mg KOH}{g} \right] \quad (1)$$

gdzie: V - objętość 0,1 M roztworu NaOH zużytego na zmiareczkowanie próbki [cm³],
c – stężenie roztworu NaOH [mol/ dm³],
m - masa próbki [g].

4.4.2. Oznaczanie liczby epoksydowej

Do oznaczenia liczby epoksydowej wykorzystano metodę chlorowodorową w dioksanie [117]. Do kolby stożkowej (250 cm³) odważano 0,5-1 g mieszaniny reakcyjnej (z dokładnością do 0,0001 g). Następnie odpipetowywano 25 cm³ roztworu chlorowodoru w dioksanie (1,6 cm³ HCl aq w 100 cm³ dioksanu). Próbkę zamykano korkiem, wytrząsano do momentu całkowitego rozpuszczenia próbki. W celu przereagowania składników mieszaninę odstawiano na 30 min. Nadmiar chlorowodoru odmiareczkowano 0,1 M alkoholowym roztworem NaOH wobec czerwieni o-krezolowej jako wskaźnika do zabarwienia fioletowego. Jednocześnie wykonywano ślepią próbę.

Liczbę epoksydową obliczano ze wzoru:

$$LE = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c}{10 \cdot m} \left[\frac{mol}{100g} \right] \quad (2)$$

gdzie: V₁ - objętość 0,1 M roztworu NaOH zużytego do zmiareczkowania ślepej próby [cm³],

V_2 - objętość 0,1 M roztworu NaOH zużytego do zmiareczkowania badanej próbki [cm^3],

c - stężenie roztworu NaOH [mol/dm^3],

m - masa próbki [g].

4.4.3. Oznaczanie zawartości nieprzereagowanego węglanu etylenu

Do kolby stożkowej (250 cm^3) odważano 0,1 - 0,2 g (z dokładnością $\pm 0,0001\text{ g}$) mieszaniny reakcyjnej. Następnie dodawano 10 cm^3 wody, 3 - 4 krople 0,2 % alkoholowego roztworu tymoloftaleiny i $2,5\text{ cm}^3$ 0,15 M roztworu wodorotlenku baru. Kolbę zamykano szczelnie korkiem szklanym ze szlifem i wytrząsano aż do rozpuszczenia próbki. Następnie pozostawiano ją na 25 minut w celu całkowitego wytrącenia się węglanu baru. Nadmiar wodorotlenku baru odmiareczkowany 0,1 M roztworem kwasu solnego. Równocześnie wykonywano ślepią próbę, Procentową zawartość nieprzereagowanego węglanu etylenu obliczano według wzoru [118]:

$$p_{\%WE} = \frac{n \cdot (V_0 - V_1)}{m} \quad (3)$$

gdzie: V_0 - objętość roztworu kwasu solnego zużyta na miareczkowanie ślepej próby [cm^3],

V_1 - objętość roztworu kwasu solnego zużyta na miareczkowanie próbki [cm^3],

m - masa próbki [g],

n – równoważnik wagowy WE 0,44.

4.4.4. Oznaczanie liczby hydroksylowej

Do oznaczenia liczby hydroksylowej wykorzystano metodę acylowania bezwodnikiem octowym opisane w normie [119]. Do jednoszyjnej, okrągłodennej kolby (100 cm^3) odważano 0,25 g próbki (z dokładnością do 0,0001 g). Następnie dodawano 5 cm^3 mieszaniny acetylującej (23 cm^3 bezwodnika octowego, 77 cm^3 N,N-dimetyloformamidu), którą przygotowano 2 godz. przed wykonaniem oznaczenia, w butelce z ciemnego szkła. Kolbę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną we wrzącej łaźni wodnej przez 120 min (mieszano zawartość kolby w wypadku nierozpuszczenia się próbki). Następnie po zakończeniu ogrzewania dodawano 25 cm^3 toluenu przez chłodnicę zwrotną do kolby, szczelnie ją zamykano i wytrząsano energicznie. W kolejnym etapie próbkę miareczkowano 1,5 M roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny do trwałego różowego zabarwienia. Liczbę hydroksylową obliczano ze wzoru:

$$LOH = \frac{56,1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot c}{m} \left[\frac{mg KOH}{g} \right] \quad (4)$$

gdzie: V_1 - objętość 0,1 M roztworu NaOH zużytego na zmiareczkowanie ślepej próby [cm^3],
 V_2 - objętość 0,1 M roztworu NaOH zużytego na zmiareczkowanie próbki [cm^3],
 c - stężenie roztworu NaOH [mol/dm^3],
 m - masa próbki [g].

4.4.5. Analiza elementarna

Analizę elementarną polioli i pianek poliuretanowych wykonano oznaczając zawartość węgla, wodoru i azotu za pomocą analizatora elementarnego CHNS EA 1108 prod. Carlo-Erba, Włochy.

4.4.6. Wyznaczenie wielkości cząstek celulozy z wykorzystaniem metody DLS

Wielkość cząstek celulozy przed i po hydrolizie wyznaczono metodą dynamicznego rozpraszania światła za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS firmy Malvern. Pomiar prowadzono w zawiesinie w glikolu etylenowym o stężeniu $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$, w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Przed pomiarem próbki poddawano działaniu ultradźwięków w czasie 15 minut.

4.4.7. Oznaczanie masy cząsteczkowej celulozy za pomocą chromatografii żelowej

Masę cząsteczkową zhydrolizowanej celulozy oznaczano metodą GPC stosując zestaw chromatograficzny: pompa Agilent Technologies 1260 Iso Pump Infinity II, kolumny TSKgel HHR-H Guard oraz TSKgel GMHH-M, refraktometr różnicowy Shodex RI-71, oprogramowanie OmniSEC, wersja 4.2. Warunki pomiarów były następujące:

eluent:	0,1 % roztwór LiCl w DMF
szybkość przepływu eluentu:	$1 \text{ cm}^3/\text{min}$
objętość pętli:	$100 \mu\text{l}$
temperatura pomiaru:	$22 \text{ }^\circ\text{C}$
kalibracja:	konwencjonalna za pomocą wzorców polistyrenowych

4.4.8. Widma w podczerwieni

Widma IR ciekłych produktów za pomocą techniki ATR i stałych substratów i pianek poliuretanowych w postaci tabletki KBr.

4.4.9. Widma protonowego rezonansu magnetycznego

Widma $^1\text{H-NMR}$ otrzymanych produktów wykonano stosując jako rozpuszczalnik DMSO- d_6 . W celu stwierdzenia obecności ruchliwych protonów zastosowano mieszaninę DMSO- d_6 + D_2O .

4.4.10. Spektrometria masowa - analiza MALDI-ToF

Widma MALDI-ToF otrzymanych polioli uzyskano przy użyciu spektrometru masowego z trybem liniowym z opóźnioną ekstrakcją jonów. W trakcie analizy wykonywanej z wykorzystaniem tego aparatu (wyposażonego w laser azotowy o długości fali 337 nm oraz analizator czasu przelotu) zastosowano metodę laserowej desorpcji z matrycy. Próbkę do badania rozcieńczona została do stężenia 1 mg/cm^3 za pomocą alkoholu metylowego; dodany został również acetonowy roztwór NaI o stężeniu wynoszącym 10 mg/cm^3 , stąd też w widmie rejestrowano jony molekularne, powiększone niekiedy o wartość masy atomowej kationu Na^+ oraz cząsteczki metanolu.

4.5. Badanie właściwości fizycznych polioli

4.5.1. Oznaczanie gęstości

Suchy i czysty piknometr zważono z dokładnością do $\pm 0,0001 \text{ g}$ i napełniono poliolem tak, aby nie został zapowietrzony. Następnie piknometr zamykano za pomocą korka z kanałem włoskowatym i termostatowano w $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Gdy żywica przestała wypływać wyjmowano piknometr, dokładnie wycierano i wazono z dokładnością do $\pm 0,0001 \text{ g}$. Oznaczenia wykonywano w zakresie temperatury $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ [120]. Gęstość żywicy (d) w określonej temperaturze obliczano z wzoru:

$$d = \frac{m_1 - m_0}{V} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

(5)

gdzie: V - objętość piknometru [cm^3],

m_0 - masa pustego piknometru [g],

m_1 - masa piknometru z próbką [g].

4.5.2. Oznaczanie lepkości

Do oznaczenia lepkości polioli (η) wykorzystano wiskozymetr Höpplera [121]. Rurkę pomiarową napełniano żywicą ok. 25 mm poniżej górnej krawędzi. Następnie wrzucano odpowiednią kulkę i zamykano. Po skontrolowaniu prawidłowego ustawienia aparatu,

obracano go dookoła osi, tak aby kulka opadła z góry na dół, następnie znów obracano aparat, aż do chwili osiągnięcia temperatury pomiaru. Ustawiano aparat w pozycji pomiarowej i mierzono czas, w którym kulka opadała na określonym odcinku zaznaczonym na rurce. Pomiar powtarzano trzy razy i obliczano średni czas opadania kulki.

Lepkość obliczano ze wzoru:

$$\eta = t \cdot (d_1 - d_2) \cdot k \quad [\text{mPa} \cdot \text{s}] \quad (6)$$

gdzie: t - czas opadania kulki [s],

d_1 - gęstość kulki [g/cm^3],

d_2 - gęstość polioliu w temperaturze pomiaru [g/cm^3],

k - stała danej kulki [$\text{mPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$].

4.5.3. Oznaczanie napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe (γ) [mN/m] oznaczono wykorzystując metodę odrywania pierścienia za pomocą wagi torsyjnej w zakresie temperatury 20-80 °C [122] i obliczano wykorzystując wzór:

$$\gamma = K \cdot (F_2 - F_1) \cdot 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right] \quad (7)$$

gdzie: F_1 - ciężar pierścienia wraz z zawieszeniem [mG],

F_2 - siła oderwania pierścienia [mG],

K - stała pierścienia

4.5.4. Pomiar współczynnika załamania światła

Do oznaczenia współczynnika załamania światła (n_D) polioli wykorzystano refraktometr Abbego. Pomiar wykonano w temperaturze 20 °C.

4.6. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Do kubka wprowadzono 10 g polioliu otrzymanego zgodnie z syntezą opisaną w punktach 4.3.1.-4.3.4. oraz 4.3.6-4.3.8. Następnie dodawano kolejno 0,27–0,95 g środka powierzchniowo czynnego (Silikon L-6900), 2–4 % wody i 0,02–0,27 g TEA jako katalizatora (w odniesieniu do polioliu otrzymanego na podstawie syntezy 4.3.8 zastosowano 0,78 g TEA).

W przypadku pianek otrzymywanych z kompozycji H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE dodatkowo przed dodatkiem pMDI do układu wprowadzano 2 g melaminy i dokładnie mieszano.

Po wymieszaniu polioliu z wyżej wymienionymi składnikami do kompozycji spienianej wprowadzano ilość pMDI (x) obliczoną według wzoru poniżej:

$$x = \left(\frac{a \cdot LOH}{56,1 \cdot 1000} + \frac{y}{R_w} \right) \cdot R_{iz} \quad (8)$$

gdzie: a - ilość polioliu [g]

LOH – liczba hydroksylowa polioliu [mg KOH/g]

y - ilość wody [g]

R_w - równoważnik wagowy wody = 9

R_{iz}- równoważnik wagowy izocyjanianu = 125

Po zakończeniu spieniania pianki sezonowano dwa dni w temperaturze pokojowej.

4.7. Badanie właściwości otrzymanych pianek

4.7.1. Gęstość pozorna

Próbki w kształcie sześciątów o wymiarach 10x10x10 cm ważono z dokładnością do 0,0001g, następnie mierzono ich wymiary za pomocą suwmiarki. W oparciu o otrzymane wyniki obliczano gęstość pozorną [123].

$$d_p = \frac{m}{V} \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (9)$$

gdzie: d_p- gęstość pozorna [kg/m³],

m - masa próbki [kg],

V - początkowa objętość próbki równa a·b·c,

a, b, c oznaczają odpowiednio: wysokość, długość i szerokość kształtki [m].

4.7.2. Chłonność wody

Badanie przeprowadzono według normy [124]. Próbki w kształcie sześcianu o wymiarach 15x15x15 mm zanurzano w wodzie destylowanej na czas odpowiednio: 5 minut, 3 godziny i 24 godziny. Po upływie tego czasu próbki wyciągano, usuwano nadmiar wody i ważono na wadze analitycznej. Chłonność wody (N) obliczano w procentach objętościowych według wzoru:

$$N = \frac{m_2 - m_1}{V \cdot d} \times 100 \% \quad (10)$$

gdzie: m_1 - masa próbki przed ekspozycją w wodzie [g],

m_2 - masa próbki po ekspozycji w wodzie [g],

d - gęstość wody [g/cm^3],

V - objętość próbki [cm^3].

4.7.3. Stabilność wymiarów

Próbki o wymiarach $100 \times 100 \times 25$ mm przygotowano zgodnie z normą [125]. Za pomocą suwmiarki mierzono zmiany wymiarów liniowych badanych kształtek, tj. długość, szerokość i grubość przed oraz po ekspozycji w temperaturze $150 \text{ }^\circ\text{C}$ po upływie 20 i 40 godzin. Po wyjęciu z suszarki, próbki przez 30 minut sezonowano w warunkach pokojowych, po czym ponownie dokonywano weryfikacji ich wymiarów liniowych. Rezultatem powyższego badania było obliczenie zmiany wymiarów po wygrzewaniu.

4.7.4. Współczynnik przewodzenia ciepła

Współczynnik przewodzenia ciepła badano w temperaturze pokojowej przy użyciu aparatu IZOMET 2114 firmy Applied Precision. Do próbki w kształcie walca o średnicy 8 cm i długości 9 cm wprowadzano igłę pomiarową na głębokość 8 cm i wykonywano pomiar.

4.7.5. Odporność termiczna badana metodą statyczną

Odporność termiczną pianek wyznaczono w oparciu o procentowy ubytek masy. W tym celu próbki w kształcie sześciianu uprzednio zważone poddano ekspozycji w temperaturze odpowiednio: 150 , 175 i $200 \text{ }^\circ\text{C}$ przez okres 30 dni. Procentowy ubytek masy (u) obliczano korzystając ze wzoru:

$$u = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \% \quad (11)$$

gdzie: m_1 - masa próbki przed ekspozycją temperaturową [g],

m_2 - masa próbki po ekspozycji temperaturowej [g].

4.7.6. Analiza termiczna - termograwimetria

Badanie odporności termicznej prowadzono metodą dynamiczną za pomocą aparatu TGA/DSC firmy METTLER TOLEDO z oprogramowaniem STAR^e Software. Rozkład termiczny pianek wykonano w tyglu ceramicznym przy warunkach rejestracji:

masa próbki:	1-2 mg
zakres temperatury:	25-600 °C
atmosfera:	azot
czas rejestracji:	60 min
wzmocnienie DTA:	1/10
wzmocnienie DTG:	1/5.

4.7.7. Analiza DSC

Badania skaningowej kalorymetrii różnicowej pianek poliuretanowych wykonywano przy użyciu aparatu DSC stosując następujące warunki rejestracji:

masa próbki:	20 mg
zakres temperatury:	20-250 °C
szybkość ogrzewania:	10 deg/min
atmosfera:	azot

Wyniki rejestrowano w postaci krzywych termicznych w układzie strumień ciepła [W/g] w funkcji temperatury [deg]. Każdą analizę wykonywano dwukrotnie [126].

4.7.8. Wytrzymałość na ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie pianek poliuretanowych przed i po ekspozycji temperaturowej przeprowadzono zgodnie z normą [127]. Obliczenia wykonano według wzoru:

$$\sigma = \frac{F_z}{S_z}$$

(12)

gdzie: F_z - siła nacisku [N],

S_z - powierzchnia pianki [m²].

4.7.9. Badanie wielkości i kształtu porów

Zdjęcia porów pianek wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse LV100 POL wyposażonego w kamerę Sight DS-5M z 2,5, 5 i 10-krotnym powiększeniem. Kształtkę umieszczano na stoliku mikroskopowym, dobierano i ustawiano odpowiednie oświetlenie (od góry próbki), a następnie wykorzystując odpowiedni obiektyw wykonywano zdjęcia kolejnych próbek pianek poliuretanowych.

4.7.10. Indeks tlenowy

Badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego wykonano za pomocą aparatu do wyznaczania indeksu tlenowego LOI firmy Concept Equipment [128]. Badaną próbkę spienionego tworzywa poliuretanowego w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 150x10x10 mm umieszczano w połowie wysokości pionowej rury szklanej o średnicy 10 cm i długości 70 cm. Przez rurę przepuszczano mieszaninę azotu z tlenem o zadanym stężeniu tlenu. Po umieszczeniu próbki w pozycji pionowej w rurze oczekiwano 30 s, aby umożliwić ustabilizowanie się przepływających gazów, a następnie przykładano płomień palnika gazowego i ogrzewano wierzchołek próbki, po czym usuwano źródło ciepła. Za próbkę spaloną uznawano taką, w której płomień dochodził z którejkolwiek strony do linii wyznaczonej na obwodzie próbki w odległości 8 cm od jej wierzchołka.

4.7.11. Poziomy test palności

Palność próbek badano testem poziomym według normy [129] na próbkach o wymiarach 150×50×13 mm. Podczas badania określano: rozległość palenia L_e [mm], szybkość palenia v [mm/s] oraz ubytek masy Δm . Rozległość palenia obliczano jako różnicę długości próbki przed i po spalaniu. Obliczone wartości posłużyły do obliczenia szybkości palenia próbki v :

$$V = \frac{L_e}{t_e} \left[\frac{mm}{s} \right] \quad (13)$$

gdzie: t_e - czas rozprzestrzeniania się płomienia do momentu zgaśnięcia lub do osiągnięcia znaku pomiarowego umieszczonego 25 mm od końca próbki [s]

Ubytek masy Δm po spalaniu obliczano ze wzoru:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \% \quad (14)$$

gdzie: m_0 - masę próbki przed spalaniem [g]

m - masa próbki po spalaniu [g]

4.7.12. Spalanie pianek w mikrokalorymtrze stożkowym

Badaniu poddano kształtki o wymiarach 100×100×10 mm. Próbkę umieszczano w metalowej formie, której dolną powierzchnię pokryto folią aluminiową, aby nie wystawiać

jej spodniej warstwy na działanie promieniowania, a także dla zminimalizowania utraty ciepła i masy. Pomiary prowadzono zgodnie z normą [130] używając zapłonu iskrowego i stosując strumień przepływu ciepła 25 kW/m^2 . Odległość próbki od źródła zapłonu wynosiła 25 mm. W trakcie badań rejestrowano kolejno: czas do momentu zapalenia się próbki (czas zapłonu – TTI), całkowity czas palenia (TTF), procentowy ubytek masy (PLM), przebieg zmian szybkości wydzielania ciepła (HRR), całkowite ciepło wydzielone (THR) oraz efektywne ciepło spalania (EHC), które program odczytuje na podstawie zmian temperatury w stożku.

4.8. Badania biodegradacji polioli i pianek poliuretanowych

Badanie procesu biodegradacji polioli i pianek PUR przeprowadzono przy użyciu aparatu OxiTop® Control S6 firmy WTW-Xylem (Stany Zjednoczone), wykorzystując respirometryczną metodę pomiaru zapotrzebowania tlenu niezbędnego do biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w glebie. Pomiar zużytego tlenu wyrażono za pomocą wartości biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT), które podawano w ilości miligramów wychwyconego tlenu przypadającego na jednostkę masy badanego materiału.

Aparat OxiTop® Control S6 (rys. 24 a) składał się z sześciu szklanych butelek o pojemności 510 ml wyposażonych w gumowe kołczany oraz główki pomiarowe typu OxiTop-C, za pomocą których dokonywano pomiaru BZT. Pozwalały one na dokonanie pomiaru ciśnienia w zakresie 500 do 1350 hPa z dokładnością do 1 % w temperaturze od 5 °C do 50 °C. W skład zestawu wchodził również kontroler OC 110 (rys. 24 b), który służył do komunikacji pomiędzy główkami pomiarowymi, użytkownikiem, a oprogramowaniem komputerowym Achat OC (WTW-Xylem, Stany Zjednoczone), służącym do interpretacji otrzymanych wyników pomiaru.



Rysunek 24. Aparat OxiTop® Control S6 (a), kontroler OC 110 (b)

Badanie procesu biodegradacji polioli i pianek PUR wykonano według normy [131]. Jako środowisko biodegradacji zastosowano przesianą i wysuszoną glebę ogrodową posiadającą dużą zawartość próchnicy o parametrach fizykochemicznych takich jak: wilgotność 5 % [132], pH 6 [133], średnica ziaren < 2 mm. Następnie odważono ją w ilości 200 g i wprowadzono do butelki z zestawu OxiTop. W kolejnym kroku odmierzone i dodano 100 ml wody destylowanej. Całość wymieszano, a następnie dodano 200 mg próby badawczej (w postaci ciekłej – polioli, w postaci proszku oraz litej – pianki) i ponownie wymieszano. Po przygotowaniu układu, założono gumowy kołczan, w którym umieszczono 2 pastylki stałego NaOH i przykręcono główkę pomiarową.

Czynność tę powtórzono 5 razy dla pozostałych butelek aparatu OxiTop. Zestaw badawczy umieszczono w cieplarni utrzymującej stałą temperaturę wynoszącą $20 \pm 0,2$ °C i termostatowano go wstępnie w tej temperaturze przez 2 godziny. Następnie za pomocą kontrolera OC 110 uruchomiono program pomiaru BZT i pozostawiono go w cieplarni w stałej temperaturze $20 \pm 0,2$ °C przez 28 dni. Wyniki pomiaru odczytywano z główek pomiarowych co 2-3 dni.

Zestaw próbek badawczych zawierał dwa układy odniesienia: dodatni i ujemny, jedną próbę ślepą oraz próby badane. Jako próbę ślepą zastosowano mieszaninę gleby i wody bez materiału poddawanego procesowi biodegradacji. Próbą dodatnią był łatwo biodegradowalny polimer naturalny – skrobia, natomiast próbą ujemną był polimer całkowicie niebiodegradowalny – polietylen.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT dla pojedynczej butelki OxiTop® Control S6 wyznaczono ze wzoru uwzględniającego BZT badanego układu, skorygowanego o BZT samej gleby uwzględniając stężenie badanego materiału w glebie:

$$BZT_S = \frac{BZT_x - BZT_g}{c} \quad (15)$$

gdzie: S – liczba dni pomiaru (dni);

BZT_S – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen analizowanego materiału w ciągu S dni
[mg/dm³],

BZT_x – wynik pomiaru dla układu x [mg/dm³],

BZT_g – wyniki pomiaru dla próby ślepej [mg/dm³],

c – stężenie próbki w badanym układzie [mg/dm³].

Stopień biodegradacji pianki wyznaczono na podstawie równania:

$$D_t = \frac{BZT_s}{TZT} \cdot 100 \% \quad (16)$$

gdzie: D_t – stopień biodegradacji materiału [%],

TZT – teoretyczne zapotrzebowanie na tlen [mg/dm^3].

Teoretyczne zapotrzebowanie na tlen dla każdego układu obliczano ze wzoru zawartego w normie. Założono, że w wyniku procesu biodegradacji w warunkach tlenowych, węgiel zawarty w badanych materiałach przechodzi w CO_2 , wodór w H_2O , azot w NH_3 .

Dla związku o znanym wzorze sumarycznym zawierającym pierwiastki C, H, N, i O o masie m , wartość TZT można obliczyć z równania:

$$TZT = \frac{16 \cdot [2c + 0,5 \cdot (h - 3n) - o]}{m} \quad (17)$$

gdzie: c, h, n, o – ułamki masowe węgla, wodoru, azotu i tlenu w cząsteczce biodegradowalnego materiału [-],

m – naważka biodegradowanego materiału [g].

5. ANALIZA I OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.1. Otrzymywanie polioli z merami hydroksyalkilowych pochodnych celulozy

Zwiększone zapotrzebowanie na produkty piankowe i wymogi ochrony środowiska spowodowały konieczność poszukiwania biodegradowalnych surowców polioliowych. Jednym z polimerów naturalnych zawierającym w każdym merze trzy grupy hydroksylowe, wytwarzanym przez rośliny i ulegającym rozkładowi pod wpływem czynników środowiskowych jest celuloza. Celuloza jednak ze względu na swoją bardzo małą rozpuszczalność jest związkami, który nie ulega łatwo reakcjom wbudowywania merów w strukturę polioli. Reaktywność celulozy można zwiększyć przez zastosowanie jej lepiej rozpuszczalnych pochodnych hydroksyetylowych i hydroksypropylowych. Informacje zawarte w literaturze potwierdzają lepszą rozpuszczalność tych pochodnych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych w stosunku do samej celulozy [22]. Niniejsza praca przedstawia możliwości wykorzystania celulozy oraz jej hydroksyalkilowych pochodnych do syntezy polioli, a z nich sztywnych pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i potencjalnych właściwościach biodegradacyjnych.

Do badań zastosowano HPC, w której stopień podstawienia grup hydroksylowych celulozy grupami hydroksypropylowymi wynosił 3, zaś stopień podstawienia HEC grupami hydroksyetylowymi wynosił 1,3-1,4. Wykazano to porównując obliczony skład elementarny kolejnych hydroksyalkilowych pochodnych celulozy ze składem znalezionym eksperymentalnie (tabela 1). Jest to również zgodne z danymi podanymi przez producentów.

Tabela 1. Porównanie składu elementarnego HPC i HEC ze składem obliczonym dla kolejnych hydroksyalkilowych pochodnych celulozy

Pochodne celulozy	Nazwa pochodnej	% C	% H
hydroksypropylowe	HPC	53,21	8,44
	CEL:OP=1:1	49,09	7,27
	CEL:OP=1:2	51,80	7,91
	CEL:OP=1:3	53,57	8,33
	CEL:OP=1:4	54,82	8,63
hydroksyetylowe	HEC	47,12	7,08
	CEL:OE=1:1	46,60	6,80
	CEL:OE=1:1,2	54,82	8,63
	CEL:OE=1:1,3	47,08	6,93
	CEL:OE=1:1,4	47,37	7,02

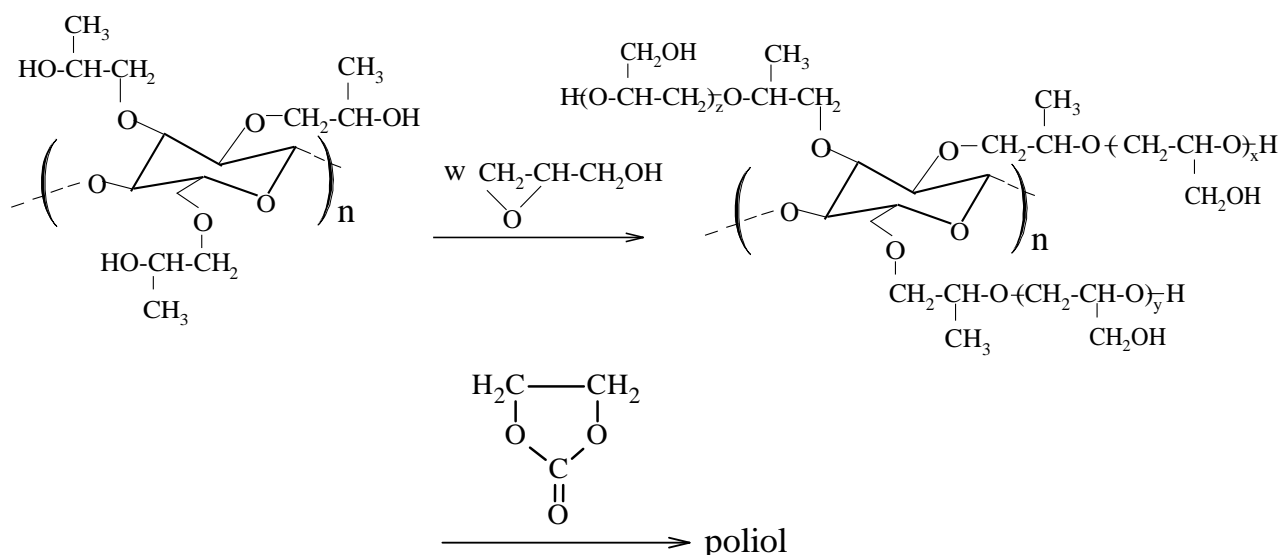
OP, OE – oznacza odpowiednio grupę oksypropylenową i oksyetylenową

Jak wiadomo z literatury glicydol łatwo reaguje ze związkami heterocyklicznymi, nierozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie, takimi jak np. kwas izocyjanurowy, moczowy lub melamina [134]. Wydawało się więc, że powinien on reagować także z HPC i HEC, pod warunkiem rozpuszczenia ich w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Z analizy danych literaturowych wynikało, że zarówno HPC jak i HEC słabo rozpuszczają się w alkoholach wielowodorotlenowych. W celu otrzymania polieterolu zawierającego w swej strukturze zhydroksyalkilowane mery HPC postanowiono przeprowadzić jej reakcję z GL, rozpuszczając przynajmniej częściowo HPC w GE lub GTE, zdając sobie sprawę z tego, że zarówno HPC jak i glikole będą jednocześnie ulegać reakcjom hydroksyalkilowania. Przeprowadzone wstępne badania wykazały, że stosowanie glikoli jest konieczne, ponieważ pozwala na uniknięcie żelatynizacji mieszaniny złożonej tylko z HPC i GL uniemożliwiającej dalszy przebieg reakcji.

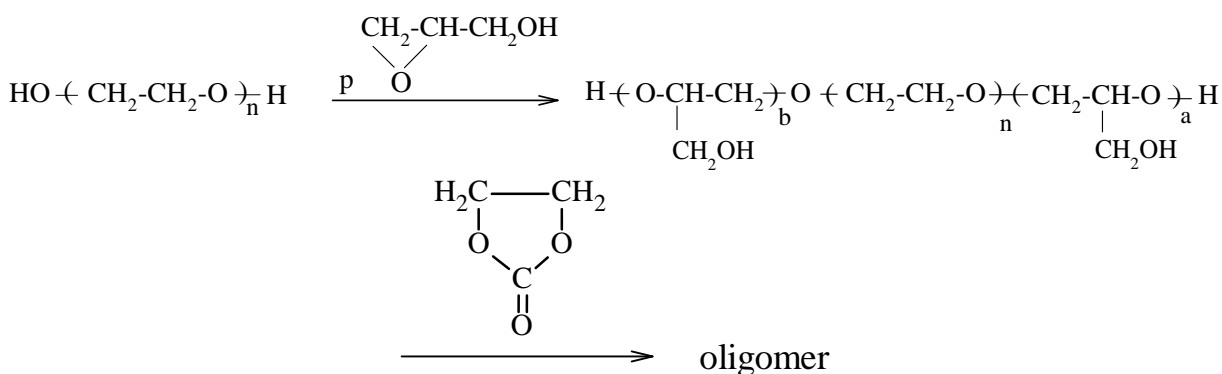
Proces otrzymywania polioli prowadzono dodając HPC do mieszaniny glikolu (GE lub GTE) i GL, energicznie mieszając i ogrzewając w celu jej rozpuszczenia. Podczas ogrzewania obserwowano żelatynizację roztworu, która zanikała przy dalszym ogrzewaniu. Mieszaninę ogrzewano do całkowitego przereagowania GL (oznaczono LE), a następnie układ oziębiano uzyskując produkt o charakterze półstałej żywicy niemieszającej się z izocyjanianami. W celu upłynnienia produktu poddawano go dalszemu hydroksyalkilowaniu WE używając jego minimalnej ilości, tj. takiej, aby jako produkt finalny otrzymać polioli o lepkości pozwalającej na wymieszanie go z izocyjanianem. Należy nadmienić, że do tej pory HPC nie była stosowana do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych. Wykonano wiele prób z różną ilością HPC mających na celu stwierdzenie, jaką maksymalną ilość tego polimeru można wprowadzić do roztworu, aby nie spowodować jego żelatynizacji uniemożliwiającej prowadzenie reakcji hydroksyalkilowania, a jednocześnie otrzymać ciekły produkt. Stwierdzono, że udział merów HPC w strukturze otrzymanych polioli wynosi 4,8 i 6,7 % masowych przy zastosowaniu odpowiednio GE i GTE.

W badanych układach zachodziły następujące reakcje: zarówno HPC jak i odpowiedni glikol ulegały hydroksyalkilowaniu najpierw GL a następnie WE zgodnie z uproszczonym schematem (rys. 25).

W podobny sposób prowadzono reakcje z udziałem HPC w środowisku glicerolu. Do mieszaniny glicerolu i glicydolu przy szybkim mieszaniu wprowadzano HPC. Podczas stopniowego podnoszenia temperatury również obserwowano żelatynizację mieszaniny, która ustępowała podczas dalszego ogrzewania i w temperaturze 135 °C mieszanina stawała się



gdzie: $w = n(x + y + z)$

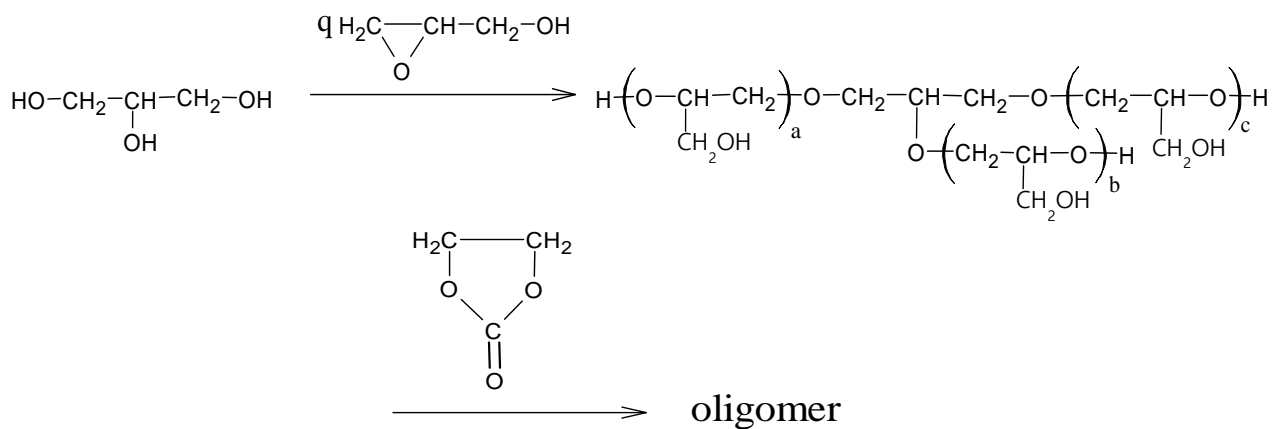


$n = 1$ lub 3 , $a+b = p$

Rysunek 25. Otrzymywanie polioli z HPC w środowisku glikoli

ciekła. Podobnie jak produkty uzyskane z zastosowaniem GE i GTE otrzymany polioli po oziębieniu miał postać półstałej żywicy o dużej lepkości, niemieszalnej z pMDI. W celu zmniejszenia jego lepkości przeprowadzono reakcję wtórnego hydroksyalkilowania, podobnie jak poprzednio, stosując WE w minimalnej ilości potrzebnej do otrzymania ciekłego polioli. Udział merów HPC w strukturze uzyskanego polioli stanowi ok. 8,0 % masowych. Reakcje hydroksyalkilowania HPC przebiegające w mieszaninie glicerolem były analogiczne jak w układach z wykorzystaniem glikoli jako rozpuszczalnika. Ponadto zachodziły reakcje pomiędzy glicydołem, a glicerolem oraz WE przebiegające jak na rysunku 26.

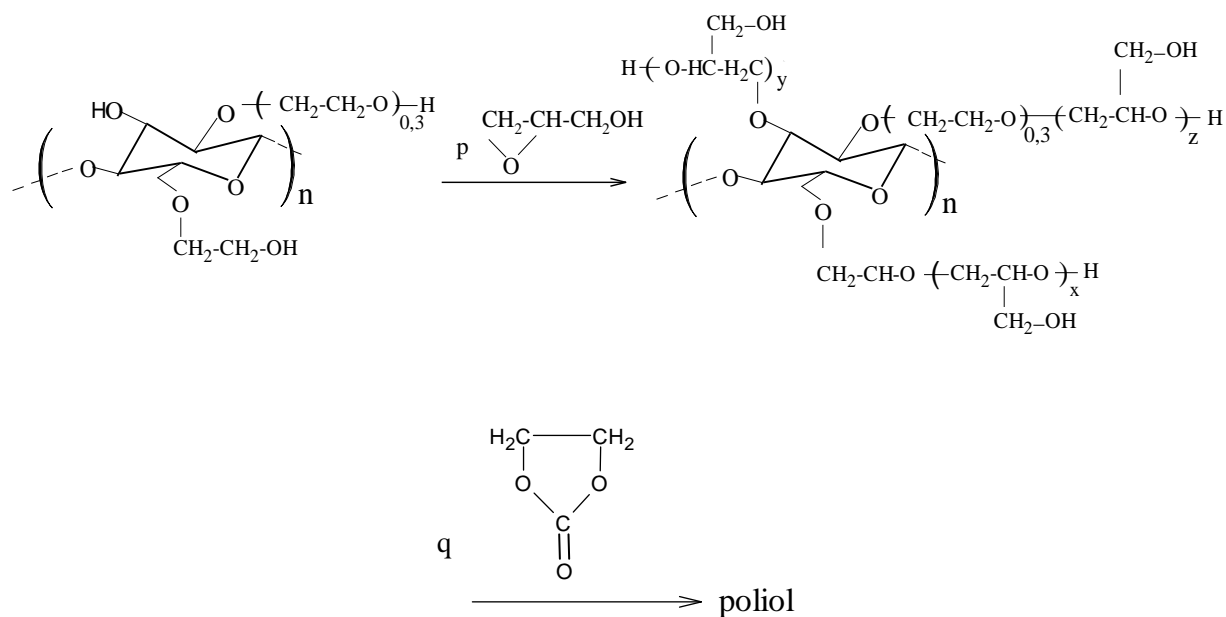
W podobny sposób przeprowadzono reakcje HEC z GL i WE stosując jako rozpuszczalnik GTE, gdyż w badaniach wstępnych dotyczących analizy właściwości pianek



gdzie: $q = a + b + c$

Rysunek 26. Reakcje GLIC z GL i WE

poliuretanowych stwierdzono, że obecność GTE prowadzi do otrzymania pianek poliuretanowych o lepszych właściwościach użytkowych niż w wypadku stosowania GE. W temperaturze 140 °C obserwowano całkowite rozpuszczenie HEC, a w miarę dalszego ogrzewania zachodziła reakcja z GL a następnie z WE. We wszystkich reakcjach jako katalizator reakcji półproduktu z WE zastosowano węgiel potasu. Syntezę kontynuowano do momentu zaprzestania pienia roztworu spowodowanego wydzielaniem się dwutlenku węgla i wykluczenia obecności nieprzereagowanego WE. Udział HEC w strukturze otrzymanego polioliu stanowi około 7,2 % masowych. Przebieg reakcji hydroksyalkilowania HEC za pomocą GL, a następnie WE przedstawia rysunek 27:



gdzie: $n(x + y + 0,3z) = p$

Rysunek 27. Otrzymywanie polioli z udziałem HEC

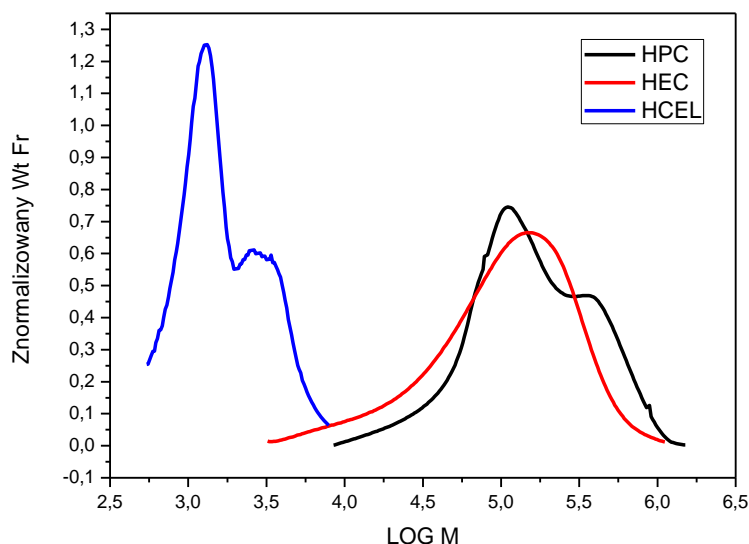
Analiza mas cząsteczkowych badanych polioli przeprowadzona metodą chromatografii żelowej wykazała, że składają się one z dwóch frakcji - jedną o zawartości 6-7 % masowych stanowi frakcja o dużej masie cząsteczkowej odpowiadająca produktom hydroksyalkilowania HEC lub HPC (tabela 2, $M_n = 73\ 275 - 142\ 980$ u, $M_w = 106\ 178 - 198\ 937$ u), drugą występującą w przeważającej ilości 93-94 % stanowiła frakcja wskazująca na obecność oligomerów pochodzących z reakcji hydroksyalkilowania rozpuszczalników i oligomeryzacji GL. Stopień dyspersji każdej frakcji był niewielki i mieścił się w zakresie 1,3-1,5. Dla porównania w tabeli 3 podano wartości średnich mas cząsteczkowych HPC i HEC, a na rysunku 28 pokazano krzywe rozkładu tych pochodnych celulozy oznaczone metodą chromatografii żelowej.

Tabela 2. Średnie masy cząsteczkowe i dyspersyjność polioli

Poliol	Zawartość frakcji [%]	M_n [Da]	M_w [Da]	M_z [Da]	M_w/M_n
HPC-GL-GE-WE	100	1 355	1 798	2 472	1,33
	6,14	142 980	198 937	264 651	1,39
	93,86	1 364	1 802	2 463	1,32
HPC-GL-GTE-WE	100	1 365	1 969	3 891	1,44
	7,08	99 860	155 401	209 810	1,56
	92,92	1 341	1 906	2 911	1,42
HPC-GL-GLIC-WE	100	1 600	9 813	138 340	6,13
	6,35	78 347	122 333	170 055	1,56
	93,65	1 497	2 124	3 032	1,42
HEC-GL-GTE-WE	100	1 284	1 675	2 223	1,31
	6,05	73 275	106 178	144 121	1,45
	93,95	1 291	1 674	2 204	1,3
HCEL-GL-WE	100	2 514	13 557	40 439	5,39
	61,81	9 855	21 081	42 221	2,14
	38,19	1 125	1 473	1 791	1,31
CEL-GL-H ₂ O-WE	100	1 650	2 676	4 202	1,62

Tabela 3. Średnie masy cząsteczkowe i dyspersyjność HPC, HEC i celulozy po jej hydrolizie (HCEL)

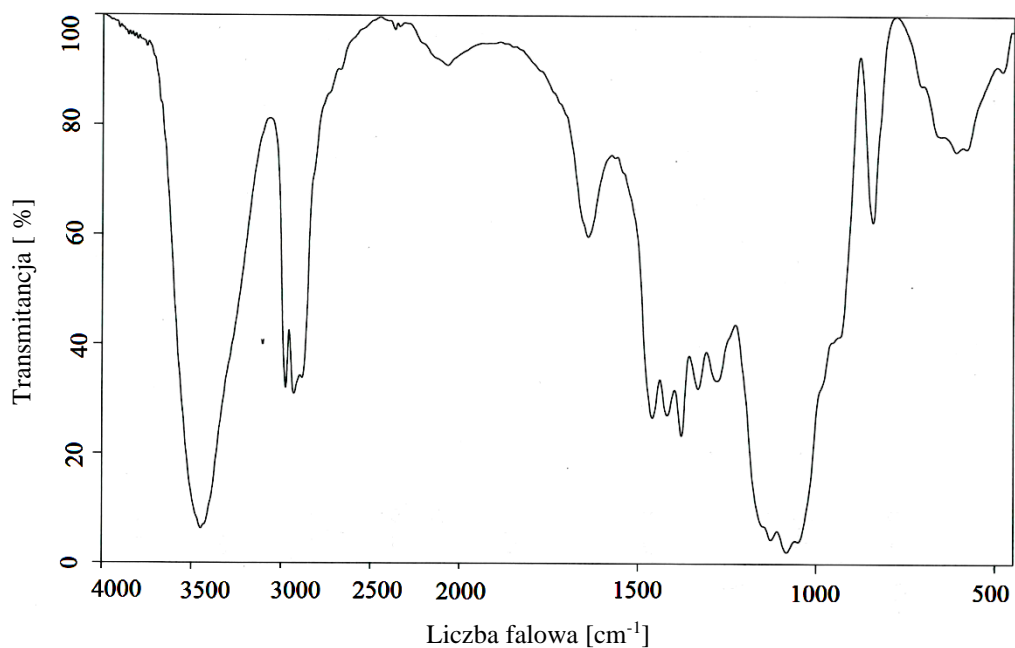
Pochodna celulozy	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
HPC	101 786	221 752	398 511	2,17
HEC	54 535	157 170	285 961	2,88
HCEL	1 425	2 024	2 933	1,42



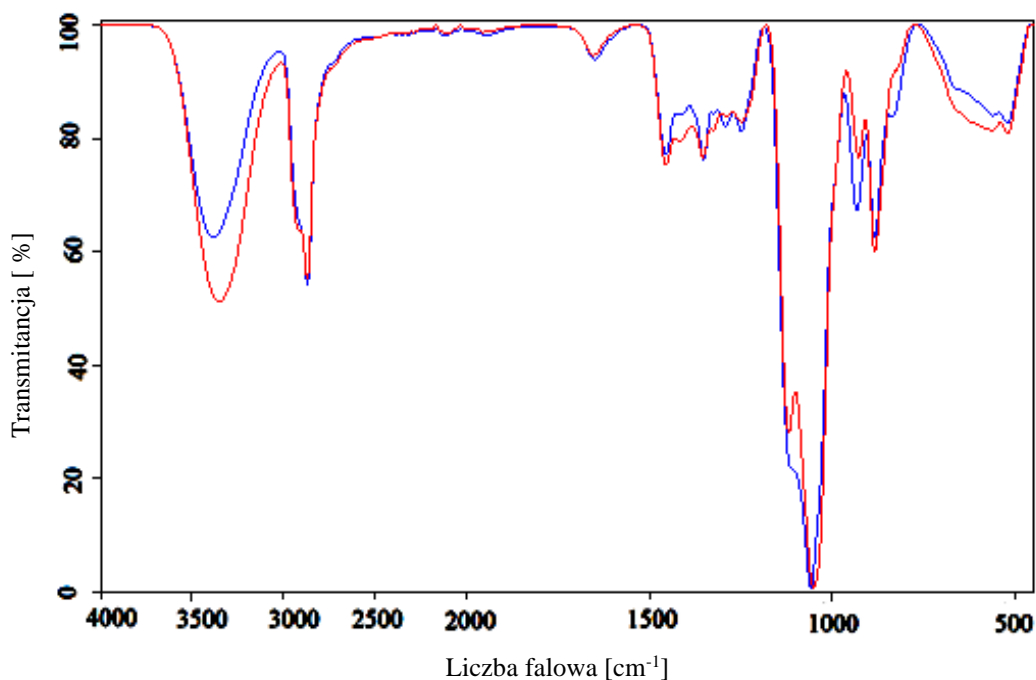
Rysunek 28. Krzywe rozkładu masy cząsteczkowej zastosowanych pochodnych celulozy

Przebieg badanych reakcji można prześledzić porównując widma IR i $^1\text{H-NMR}$ substratów, półproduktów oraz produktów reakcji. W widmie IR HPC (rys. 29) obserwuje się obecność pasma pochodzącego od drgań walencyjnych grup hydroksylowych przy 3450 cm^{-1} . Potwierdzeniem występowania tych grup są pasma drgań deformacyjnych przy 1083 cm^{-1} i 1127 cm^{-1} pochodzące odpowiednio od pierwszo- i drugorzędowych grup hydroksylowych. Ponadto grupy hydroksylowe dają szerokie pasmo drgań deformacyjnych w zakresie $1279\text{--}1331\text{ cm}^{-1}$ i 612 cm^{-1} . W widmie HPC występują również pasma pochodzące od drgań walencyjnych grup metylenowych przy 2950 cm^{-1} i deformacyjnych przy 1460 cm^{-1} . Ponadto występuje pasmo przy 1640 cm^{-1} wskazujące na możliwość absorpcji wody przez HPC. W widmach polioli HPC-GL-GE-WE oraz HPC-GL-GTE-WE obserwuje się obecność intensywnego pasma przy ok. 1060 cm^{-1} , co wskazuje na powstawanie w produkcie grup eterowych tworzących się zarówno w reakcji HPC z GL jak i z WE (rys. 30).

Widma IR półproduktu reakcji powstającego w reakcji HPC z glicydołem w środowisku glicerolu i produktu otrzymanego po reakcji z WE są podobne do wcześniej omówionych widm (aneks, rys. A1). Występują w nich drgania walencyjne i deformacyjne grup hydroksylowych, obecne są pasma pochodzące od drgań eterowych przy 1032 cm^{-1} . W widmie polioliu wskutek reakcji półproduktu z WE zwiększa się liczba grup metylenowych i metinowych, a udział w nim grup hydroksylowych maleje odpowiednio w porównaniu z widmem półproduktu HPC-GLIC-GL. Obserwuje się to w postaci zmniejszenia natężenia pasma przy 3303 cm^{-1} względem natężenia pasma drgań grup C-H przy 2875 cm^{-1} (aneks, rys. A1).



Rysunek 29. Widmo IR HPC



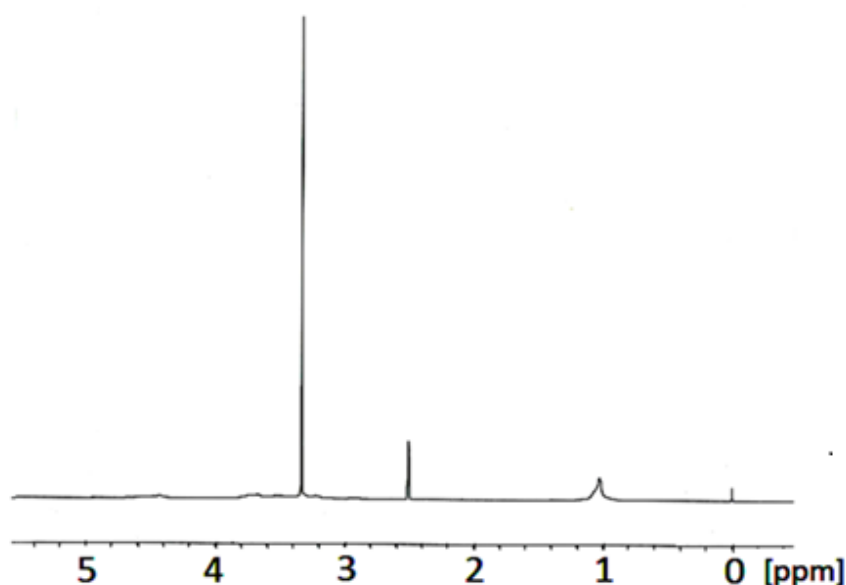
Rysunek 30. Widmo IR poliolu otrzymanego w reakcjach HPC z GL i WE prowadzonych w środowisku GE (—) i GTE (—)

Podobne zależności obserwuje się w widmach półproduktu HEC-GL-GTE i produktu HEC-GL-GTE-WE reakcji (aneks, rys. A2).

Widmo $^1\text{H-NMR}$ HPC (rys. 31) jest proste. Obserwuje się w nim trzy sygnały, świadczące o obecności w związku trzech grup protonów. Najbardziej intensywny sygnał pochodzący od wszystkich protonów grup metylenowych i metinowych w merze HPC występuje przy 3,4 ppm; drugi od grup metylowych przy około 1 ppm. Najślabzy, rozmyty

sygnał przy około 4,5 ppm, zanikający po dodaniu ciężkiej wody do układu, pochodzi od grup hydroksylowych.

W widmie $^1\text{H-NMR}$ polioliu HPC-GE-GL-WE (rys. 32a) podobnie jak w widmie substratu obecny jest sygnał przy około 1 ppm pochodzący od grupy metylowej i sygnał przy 3,4 ppm od grup metylenowych HPC. W wyniku otwarcia pierścieni epoksydowego i pierścienia węglanu etylenu, wchodzące w skład łańcucha grupy metylenowe i metinowe dają nowy sygnał przy 3,5 ppm wskazujący na to, że HPC reaguje z tymi czynnikami hydroksyalkilującymi. Sygnały protonów grup hydroksylowych występują w zakresie 4,4-4,8 ppm. Po dodaniu ciężkiej wody sygnały te zanikają (rys. 32b).



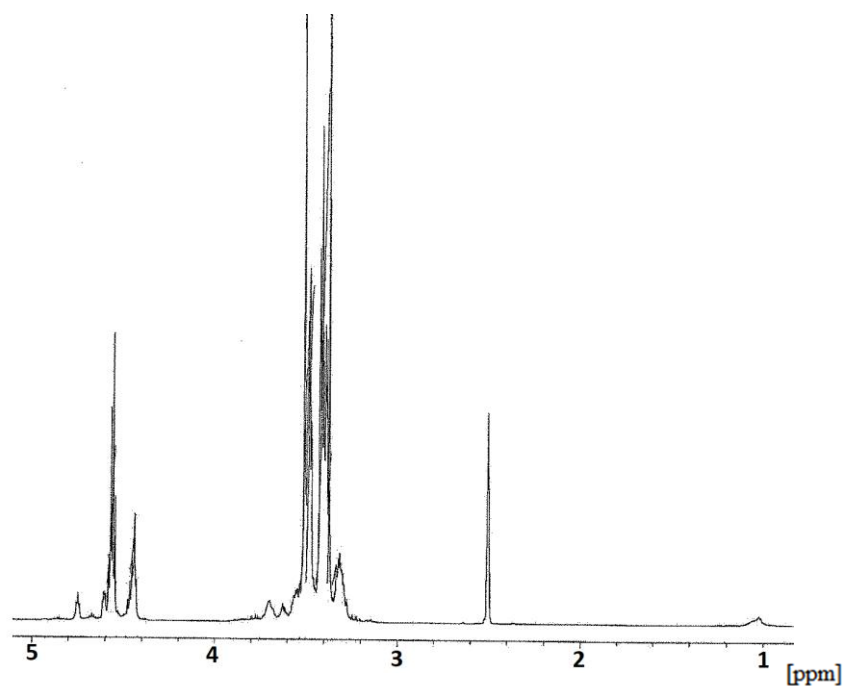
Rysunek 31. Widmo $^1\text{H-NMR}$ HPC

Sygnały o podobnym przesunięciu chemicznym obserwuje się w widmie $^1\text{H-NMR}$ polioliu otrzymywanego w reakcji HPC z GL i WE w środowisku GTE i glicerolu (aneks, rys. A3 i A4).

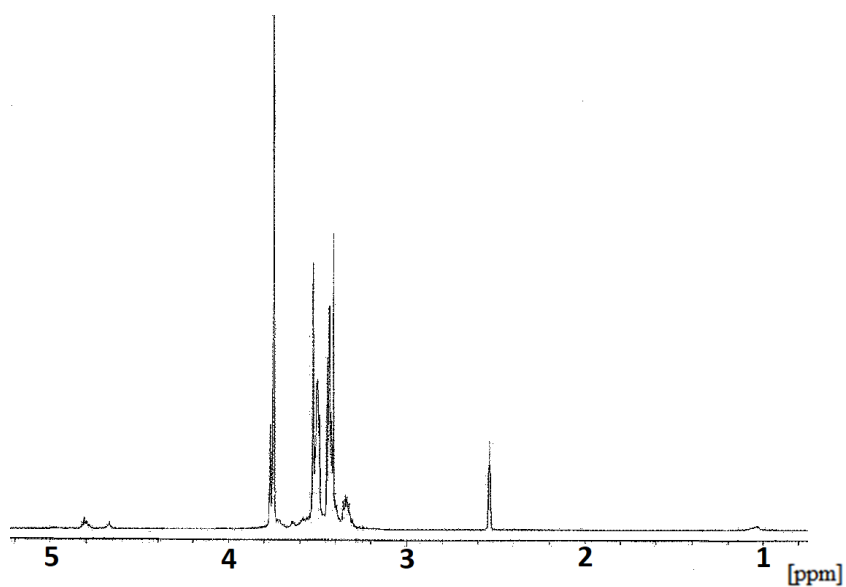
Widmo $^1\text{H-NMR}$ HEC (rys. 33) zawiera sygnały w zakresie 3,3-3,6 ppm, które pochodzą od protonów grup metylenowych. W widmie występuje także rozmyty sygnał w zakresie 4,3-4,6 ppm pochodzący od protonów grup hydroksylowych. Zanika on po wprowadzeniu do układu D_2O . Zasadnicza różnica między widmami $^1\text{H-NMR}$ HPC i HEC a ich produktami hydroksyalkilowania, wynika z nieobecności sygnałów grup metylowych przy ok. 1 ppm w tych ostatnich. W widmie półproduktu otrzymanego z HEC, GL i GTE, można wyraźnie zaobserwować obecność protonów pierwszo- i drugorzędowych grup hydroksylowych w zakresie 4,3-4,6 ppm objawiających się różną multipletowością sygnałów

(rys. 34). Po reakcji z WE widmo w analizowanym zakresie upraszcza się gdyż w produkcie występują już tylko pierwszorzędowe grupy hydroksylowe (rys. 35).

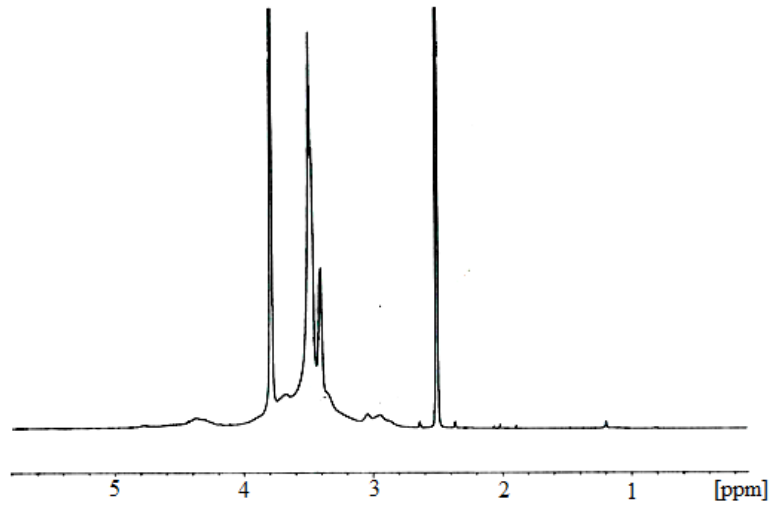
a)



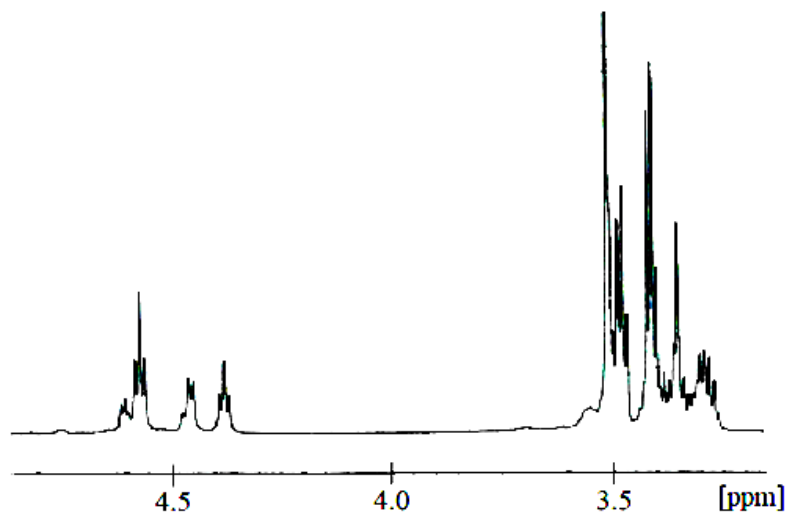
b)



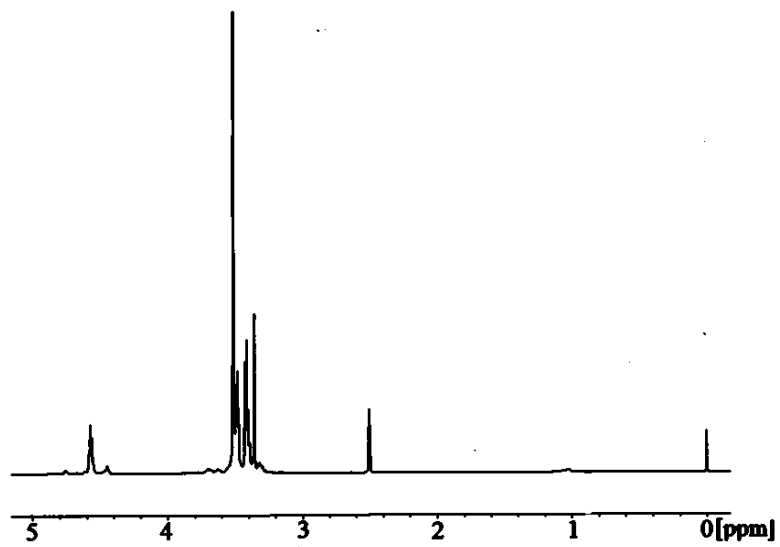
Rysunek 32. Widmo $^1\text{H-NMR}$ polioliu HPC-GE-GL-WE w DMSO-d_6 (a) i po dodaniu D_2O (b)



Rysunek 33. Widmo $^1\text{H-NMR}$ HEC



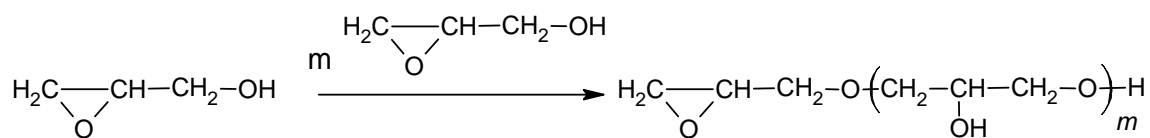
Rysunek 34. Widmo $^1\text{H-NMR}$ półproduktu HEC-GL-GTE



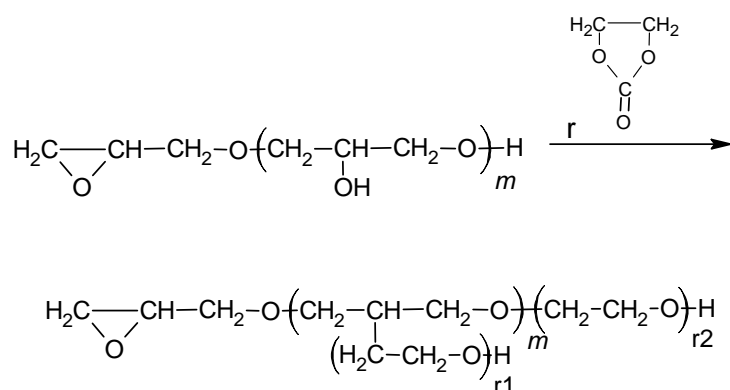
Rysunek 35. Widmo $^1\text{H-NMR}$ poliolu HEC-GL-GTE-WE

Otrzymane poliole analizowano metodą MALDI-ToF w celu identyfikacji występujących produktów małowcząstkowych i oligomerów (tabela 4, tabele A1-A3, rys. A5 i A6). Na rys. 36 przedstawiono reakcje hydroksyalkilowania występujące w mieszaninie HPC lub HEC z glicydem i WE z wyłączeniem reakcji z udziałem pochodnych celulozy.

a)

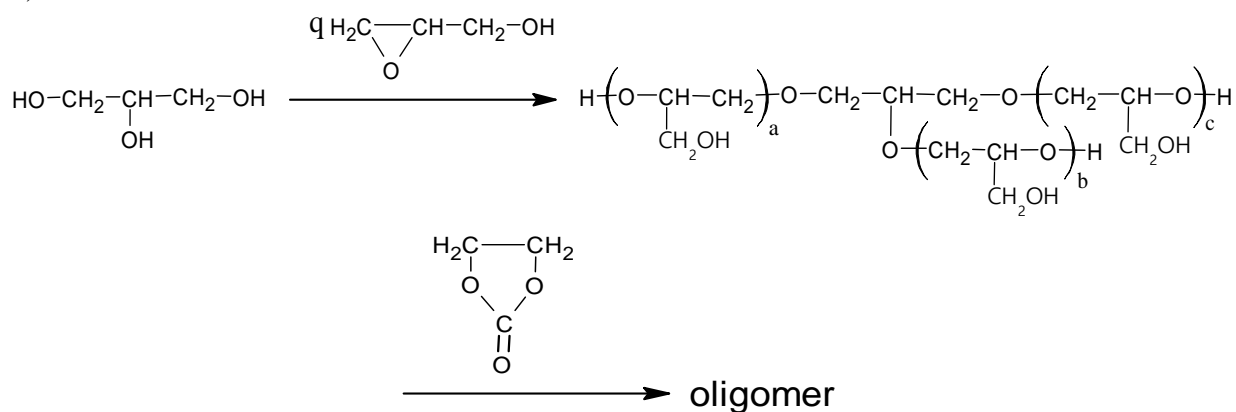


b)



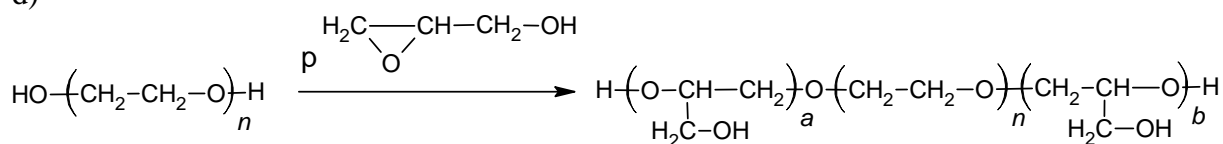
gdzie: $r = mr_1 + r_2$

c)



gdzie: $q = a + b + c$

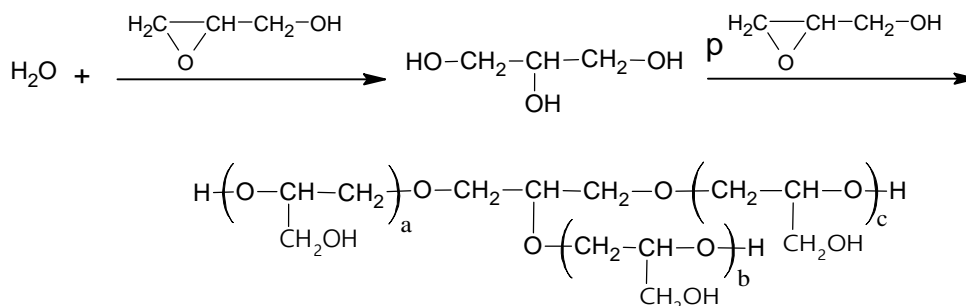
d)



gdzie: $n = 2$ lub 3

$p = a + b$

e)



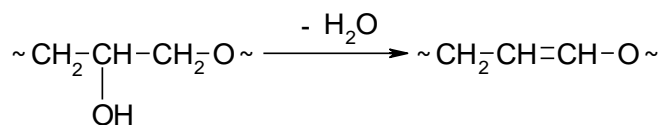
gdzie: $p = a + b + c$

Rysunek 36. Reakcje hydroksyalkilowania występujące w mieszaninie HPC lub HEC z glicydem i WE

Z przeprowadzonej analizy wynika, że w polioliach otrzymanych w reakcjach HPC z GL i WE w środowisku glikoli lub glicerolu oraz HEC z GL i WE w środowisku glikolu trietylenowego spotyka się m.in. produkty oligomeryzacji samego glicydolu (rys. 36 a, tabela 4 lp. 2, 5, 6, 10, 14, 19, 24, 28, 29, 34, 35, 41, 42, 46, 47; aneks, tabela A1 lp. 2, 7, 11, 15, 16, 24, 28, 30, 35, 41, 42, 46, 47; aneks, tabela A2 lp. 28, 31; aneks, tabela A3 lp. 11, 14, 22), a także produkty powstałe w wyniku jego reakcji z glikolem etylenowym, trietylenowym (rys. 36 d) lub glicerolem (rys. 36 c) (tabela 4 lp. 7, 11, 16, 21, 26, 31, 38, 50; aneks, tabela A1 lp. 5, 10, 14, 21, 22, 27, 34, 45; aneks, tabela A2 lp. 4, 6, 13, 18, 25, 32, 46; aneks, tabela A3 lp. 13, 15).

Stwierdza się ponadto obecność produktów oksyalkilowania glicydolu i jego oligomerów węglanem etylenu (rys. 36 b, tabela 4 lp. 4, 8, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 33, 37, 40, 43, 44, 45, 48, 49; aneks, tabela A1 lp. 3, 12, 17, 18, 20, 23, 25, 29, 31, 33, 36, 38, 43, 44; aneks, tabela A2 lp. 2, 3, 8, 16, 22, 27, 38, 44, 45; aneks, tabela A3 lp. 3, 8, 18, 20, 24, 27, 31, 34, 41, 42), natomiast występowanie śladowych ilości wody w glikolach etylenowym, i trietylenowym oraz możliwość dehydratacji polioli w wysokiej temperaturze podczas syntezy, sprawia, że ulega ona reakcji z glicydem, w wyniku których powstaje glicerol i produkty jego następczej reakcji (rys. 36 e, tabela 4 lp. 3, 9, 13, 18, 23, 36, 39; aneks, tabela A1 lp. 6, 37, 40, 49).

Na możliwość dehydratacji zgodnie z rys. 37 wskazują piki molekularne zidentyfikowane w polioliu otrzymanym w reakcji HEC z GL i WE (rys. 37, aneks, tabela A3 lp. 4-7, 10, 19, 23, 28, 35).



Rysunek 37. Dehydratacja produktów ubocznych reakcji HEC-GL-GTE-WE

Tabela 4. Analiza MALDI-ToF poliolu HPC-GL-GE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	102,188	100,00	H ₂ O + GE + Na ⁺ H ₂ O + OE + K ⁺	103,037 101,000
2	221,930	15,48	3 GL	222,110
3	263,039	19,79	H ₂ O + 3 GL + Na ⁺	263,111
4	265,935	87,82	3 GL + OE	266,137
5	277,092	12,28	3 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	277,126
6	293,071	12,83	3 GL + CH ₃ OH + K ⁺	293,100
7	307,045	40,13	GE + 3 GL + Na ⁺	307,137
8	321,049	16,39	3 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	321,153
9	337,032	38,00	H ₂ O + 4 GL + Na ⁺	337,147
10	351,057	35,04	4 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	351,163
11	381,018	48,96	GE + 4 GL + Na ⁺	381,173
12	395,051	21,32	4 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	395,189
13	411,003	33,57	H ₂ O + 5 GL + Na ⁺	411,184
14	425,028	42,50	5 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	425,200
15	438,998	13,37	4 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	439,179
16	455,002	45,96	GE + 5 GL + Na ⁺	455,210
17	469,003	29,04	5 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	469,226
18	484,996	21,52	H ₂ O + 6 GL + Na ⁺	485,221
19	498,954	37,00	6 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	499,237
20	512,983	18,65	5 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	513,216
21	528,976	33,56	GE + 6 GL + Na ⁺	529,247
22	542,973	30,38	6 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	543,263
23	558,974	10,91	H ₂ O + 7 GL + Na ⁺	559,258
24	572,956	37,73	7 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	573,273
25	586,964	18,47	6 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	587,253
26	602,946	24,45	GE + 7 GL + Na ⁺	603,284
27	616,915	29,13	7 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	617,300
28	630,925	12,27	8 GL + K ⁺	631,258
29	646,885	24,74	8 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	647,310
30	660,918	22,14	7 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	661,289
31	676,890	17,86	GE + 8 GL + Na ⁺	677,321
32	681,586	16,97	8 GL + 2 OE + H ⁺	681,318
33	690,878	22,42	8 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	691,336
34	704,906	12,31	9 GL + K ⁺	705,294
35	720,826	18,64	9 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	721,347
36	729,890	11,46	H ₂ O + 8 GL + 2 OE + CH ₃ OH	730,347
37	735,069	12,87	8 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	735,326
38	751,057	6,30	GE + 9 GL + Na ⁺	751,358
39	760,562	9,21	H ₂ O + 9 GL + OE + CH ₃ OH	760,394
40	765,060	12,27	9 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	765,373

c.d. Tabela 4. Analiza MALDI-ToF polioliu HPC-GL-GE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
41	779,059	6,73	10 GL + K ⁺	779,332
42	795,038	7,03	10 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	795,384
43	809,062	6,98	9 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	809,363
44	823,033	2,49	10 GL + OE + K ⁺	823,358
45	839,029	4,83	10 GL + OE + CH ₃ OH + Na ⁺	839,410
46	853,028	3,09	11 GL + K ⁺	853,368
47	869,043	2,16	11 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	869,421
48	883,031	3,13	10 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	883,400
49	892,623	2,90	11 GL + OE + CH ₃ OH + H ⁺	891,465
50	908,586	8,21	GE + 11 GL + CH ₃ OH	908,468

GL – glicydol,

H₂O – woda,

GE – glikol etylenowy,

H⁺ – proton,

OE – grupa oksyetylenowa,

Na⁺ – kation sodu,

CH₃OH – metanol,

K⁺ – kation potasu.

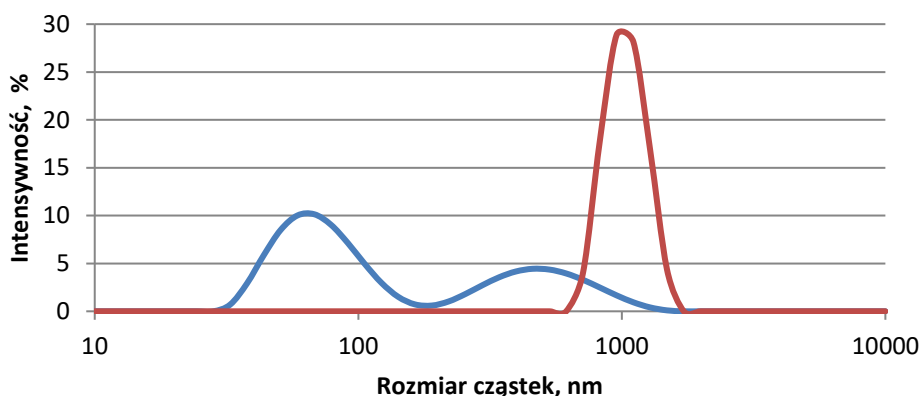
5.2. Otrzymywanie polioliu z hydrolizatu celulozy

Jak już o tym wspomniano w CZĘŚCI LITERATUROWEJ w publikacjach nie spotyka się informacji na temat zastosowania celulozy do syntezy polioli; występują natomiast informacje o wprowadzaniu celulozy w postaci sproszkowanej do ciekłego polioliu syntetyzowanego z innych surowców, który następnie jest stosowany do otrzymywania kompozycji spienianej. Nie podejmowano dotychczas prób otrzymywania polioli przez bezpośrednie nadmiarowe hydroksyalkilowanie celulozy, a opisane w literaturze tzw. upłynnianie celulozy polegało w praktyce na częściowym spęcznianiu niższych frakcji celulozy w stosowanym do otrzymywania pianek polioliu lub w specjalnie wprowadzanych do niego alkoholach wielowodorotlenowych, podczas gdy duża część celulozy pozostawała w postaci zawiesiny [112].

Podstawową wadą celulozy jest jej brak rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie, co uniemożliwia jej hydroksyalkilowanie. Wydawało się, że wady tej można uniknąć i poprawić w pewnym stopniu rozpuszczalność i reaktywność celulozy skracając jej łańcuch w wyniku degradacji spowodowanej jej hydrolizą, co opisano w pracach [113-115]. Korzystając z tych informacji przeprowadzono hydrolizę celulozy w temperaturze 45 °C w środowisku 64 % kwasu siarkowego(VI) w ciągu 2 godzin. Wykresy rozrzutu wielkości cząstek celulozy przed i po hydrolizie przedstawiono na rysunku 38.

Celuloza przed hydrolizą charakteryzowała się wielkością cząstek o wartości 800-1200 nm (rys. 38, czerwona linia). Podczas hydrolizy następuje skracanie długich łańcuchów i pojawienie się dużej frakcji cząstek o rozmiarze 50-200 nm (niebieska linia) i znacznie mniejszej – o rozmiarze 200-1200 nm. Oznaczenia masy cząsteczkowej celulozy po hydrolizie przeprowadzone metodą chromatografii żelowej wykazały obecność dwóch frakcji różniących się masą cząsteczkową; ok. 62 % stanowi frakcja o liczbowo średniej masie cząsteczkowej $M_n = 9855$ u, zaś 38 % stanowi frakcja o wartości o $M_n = 1125$ u (tabela 2). Stopnie dyspersji obu frakcji wynoszą odpowiednio 2,14 i 1,31.

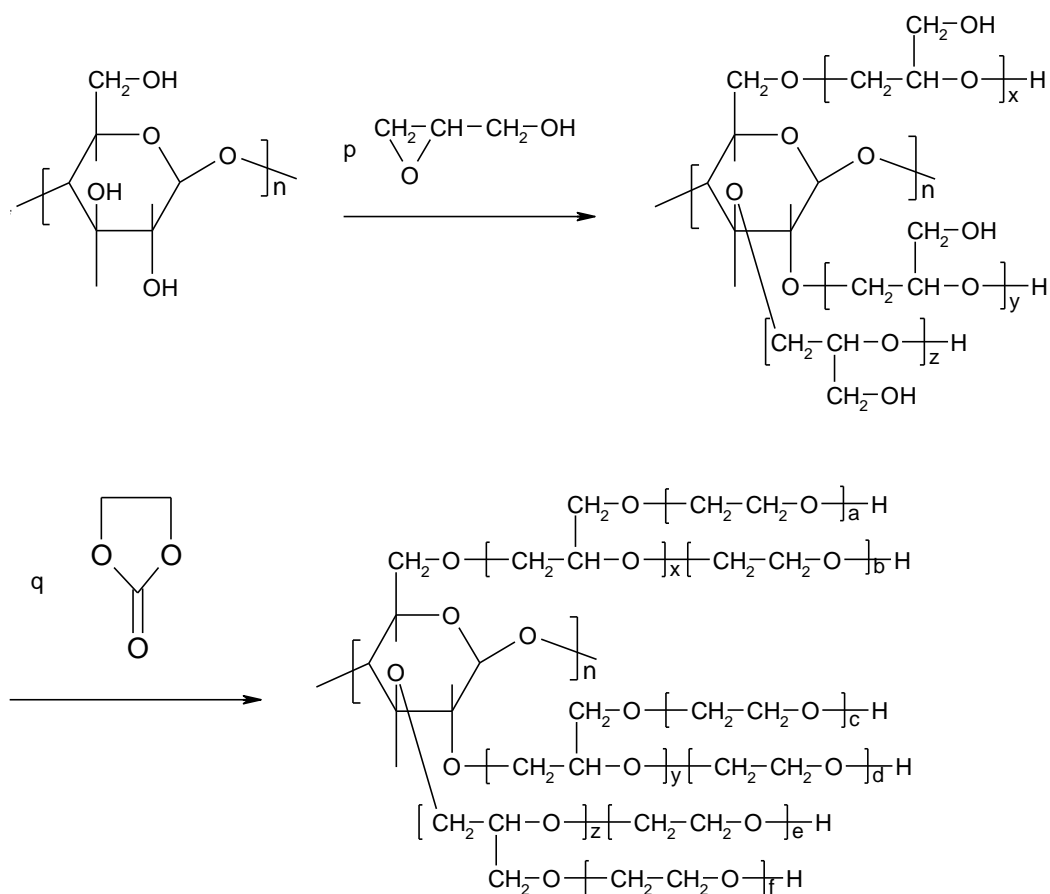
Proces otrzymywania polioliu prowadzono w ten sposób, że do GL dodawano zhydrolizowaną celulozę (HCEL) energicznie mieszając i ogrzewając w celu jej rozpuszczenia. Znaczna część celulozy reagowała już w temperaturze 155 °C, na co wskazywał występujący w tych warunkach efekt egzotermiczny.



Rysunek 38. Rozkład wielkości cząstek celulozy przed (---) i po (----) hydrolizie uzyskany metodą DLS

Pozostała część celulozy pozostawała zawieszona w środowisku reakcji i dopiero dalsze długotrwałe ogrzewanie w temperaturze 180 °C prowadziło do całkowitego roztworzenia celulozy i uzyskania polioliu o charakterze półstałej żywicy niemieszającej się z izocyjanianami. W celu upłynnienia produktu poddawano go dalszemu hydroksyalkilowaniu WE (rys. 39). Na podstawie bilansu masowego reakcji stwierdzono, że udział celulozy w strukturze otrzymanego polioliu wynosi ok. 9,3 % masowych.

Przebieg reakcji analizowano za pomocą widm IR i $^1\text{H-NMR}$ oraz techniki MALDI – ToF. W widmie IR zhydrolizowanej celulozy (rys. 40) obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań walencyjnych grup hydroksylowych przy 3424 cm^{-1} i dla drgań grup C-OH przy

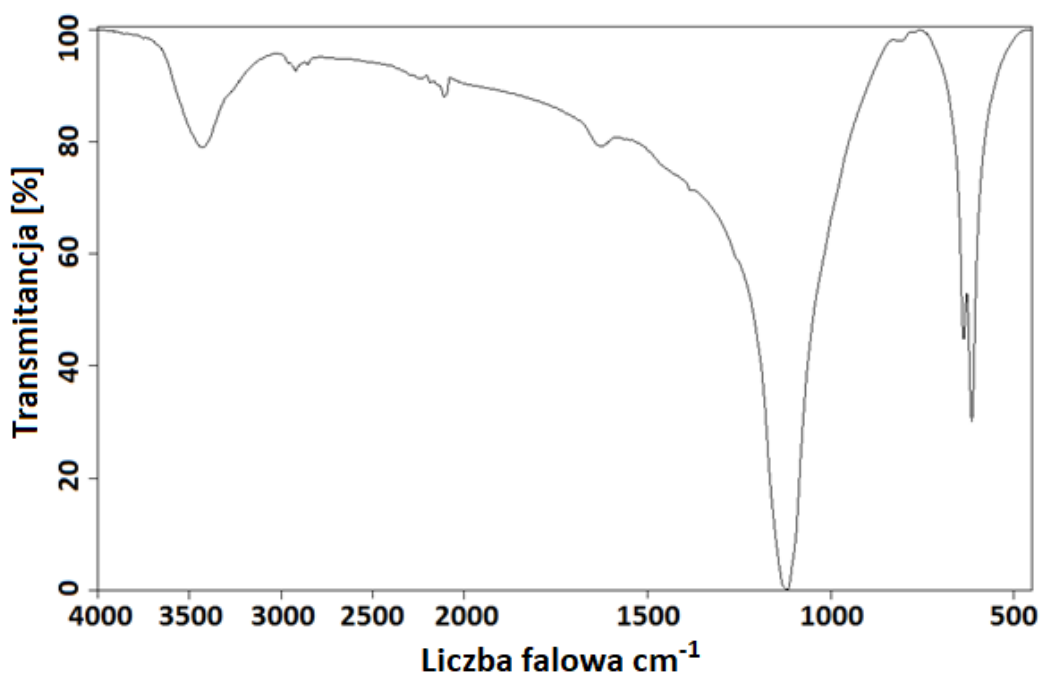


gdzie: $n(x + y + z) = p$

$n(xa + b + yc + d + e + zf) = q$

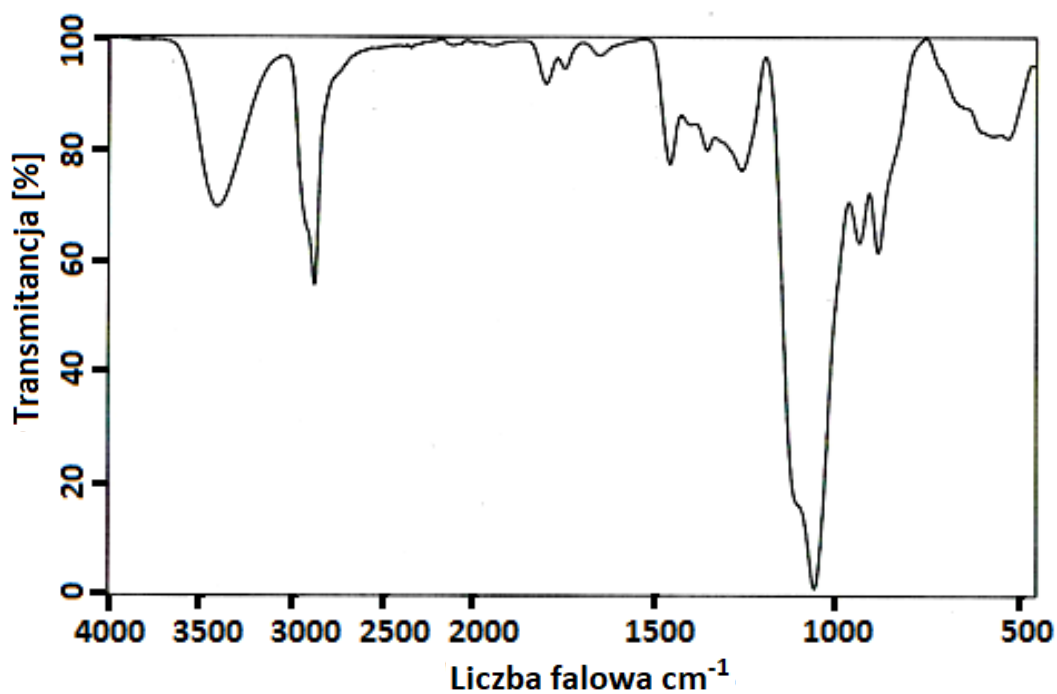
Rysunek 39. Reakcja HCEL z GL i WE

1120 cm^{-1} nakładające się na pasmo drgań eterowych C-O-C. Ponadto grupy hydroksylowe dają bardzo słabe pasmo drgań deformacyjnych przy ok. 1320 cm^{-1} i silne przy ok. 630 cm^{-1} . Na obecność grup metylenowych i metinowych wskazują pasma pochodzące od drgań walencyjnych przy 2900 cm^{-1} . W widmie IR polioliu (rys. 41) obserwuje się obecność intensywnego pasma przy 1058 cm^{-1} , wskazującego na powstawanie w produkcji grup eterowych tworzących się zarówno w reakcji zhydrolizowanej celulozy z GL jak i z WE. Ponadto następuje zwiększenie natężenia pasma przy ok. 2900 cm^{-1} w stosunku do pasma drgań walencyjnych grupy hydroksylowej (3450 cm^{-1}) wskutek powstawania coraz większej liczby grup metylenowych i metinowych w wyniku rozpadu pierścieni GL i WE i tworzenia łańcuchów oksyalkilenowych. Obecność drgań deformacyjnych tych grup obserwuje się odpowiednio przy ok. 1440-1480 i 1340 cm^{-1} , przy czym to ostatnie nakłada się na pasmo drgań deformacyjnych grup OH.

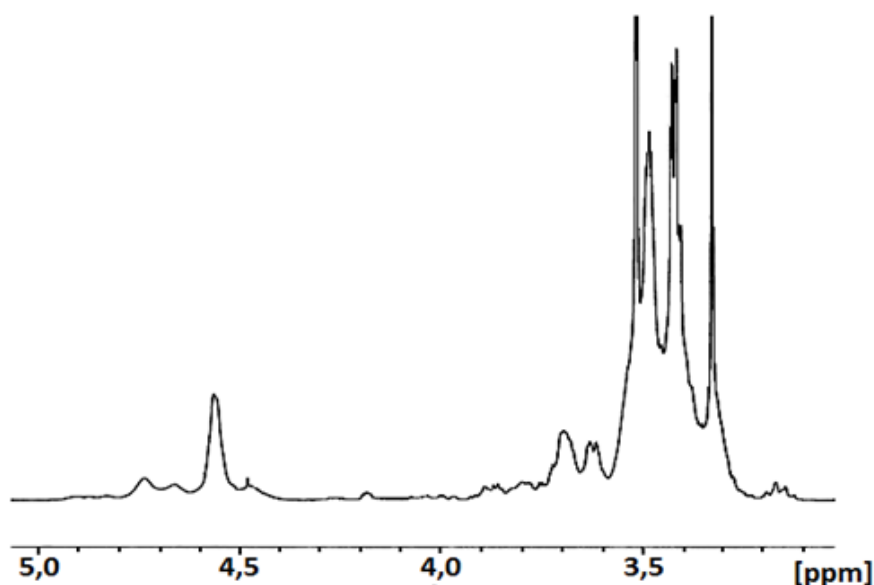


Rysunek 40. Widmo IR hydrolizatu celulozy

Na widmie $^1\text{H-NMR}$ poliolu (rys. 42) występują sygnały w zakresie 3,3-3,7 ppm pochodzące od wszystkich protonów grup metylenowych i metinowych w merze powstającego produktu. W zakresie 4,4-4,8 ppm obserwuje się sygnały pierwszo- i drugorzędowych grup hydroksylowych, które zanikają po dodaniu do układu ciężkiej wody.



Rysunek 41. Widmo IR poliolu otrzymanego na bazie hydrolizatu celulozy



Rysunek 42. Widmo $^1\text{H-NMR}$ poliolu otrzymanego na bazie hydrolizatu celulozy

Badania przeprowadzone metodą MALDI-ToF wykazały, że jako produkty małowcząstkowe spotyka się głównie produkty oksyetylenowania GL węglanem etylenu przy stosunku molowym 1:1 i większym (maksymalnie 1:8; tabela 5, lp. 2, 3, 7, 9, 12, 15, 18, 21), a także produkty reakcji oligomerów GL z WE (tabela 5, lp. 11, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 34). Niektóre wartości m/z wskazują, że otrzymane produkty uboczne mogą ulegać częściowej dehydratacji w podwyższonej temperaturze, w której prowadzona jest reakcja z WE (tabela 5, lp. 6, 8, 24, 29, 32).

Tabela 5. Analiza MALDI-ToF poliolu HCEL-GL-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	87,048	14,6	WE	88,016
2	140,888	12,5	GL + OE + Na ⁺	141,053
3	155,987	16,7	GL + OE + K ⁺	157,027
4	173,061	11,5	2 GL + OE - H ₂ O	174,089
5	196,984	71,9	2 GL + EO - H ₂ O + Na ⁺	197,079
6	217,103	11,5	2 GL + 2EO - H ₂ O	218,115
7	245,101	9,4	GL + 3 OE + K ⁺	245,079
8	261,131	9,2	2 GL + 3 EO - H ₂ O	262,142
9	289,130	19,8	GL + 4 OE + K ⁺	289,105
10	303,132	30,2	2 GL + 3 EO + Na ⁺	305,142
11	319,096	14,6	2 GL + 3 OE + K ⁺	319,116
12	333,133	36,5	GL + 5 OE + K ⁺	333,132
13	347,151	25,0	2 GL + 4 OE + Na ⁺	347,168

c.d. Tabela 5. Analiza MALDI-ToF polioliu HCEL-GL-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
14	363,130	18,8	2 GL + 4 OE + K ⁺	363,142
15	377,169	29,2	GL + 6 OE + K ⁺	377,158
16	393,985	100	3 GL + 3 OE + K ⁺	393,153
17	407,147	16,7	2GL + 5OE + K ⁺	407,168
18	421,169	18,8	GL +7 OE + K ⁺	421,184
19	437,157	16,6	3 GL + 4 OE + K ⁺	437,179
20	451,186	15,6	2 GL + 6 OE + K ⁺	451,195
21	465,193	12,5	GL + 8 OE + K ⁺	465,598
22	481,179	13,5	3 GL + 5 OE + K ⁺	481,205
23	495,208	12,3	2 GL + 7 OE + K ⁺	495,221
24	507,211	11,5	3 GL + 6 OE - H ₂ O + K ⁺	507,221
25	525,207	12,3	3 GL + 6 OE + K ⁺	525,231
26	539,224	11,5	2 GL + 8 OE + K ⁺	539,247
27	555,221	8,3	4 GL + 5 OE + K ⁺	555,242
28	569,248	10,4	3 GL + 7 OE + K ⁺	569,258
29	581,235	9,4	4 GL + 6 OE - H ₂ O + K ⁺	581,258
30	590,878	75,0	5 GL + 5 EO	590,315
31	613,280	8,4	3 GL + 8 OE + K ⁺	613,284
32	625,296	7,9	4 GL + 7 OE - H ₂ O + K ⁺	625,284
33	643,281	10,8	4 GL + 7 OE + K	643,294
35	687,296	5,2	4 GL + 8 OE + K	687,321

GL – glicydol,

OE – grupa oksyetylenowa,

H₂O – woda,

Na⁺ – kation sodu,

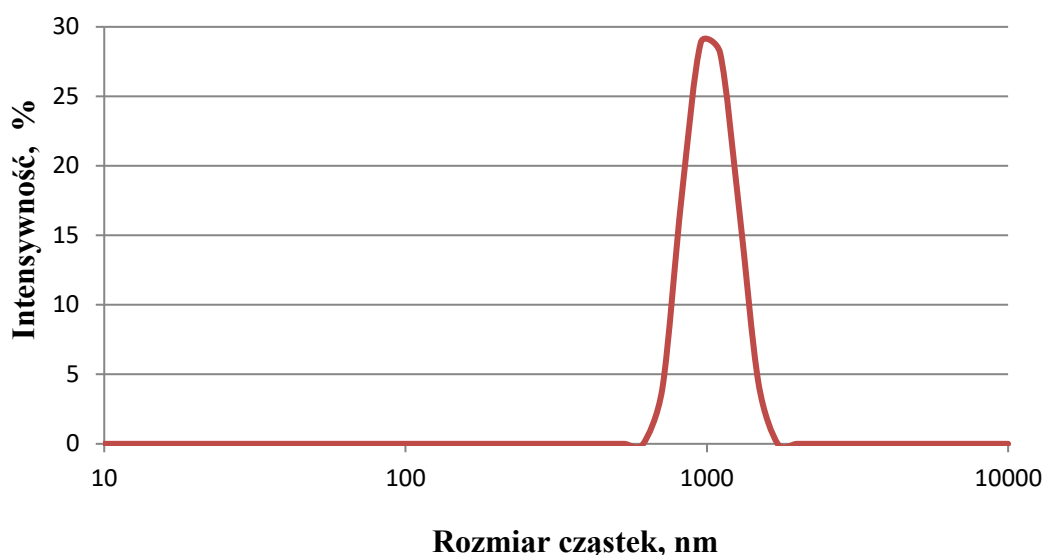
K⁺ – kation potasu,

H⁺ – proton.

Otrzymany produkt jest ciekłą żywicą, którą można łatwo wymieszać z pMDI.

5.3. Otrzymywanie polioliu z celulozy

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano celulozę o rozrzucie cząstek 800-1200 nm (rys. 43). Jako środowisko reakcji zastosowano wodę, która częściowo spęcznia celulozę. Proces prowadzono w ten sposób, że do mieszaniny wody z GL dodawano celulozę, całość energicznie mieszano i ogrzewano powoli do temperatury 180 °C w ciągu 30 godzin. Obserwowano powolne roztwarzanie celulozy. Po zakończeniu reakcji otrzymano półprodukt o charakterze powstałej żywicy niemieszającej się z izocyjanianami. W celu upłynnienia produktu poddawano go dalszemu hydroksyalkilowaniu WE.

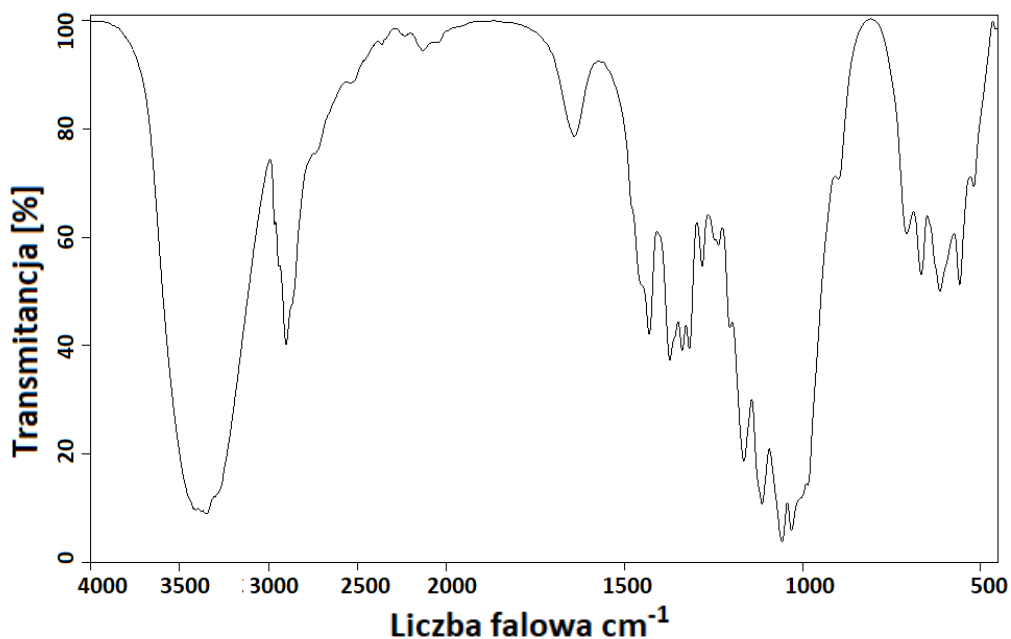


Rysunek 43. Rozrzut wielkości cząstek celulozy otrzymany metodą DLS

Na podstawie obliczeń stwierdzono, że udział celulozy w strukturze otrzymanego polioliu wynosi ok. 6,3 % masowych. Równoległe z reakcją hydroksyalkilowania celulozy zachodziła reakcja wody z GL, a następnie tak otrzymanego półproduktu z WE, co wykazano za pomocą techniki MALDI-ToF, której wyniki przedstawiono w dalszej części pracy. Przebieg reakcji analizowano ponadto za pomocą widm IR i $^1\text{H-NMR}$.

W widmie IR celulozy (rys. 44) obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań walencyjnych grup hydroksylowych przy 3350 cm^{-1} i dla drgań grup C-OH alkoholi pierwszorzędowych przy 1058 cm^{-1} i drugorzędowych przy 1165 cm^{-1} . Ponadto grupy hydroksylowe dają pasma drgań deformacyjnych w zakresie $1280\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ i 614 cm^{-1} . Na obecność grup metylenowych i metinowych wskazują pasma pochodzące od drgań walencyjnych przy ok. 2900 cm^{-1} . Ich obecność potwierdza pasmo 1430 cm^{-1} od drgań deformacyjnych grupy metylenowej. Ponadto występuje pasmo przy 1640 cm^{-1} wskazujące na możliwość absorpcji wody przez CEL.

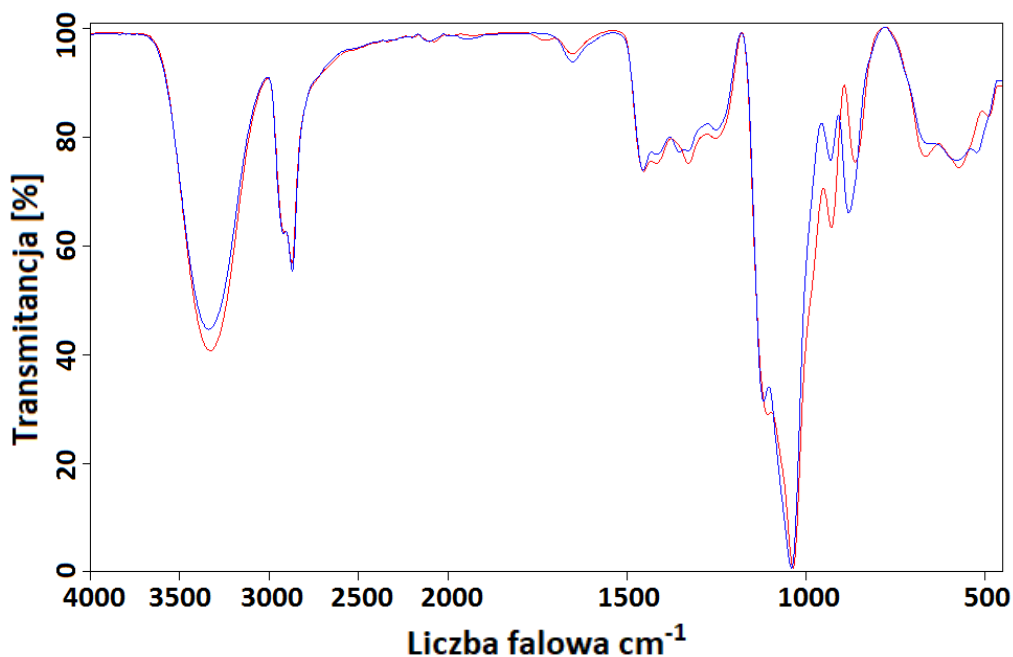
W widmie półproduktu otrzymanego w reakcjach celulozy z glicydołem w środowisku wodnym (rys. 45) obserwuje się obecność intensywnego pasma przy ok. 1035 cm^{-1} , które wskazuje na powstawanie w produkcie grup eterowych tworzących się w wyniku rozpadu pierścienia epoksydowego glicydolu. Widoczne na zboczu tego pasma przegięcie przy ok. 1100 cm^{-1} pochodzi od drgania wiązań C-OH powstających grup hydroksylowych. Grupy metylenowe i metinowe dają pasma drgań deformacyjnych odpowiednio przy 1454 i 1328 cm^{-1} . W widmie IR polioliu obserwuje się analogiczne pasma jak w widmie półproduktu, z nieznacznym wzrostem natężenia pasma przy 1035 cm^{-1} względem pasma 3350 cm^{-1}



Rysunek 44. Widmo IR celulozy

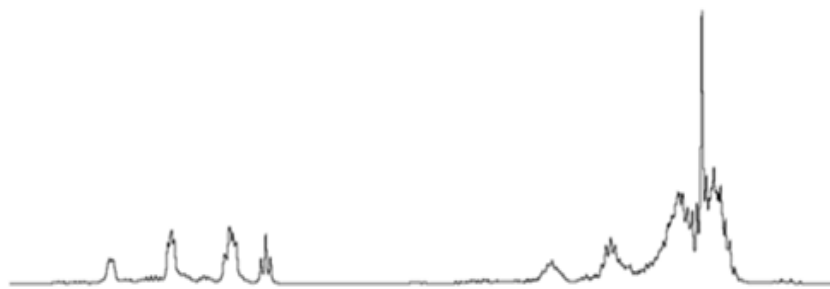
wskazującym na dalsze tworzenie grup eterowych w wyniku rozpadu pierścienia węglanu etylenu.

Widma $^1\text{H-NMR}$ półproduktu i polioliu są bardzo podobne (rys. 46). W wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego GL i pierścienia WE, wchodzące w skład łańcucha grupy metylenowe i metinowe dają sygnały w zakresie 3,2-3,7 ppm, wskazując na to, że celuloza reaguje z tymi odczynnikami hydroksyalkilującymi. W zakresie 4,4-4,8 ppm występują sygnały pierwszo- i drugorzędowych grup hydroksylowych, które zanikają po dodaniu do układu ciężkiej wody.

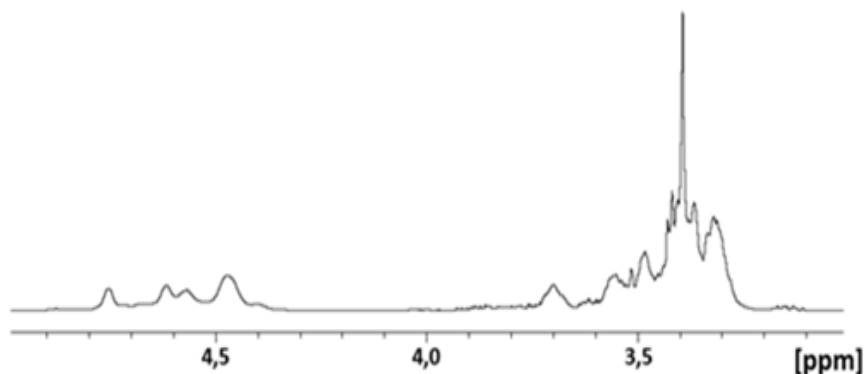


Rysunek 45. Widmo IR półproduktu $\text{CEL-GL-H}_2\text{O}$ (—) i produktu $\text{CEL-GL-H}_2\text{O-WE}$ (—)

a)



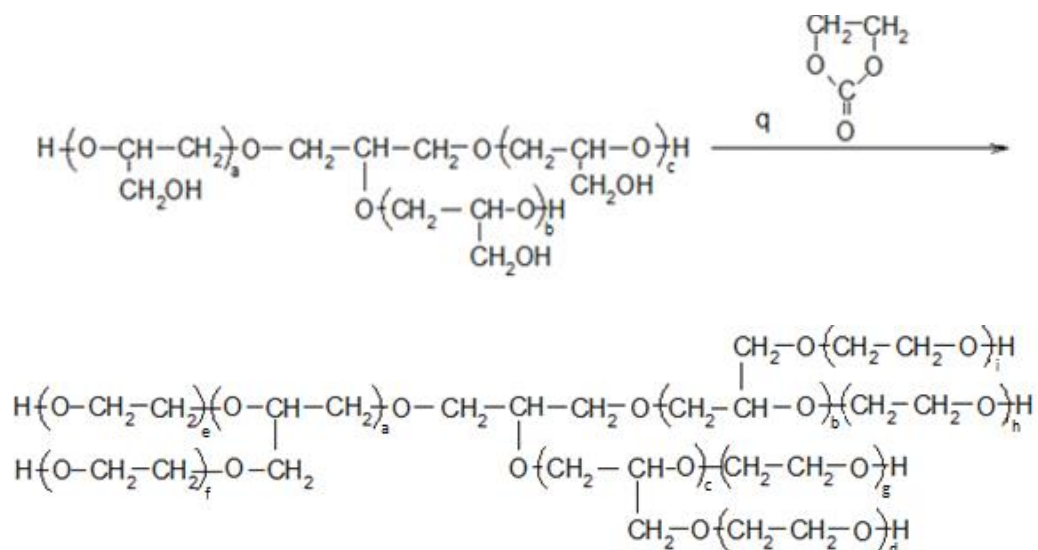
b)



Rysunek 46. Widmo ¹H-NMR półproduktu CEL-GL-H₂O (a) i produktu CEL-GL-H₂O-WE (b)

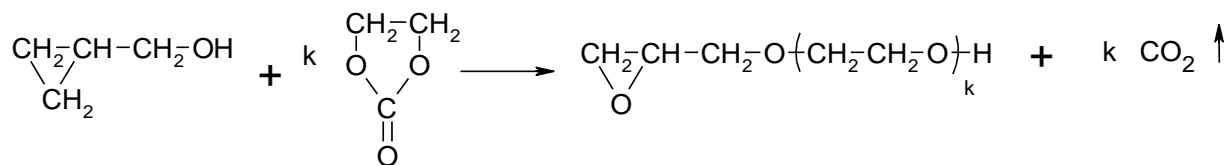
Badania przeprowadzone metodą MALDI-ToF wykazały, że w reakcji wody występującej jako środowisko reakcji z glicydołem powstaje glicerol oraz produkty jego reakcji następczej z glicydołem i węglanem etylenu (rys. 36e, tabela 6, lp. 4-20, 22-31): Jako produkty uboczne występują także produkty oksyetylenowania GL nadmiarem węgla etylenu (rys. 47a, tabela 6, lp. 6, 8, 10, 13), a także produkty reakcji oligomerów GL z WE (rys. 46b, tabela 6, lp. 3, 15-24, 26-31).

a)



gdzie: $q = af + e + bd + g + ic + h$

b)



Rysunek 47. Reakcje hydroksyalkilowania występujące w mieszaninie CEL-GL-H₂O-WE

Ze względu na obecność wspomnianych wyżej produktów oligomerycznych otrzymany polioliol ma małe liczbowo i wagowo średnie masy cząsteczkowe wynoszące odpowiednio 1650 u i 2675 u przy stopniu dyspersji Mw/Mn = 1,6. Jest ciekły i można go łatwo wymieszać z pMDI.

Tabela 6. Analiza MALDI-ToF polioliolu CEL-GL-H₂O-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	102,078	100,0	H ₂ O + OE + K ⁺	101,001
2	221,802	10,4	3 GL	222,110
3	265,806	69,2	3 GL + OE	266,137
4	322,935	7,7	H ₂ O + 3 GL + OE + K ⁺	323,111
5	336,944	4,3	H ₂ O + 2 GL + 3 OE + K ⁺	337,127
6	352,948	3,4	H ₂ O + 4 GL + K ⁺ GL + 5 OE + K ⁺	353,121 353,288
7	366,947	9,0	H ₂ O + 3 GL + 2 OE + K ⁺	367,137
8	396,944	10,6	H ₂ O + 4 GL + OE + K ⁺ GL + 6 OE + K ⁺	397,148 397,314
9	410,939	6,5	H ₂ O + 3 GL + 3 OE + K ⁺	411,163
10	426,928	4,5	2 GL + 5 OE + K ⁺ H ₂ O + 5 GL + K ⁺	427,325 427,158
11	440,946	11,6	H ₂ O + 4 GL + 2 OE + K ⁺	441,174
12	470,939	13,5	2 GL + 6 OE + K ⁺ H ₂ O + 5 GL + OE + K ⁺	471,351 471,184
13	484,94	8,2	GL + 8 OE + K ⁺ H ₂ O + 4 GL + 3 OE + K ⁺	485,367 485,200
14	514,934	13,9	2 GL + 7 OE + K ⁺ H ₂ O + 5 GL + 2 OE + K ⁺	515,377 515,211
15	544,937	14,1	3 GL + 6 OE + K ⁺ H ₂ O + 6 GL + OE + K ⁺	545,388 545,221
16	558,956	8,9	2 GL + 8 OE + K ⁺ H ₂ O + 5 GL + 3 OE + K ⁺	559,404 559,237
17	588,956	13,6	3 GL + 7 OE + K ⁺ H ₂ O + 6 GL + 2 OE + K ⁺	589,414 589,247
18	618,954	11,9	4 GL + 6 OE + K ⁺ H ₂ O + 7 GL + OE + K ⁺	619,425 619,258

c.d. Tabela 6. Analiza MALDI-ToF polioliu CEL-GL-H₂O-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
19	632,962	9,2	3 GL + 8 OE + K ⁺	633,44
			H ₂ O + 6 GL + 3 OE + K ⁺	633,274
20	662,964	11,1	4 GL + 7 OE + K ⁺	663,451
			H ₂ O + 7 GL + 2 OE + K ⁺	663,284
21	691,965	7,1	4 GL + 9 OE	692,383
22	736,992	5,9	5 GL + 7 OE + K ⁺	737,488
			H ₂ O + 8 GL + 2 OE + K ⁺	737,321
23	766,984	3,3	6 GL + 6 OE + K ⁺	767,498
			H ₂ O + 9 GL + OE + K ⁺	767,332
24	811,008	2,8	6 GL + 7 OE + K ⁺	811,524
			H ₂ O + 9 GL + 2 OE + K ⁺	811,358
25	825,027	1,5	H ₂ O + 8 GL + 4 OE + K ⁺	825,373
26	840,985	1,5	7 GL + 6 OE + K ⁺	841,535
			H ₂ O + 10 GL + OE + K ⁺	841,368
27	855,005	1,8	6 GL + 8 OE + K ⁺	855,551
			H ₂ O + 9 GL + 3 OE + K ⁺	855,384
28	884,977	1,8	7 GL + 7 OE + K ⁺	885,175
			H ₂ O + 10 GL + 2 OE + K ⁺	885,395
29	908,585	1,5	H ₂ O + 2 GL + 16 OE + K ⁺	909,467
			7 GL + 8 OE + K ⁺	909,431
30	928,995	1,1	7 GL + 8 OE + K ⁺	929,587
			H ₂ O + 10 GL + 3 OE + K ⁺	929,421
31	958,991	1,0	8 GL + 7 OE + K ⁺	959,598
			H ₂ O + 11 GL + 2 OE + K ⁺	959,431

GL – glicydol,

OE – grupa oksyetylenowa,

H₂O – woda,

K⁺ – kation potasu.

5.4. Właściwości polioli

Zbadano właściwości fizyczne uzyskanych polioli, tj. gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe i współczynnik załamania światła (tabela 7). Zaobserwowano typowe zmiany tych wielkości w funkcji temperatury (rys. 48), czyli zmniejszanie się ich wartości, co w każdym wypadku wpływa korzystnie na homogenizację kompozycji spienianej zachodzącą zawsze z efektem egzotermicznym.

Polirole otrzymane z udziałem HPC różnią się gęstością. Najmniejszą gęstością charakteryzują się polirole otrzymane w środowisku GTE. Może to być związane z długością łańcucha, większą w porównaniu do GE i luźniejszym upakowaniem łańcuchów polimeru wskutek mniejszej gęstości międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Wprowadzenie do układu glicerolu sprawia, że liczba wiązań wodorowych wzrasta, co objawia się

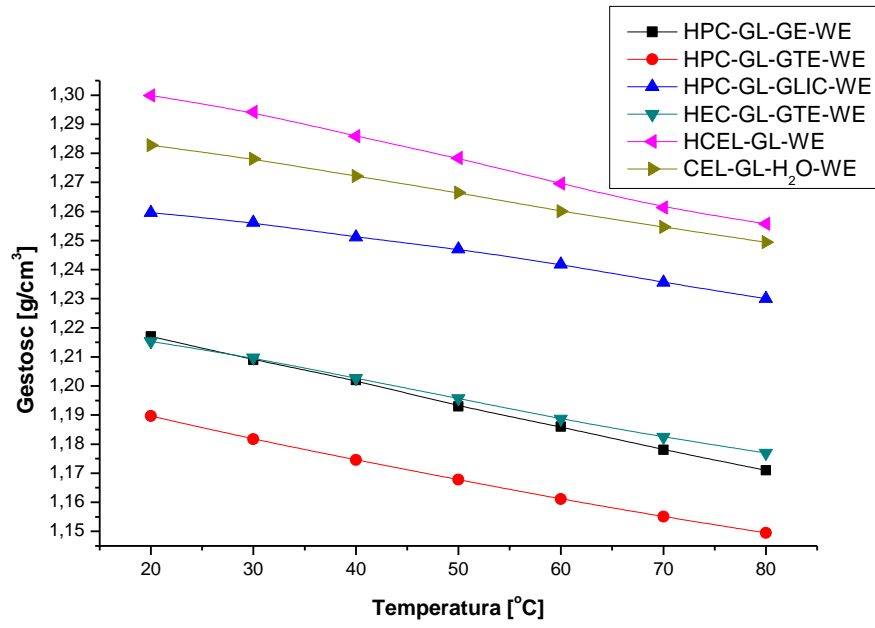
Tabela 7. Właściwości fizyczne polioli w temperaturze 20 °C

Poliol	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]	Napięcie powierzchniowe [N/m · 10 ⁻³]	Współczynnik załamania światła n _D ²⁰	Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]
HPC-GL-GE-WE	1,217	78868	50,40	1,4620	560
HPC-GL-GTE-WE	1,190	379127	50,96	1,4645	481
HPC-GL-GLIC-WE	1,260	178271	32,48	1,4745	742
HEC-GL-GTE-WE	1,215	11071	46,50	1,4630	598
HCEL-GL-WE	1,300	42325	52,92	1,4880	473
CEL-GL-H ₂ O-WE	1,283	5538	49,00	1,4770	688

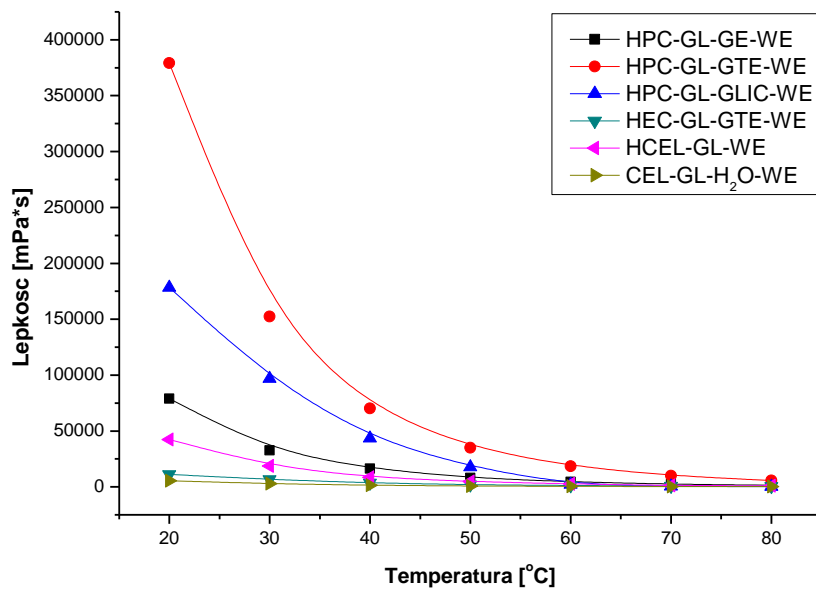
zwiększeniem gęstości polioliu HPC-GL-GLIC-WE w porównaniu z poliolem HPC-GL-GE-WE.

Największą gęstością charakteryzuje się polioli otrzymany z hydrolizatu celulozy, co może wynikać z długiego czasu reakcji jego otrzymywania prowadzonej w wysokiej temperaturze, powodującej częściową kondensację powstających łańcuchów hydroksyalkilowych. Lepkość polioli w temperaturze 20 °C jest różna. Największą lepkością charakteryzuje się polioli HPC-GL-GTE-WE co wynika z obecności dłuższego łańcucha oksyalkilenowego stosowanego glikolu. Z kolei duża lepkość polioliu HPC-GL-GLIC-WE wynika z obecności trójfunkcyjnego glicerolu wprowadzającego do układu większą liczbę grup hydroksylowych odpowiedzialnych za tworzenie silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Mniejsze lepkości polioli otrzymanych z hydrolizowanej i niehydrolizowanej celulozy wynikają z obecności krótszych łańcuchów celulozy, zdegradowanych w wyniku hydrolizy lub obecności wody w wypadku stosowania celulozy niehydrolizowanej. Wskazują na to mniejsze liczbowo średnie masy cząsteczkowe tych polioli (tabela 2). Zaobserwowano, że otrzymane poliole wykazują podobne wartości napięcia powierzchniowego z wyjątkiem polioli otrzymanego z reagentów HPC-GL-GLIC-WE, który charakteryzuje się znacznie mniejszym napięciem powierzchniowym. Z literatury [135] wynika, że napięcie powierzchniowe polioli stosowanych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych mieści się w zakresie 30-50 N/m · 10⁻³. Mała wartość napięcia powierzchniowego polioli jest korzystna, gdyż ułatwia spienianie kompozycji. Wyższa wartość, jak w większości otrzymanych polioli wymaga użycia podczas spieniania większej ilości środka powierzchniowo czynnego. Różnice właściwości fizycznych otrzymanych polioli spowodowane są zastosowaniem reagentów łączonych w różnych stosunkach molowych oraz różnymi warunkami prowadzenia syntezy, tj. czasem trwania reakcji i wysoką temperaturą. Otrzymane poliole mają liczby hydroksylowe w zakresie 473-742 mg KOH/g, które wskazują, że będą one nadawać się do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

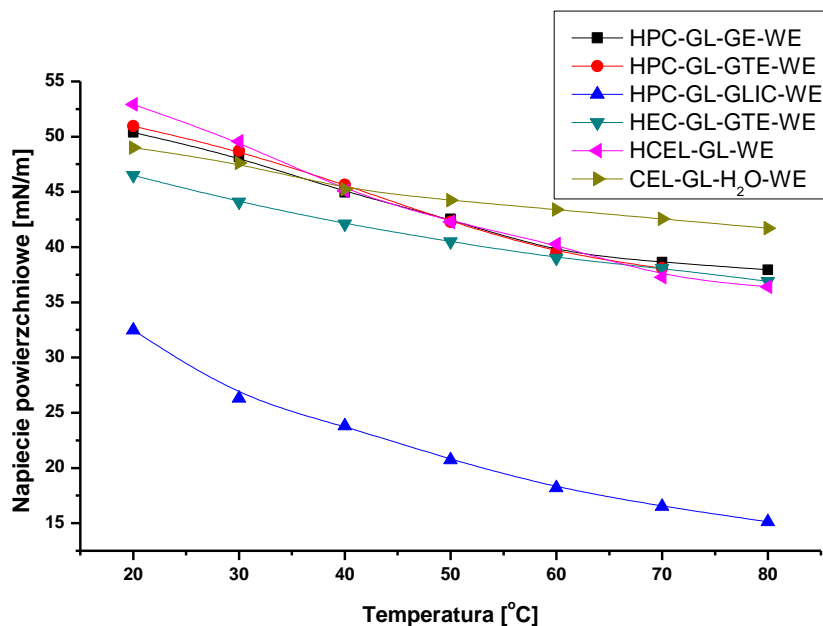
a)



b)



c)



Rysunek 48. Zmiany gęstości (a), lepkości (b) i napięcia powierzchniowego (c) polioli w funkcji temperatury

5.5. Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych

Uzyskane polioli zawierające w swojej strukturze mery (hydroksyalkilo)celulozy zastosowano do otrzymywania pianek poliuretanowych. Proces spieniania polioli przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Badanie miało na celu określenie wpływu ilości katalizatora - trietyloaminy (TEA), środka powierzchniowo czynnego (silikon L-6900), wody oraz rodzaju polioliu na przebieg spieniania (tabela 8). Po zmieszaniu wymienionych składników kompozycji do układu dodawano odpowiednią ilość pMDI i dokładnie mieszano. Przeprowadzono kilka wariantów spieniania wybierając jako optymalny ten, w którym otrzymano pianki sztywne o równomiernych, małych porach. Podczas spieniania mierzono czasy kremowania, wzrostu i schnięcia kompozycji spienianych.

Stwierdzono, że pianki poliuretanowe o optymalnych składach otrzymywane z polioli na bazie HPC i HEC wymagają zastosowania 2 lub 3 % wody, 0,2-0,7 g katalizatora oraz 4,9-9,5 g środka powierzchniowo czynnego na 100 g użytego polioliu (tabela 8, kolumny 4-6). Dość duża ilość środka powierzchniowo czynnego wynika z dużych wartości napięcia powierzchniowego otrzymanych polioli, które należy obniżyć w procesie spieniania. Współczynnik izocyjanianowy optymalnych kompozycji mieści się w zakresie 1,0-1,5 (tabela 8, kolumna 7). Czas kremowania wynosi 45-69 s, czas wzrostu mieści się w zakresie 35-72 s, natomiast czas schnięcia jest bardzo krótki lub natychmiastowy. Wynika to z obecności dużej ilości pierwszorzędowych reaktywnych grup hydroksylowych powstających w wyniku reakcji

półproduktów z WE, o czym świadczą duże wartości liczb hydroksylowych. To sprawia, że do zapoczątkowania reakcji potrzeba niewielkiej ilości katalizatora, na ogół w granicach 0,2-0,7 g/100 g poliolu. Pianki otrzymywane z poliolu na bazie hydrolizatu celulozy i celulozy spęcznianej w wodzie wykazują najlepsze właściwości użytkowe, jeśli do sporządzenia kompozycji spienianej zastosuje się 2 % wody i odpowiednio 1,3 lub 0,3 g katalizatora oraz 3,1-3,9 g środka powierzchniowo czynnego na 100 g użytego poliolu (tabela 8, kolumny 4-6). Współczynnik izocyjanianowy tak otrzymanych pianek wynosi 1,0. Należy nadmienić, że zmiana optymalnego składu kompozycji prowadzi do otrzymania pianek o niekorzystnych właściwościach. Zastosowanie większej ilości wody sprawia, że otrzymane pianki stają się kruche; przy mniejszej ilości wody wzrasta wyraźnie ich gęstość pozorna. Zwiększenie ilości katalizatora sprawia, że pianka ma duże pory, zmniejszenie – powoduje obniżenie stopnia spienienia i wzrost gęstości pozornej. Istotną rolę odgrywa również współczynnik izocyjanianowy, zbyt duża lub zbyt mała ilość izocyjanianu sprawia, że pianki są niedotwardzone i mają lepka, kleistą powierzchnię.

Pianka otrzymana z poliolu uzyskanego w wyniku hydroksyalkilowania celulozy niehydrolizowanej wykazuje znacznie dłuższy czas kremowania (129 s) i czas wzrostu (157 s) w stosunku do pianki otrzymywanej z hydrolizatu celulozy (której czasy kremowania i wzrostu to 32 s), co wiąże się z użyciem znacznie mniejszych ilości katalizatora. Powierzchnia obu pianek jest sucha po upływie 1 s (tabela 8, kolumny 8-10).

Zbadano następujące właściwości otrzymanych pianek: gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów, współczynnik przewodzenia ciepła, odporność termiczną, wytrzymałość na ściskanie, indeks tlenowy; ponadto przeprowadzono analizę termogravimetryczną, analizę DSC, oraz badanie wielkości i kształtu porów. Błąd oznaczeń nie przekraczał: w wypadku gęstości pozornej i chłonności wody 1,5 %, stabilności wymiarów 2,1 %, ubytku masy w podwyższonej temperaturze 0,5 %, współczynnika przewodzenia ciepła 0,3 %, wytrzymałości na ściskanie 2,1 % przy 10,00 % odkształceniu próbki. Wszystkie wymienione parametry są istotne dla oceny jakości i zastosowania pianek, a ich znaczenie może różnić się w zależności od konkretnych zastosowań. Ważnym parametrem decydującym o zastosowaniu pianek jest ich gęstość pozorna. Pośrednio wpływa ona na inne właściwości fizyczne, np. na wytrzymałość na ściskanie. Gęstość pozorna otrzymanych pianek mieści się zwykle w zakresie 58-67 kg/m³ (tabela 9). Największą gęstością pozorną charakteryzuje się pianka otrzymana z poliolu HCEL-GL-WE (72,9 kg/m³), najmniejszą zaś pianka otrzymana z poliolu HPC-GL-GTE-WE (58,1 kg/m³). Otrzymane pianki charakteryzują się dobrą stabilnością wymiarów w temp. 150 °C (tabela 10). Wykazują skurcz

Tabela 8. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Pianka otrzymana z poliolu	Symbol kompozycji	Ilość składnika [g/100 g poliolu]				Współczynnik izocyjanowy	Przebieg spieniania			Uwagi
		pMDI	Woda [%]	TEA	silikon L-6900		czas kremowania [s]	czas wzrostu[s]	czas schnięcia [s]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
HPC-GL-GE-WE	A1	120	2	2,7	7,0	0,9	18	13	20	półsztywna, pęka po wyschnięciu
	A2	144	2	2,7	6,2	1,0	22	20	30	sztywna, małe pęknięcia
	A3	144	2	1,6	3,9	1,0	22	38	7	występuje kolaps, pęknięcia
	A4*	160	2	0,5	9,5	1,2	45	37	natychmiast	sztywna, małe pory
HPC-GL-GTE-WE	B1	168	3	1,6	7,8	1,4	33	30	20	występuje kolaps, małe pory
	B2	168	2	1,6	7,8	1,4	22	19	10	ulega deformacji
	B3	152	2	1,6	7,8	1,3	22	21	12	duży efekt cieplny, ulega deformacji
	B4	168	2	0,5	7,8	1,4	46	58	60	sztywna, małe pory
	B5*	175	2	0,2	8,8	1,5	61	35	natychmiast	małe pory, sztywna
HPC-GL-GLIC-WE	C1	92	2	2,7	7,8	0,5	17	8	1	bardzo twarda, sztywna
	C2	156	2	2,7	7,8	1,0	17	10	1	sztywna po 7 min.
	C3	168	3	2,7	7,8	1,0	25	17	1	sztywna, małe pory
	C4*	168	3	0,7	5,8	1,0	69	72	7	sztywna, twarda
HEC-GL-GTE-WE	D1	148	2	1,1	4,7	1,0	22	12	1	pianka półsztywna
	D2	156	3	1,1	4,7	1,0	28	20	1	półsztywna
	D3	164	4	1,1	4,7	1,0	37	30	7	sztywna
	D4	176	3	1,1	4,7	1,2	23	14	1	małe pory
	D5*	176	3	0,3	4,9	1,2	51	58	1	sztywna, małe, regularne pory
HCEL-GL-WE	E1	140	2	2,7	3,9	1,2	26	13	5	krucha
	E2	120	2	2,7	3,9	1,0	22	14	1	mały stopień spienienia
	E3	140	3	2,7	3,9	1,1	21	16	15	małe pory, krucha
	E4	160	3	2,7	3,9	1,3	21	17	62	krucha
	E5	120	3	2,7	3,9	1,0	20	13	22	krucha
	E6	120	2	0,5	3,9	1,0	63	180	50	duże pory, miękka
	E7	120	2	0,9	3,9	1,0	63	180	50	duże pory
	E8*	120	2	1,3	3,9	1,0	32	32	1	małe pory

c.d. Tabela 8. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji	Ilość składnika [g/100 g polioliu]				Współczynnik izocyjanowy	Przebieg spieniania			Uwagi
		pMDI	Woda [%]	TEA	silikon L-6900		czas kremowania [s]	czas wzrostu[s]	czas schnięcia [s]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CEL-GL-H ₂ O-WE	F1	160	2	2,5	3,1	1,0	27	18	5	duże pory
	F2	160	2	2,2	2,7	1,0	30	20	5	pęka, duże pory, kolaps
	F3	170	2	1,3	3,1	1,1	42	30	7	duże pory,
	F4	160	2	0,8	3,1	1,0	52	52	1	sztywna, małe pory
	F5	160	2	0,5	3,1	1,0	66	67	1	sztywna, małe pory,
	F6*	160	2	0,3	3,1	1,0	129	157	1	sztywna, małe pory,
	F7	185	3	0,3	3,1	1,1	125	165	2	półsztywna, duże pory

kompozycje oznaczone * poddano dalszym badaniom właściwości

Tabela 9. Niektóre właściwości otrzymanych pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8)	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% obj.]			Współczynnik przewodzenia ciepła, Λ [W/m·K]
			po 5 min.	po 3 h	po 24h	
HPC-GL-GE-WE	A4*	61,6	1,30	1,76	3,62	0,0358±0,0001
HPC-GL-GTE-WE	B5*	58,1	0,25	0,89	2,12	0,0354±0,0001
HPC-GL-GLIC-WE	C4*	60,4	2,52	4,09	6,11	0,0367±0,0001
HEC-GL-GTE-WE	D5*	66,6	2,50	3,59	6,07	0,0366±0,0001
HCEL-GL-WE	E8*	72,9	1,47	3,12	4,94	0,0364±0,0001
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	60,5	4,47	5,40	6,56	0,0338±0,0001

Tabela 10. Stabilność wymiarów otrzymanych pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8)	Stabilność wymiarów w temperaturze 150 °C					
		Zmiana długości [%]		Zmiana szerokości [%]		Zmiana grubości [%]	
		po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h
HPC-GL-GE-WE	A4*	+3,51	+3,12	+6,72	+6,09	+1,19	+1,01
HPC-GL-GTE-WE	B5*	+3,13	+4,56	-5,07	-4,16	-3,53	-2,89
HPC-GL-GLIC-WE	C4*	-1,17	-1,66	-0,26	-0,95	-0,71	-1,48
HEC-GL-GTE-WE	D5*	-1,18	-1,91	-0,74	-1,73	-0,57	-1,58
HCEL-GL-WE	E8*	-0,67	-0,80	-3,36	-4,00	-1,37	-1,51
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	-0,69	-0,44	-1,45	0,27	-2,52	-3,06

maksymalnie dochodzący do 4,0 % po 40 h wygrzewania. Wyjątek stanowią kompozycje otrzymane z polioli syntezowanych w środowisku glikoli, niektóre z nich rozszerzają się w trakcie ogrzewania o 6,7 % co sugeruje, że pianki te powinny być stosowane w temperaturze niższej niż 150 °C. Niekiedy obserwuje się skurcz w jednym kierunku a wydłużenie w innym. Związane jest to z rozprężaniem gazu zawartego w komórkach, który zwiększa swoją objętość podczas wygrzewania pianek, powodując pęknięcie komórek, a rozrywając je wywołuje skurcz. Zmiany wymiarów linowych otrzymanych pianek mieszczą się na ogół w zakresie dopuszczalnych zmian przyjmowanych dla spienionych tworzyw poliuretanowych, które wynoszą 3-5 %. Oznaczony współczynnik przewodzenia ciepła wynosi 0,0338-0,0367 W/m·K (tabela 9). W wypadku typowych sztywnych pianek poliuretanowych wartości te mieszczą się zazwyczaj w zakresie 0,020 do 0,035 W/mK [9]. Wszystkie pianki charakteryzują się małą chłonnością wody nieprzekraczającą kilku procent (tabela 9). To wskazuje na obecność w ich strukturze głównie zamkniętych porów i jest korzystne do zastosowania pianki jako izolatora termicznego. Mała chłonność wody pianki jest korzystna, gdyż umożliwia jej użycie jako materiału izolacyjnego w warunkach dużej wilgotności, np. w budownictwie, przyjmuje się, że nie powinna ona przekraczać 3-5 %. Ten warunek spełniają pianki uzyskane z polioli HPC-GL-GE-WE, HPC-GL-GTE-WE, HCEL-GE-WE.

Wykonano zdjęcia porów otrzymanych pianek mikroskopem Nikon Eclipse LV 100 POL (rys. 49, aneks rys. A 7). Analizę statystyczną (średnia wielkość porów) przeprowadzono na podstawie uzyskanych mikrofotografii. Stwierdzono że wszystkie badane pianki mają pory owalne. W tabeli 11 podano ich większą i mniejszą średnicę. Długość porów waha się w granicach 140-340 nm a szerokość 70-140 nm. Wielkość porów na ogół koresponduje z chłonnością wody przez piankę. Większe pory ułatwiają pochłanianie wody na powierzchni pianki, stąd charakteryzują się one większą chłonnością wody jak np. pianki otrzymane z polioli HPC-GL-GLIC-WE, HEC-GL-GTE-WE i HCEL-GL-WE. Ekspozycja w tempera-

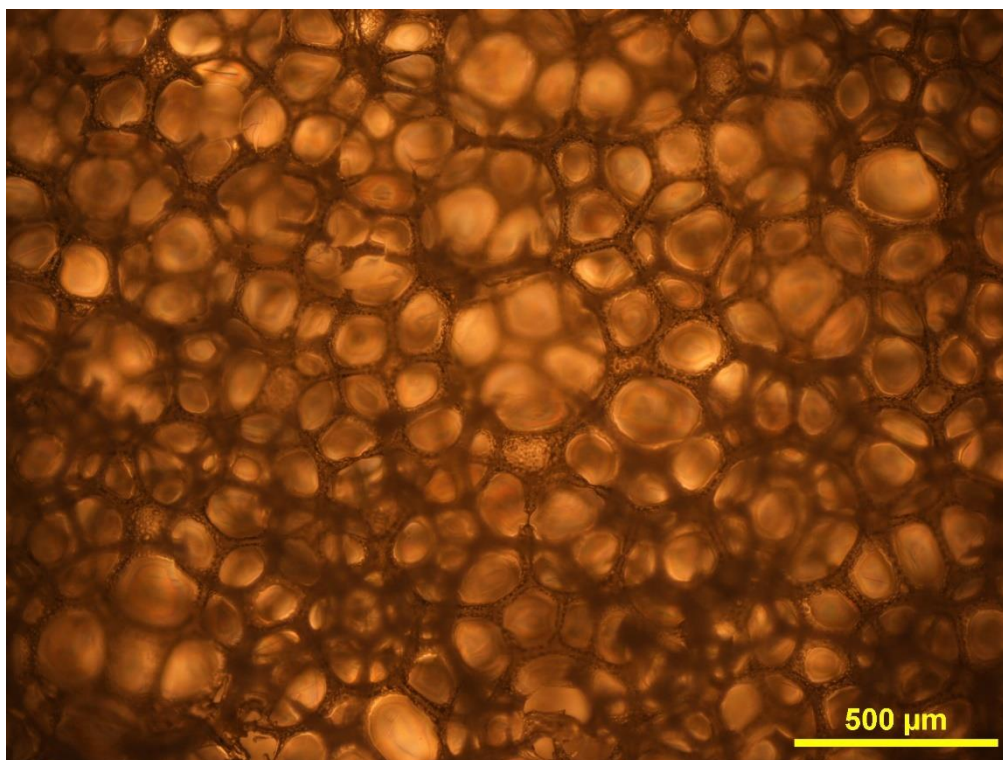
turze 150 °C powoduje zwiększenie wielkości porów spowodowane rozprężaniem dwutlenku węgla (rys. 49b). W temperaturze 175 °C następuje dalsze rozciąganie porów, a także kurczenie się niektórych komórek w wyniku ich pęknięcia spowodowanego wydzielaniem się dwutlenku węgla (rys. 49c). W temperaturze 200 °C widać już wyraźnie pęknięcie porów oraz zwęglanie ścianek porów prowadzące do ich grafityzacji (rys. 49c).

Na podstawie analizy wielkości porów pianek można stwierdzić, że pianki o największych porach uzyskano z kompozycji, w której skład wchodzi (hydroksyetylo)celuloza, natomiast piankę o najmniejszym rozmiarze porów otrzymano z polioli HPC-GL-GTE-WE oraz CEL-GL-H₂O-WE (tabela 11).

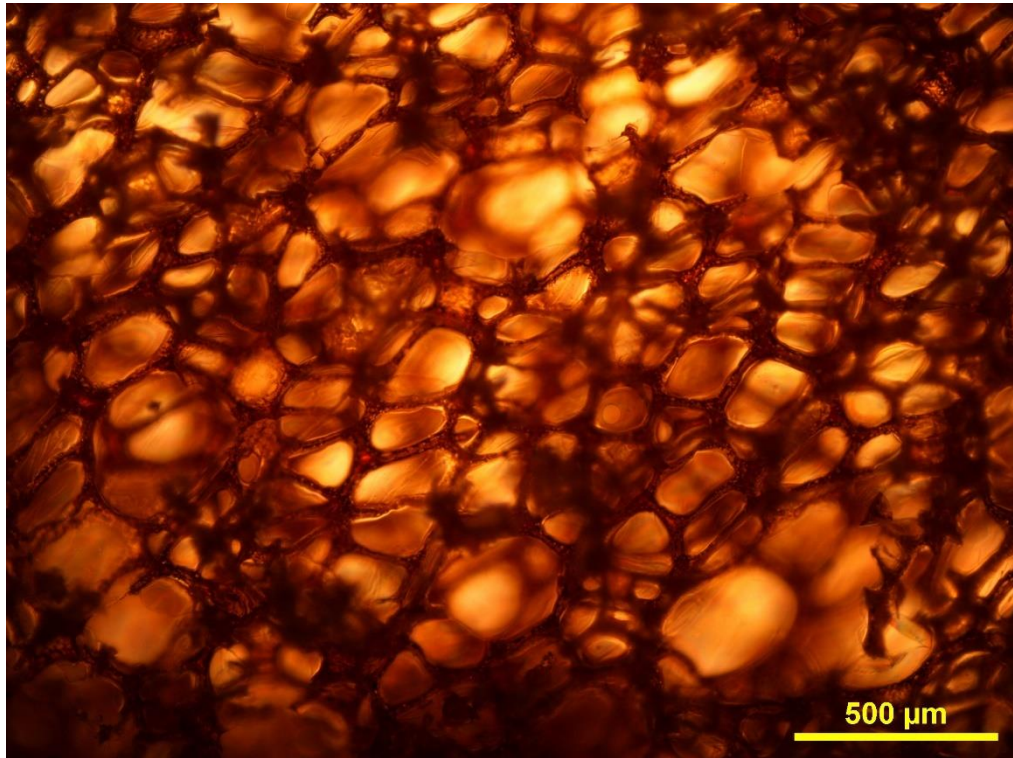
Tabela 11. Wielkość porów otrzymanych pianek

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8)	Dłuższa średnica [μm]	Krótsza średnica [μm]
HPC-GL-GE-WE	A4*	230 ± 15	70 ± 13
HPC-GL-GTE-WE	B5*	140 ± 14	90 ± 13
HPC-GL-GLIC-WE	C4*	280 ± 22	100 ± 12
HEC-GL-GTE-WE	D5*	340 ± 23	110 ± 21
HCEL-GL-WE	E8*	290 ± 20	170 ± 16
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	140 ± 15	110 ± 14

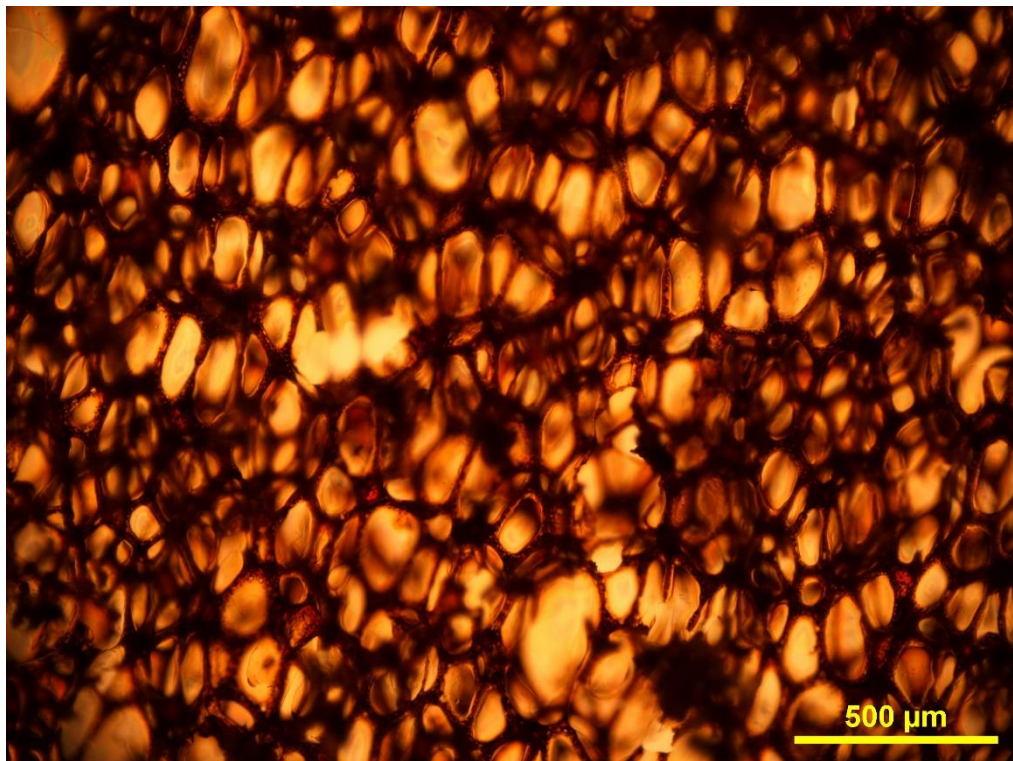
a)



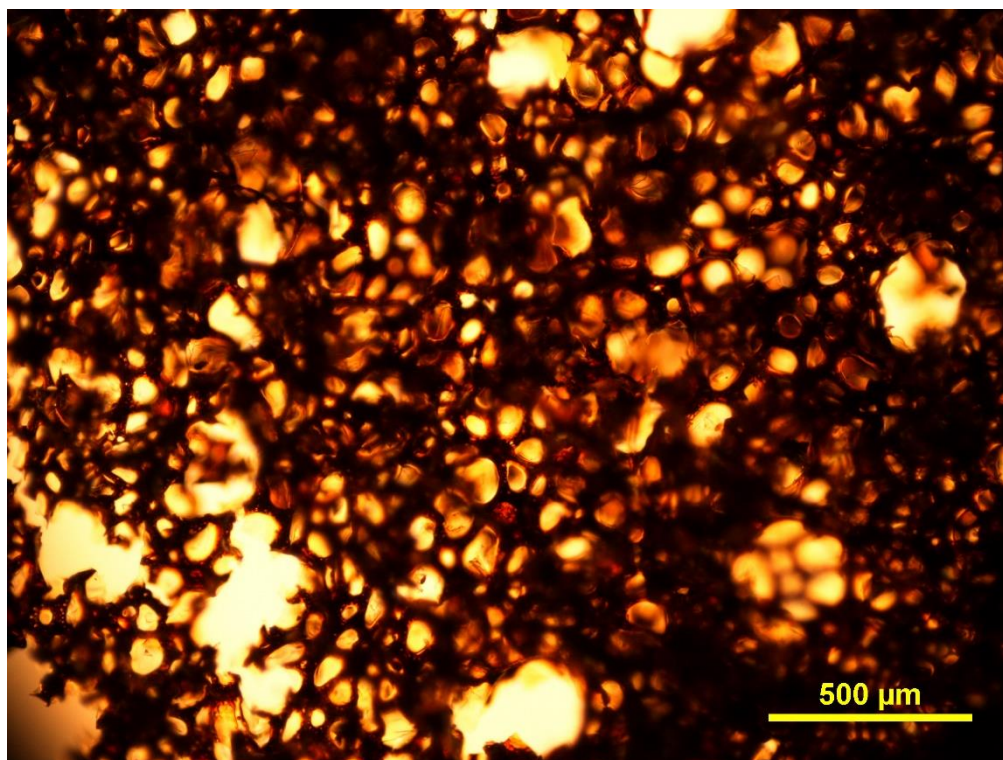
b)



c)



d)

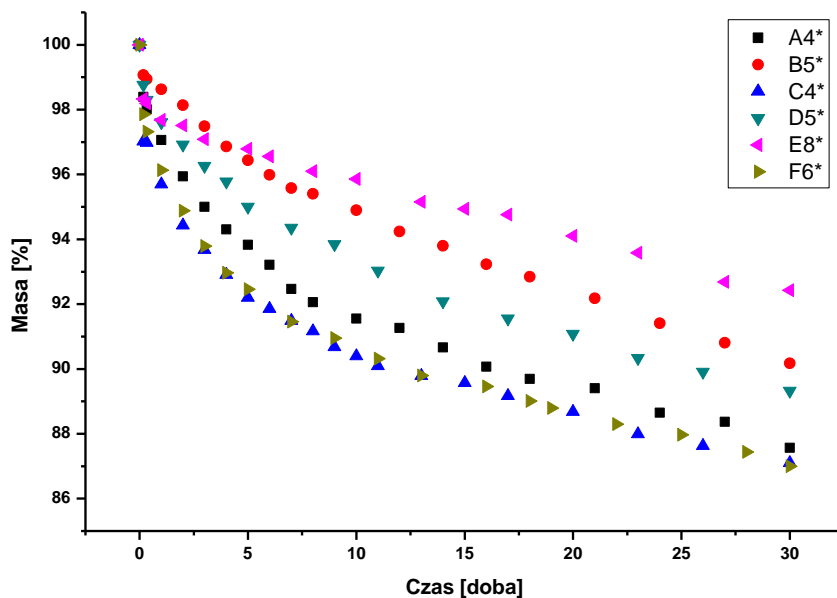


Rysunek 49. Cyfrowy obraz pianki poliuretanowej otrzymanej z polioliu CEL-GL-H2O-WE (F6) przed ekspozycją temperaturową (a); po 30 dniach ogrzewania w temperaturze 150 °C (b); w 175 °C (c); w 200 °C (d) w powiększeniu 5x

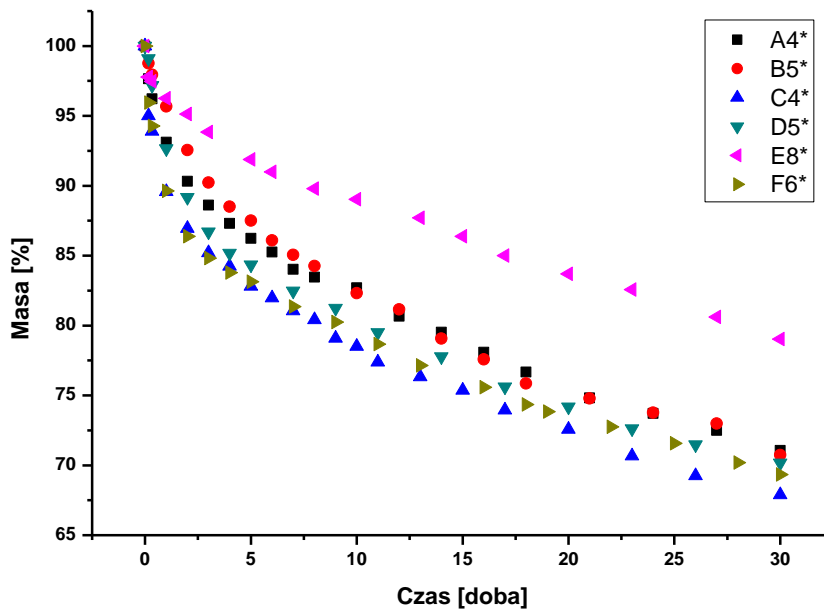
Pianki poddano badaniu statycznej odporności termicznej ekspozując je w temperaturze 150, 175 i 200 °C przez 30 dni oraz dokonując pomiaru ubytku masy i oceniając ich wytrzymałość na ściskanie przed i po ekspozycji. Zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się masy pianek, przy czym największe ubytki obserwowano w trakcie pierwszej doby wygrzewania (rys. 50). Stwierdzono, że otrzymane pianki charakteryzują się dużą odpornością termiczną. Pianki są odporne na działanie temperatury nawet 175 °C (tabela 12). Największą odporność termiczną wykazują pianki otrzymane z hydrolizatu celulozy, ich ubytek masy po 30-dniowej ekspozycji w 150 °C wynosi 7,6 %, natomiast nie są one odporne na działanie temperatury 200 °C, ponieważ w trakcie ekspozycji w tej temperaturze ulegają znacznym deformacjom. Przyczyną tego są zmiany ciśnienia gazu wypełniającego komórki pianki, następujące pod wpływem wzrostu temperatury. Bardzo dużą odpornością termiczną w temperaturze 150 °C charakteryzują się pianki otrzymane z polioliu, w którym do syntezy zastosowano GTE. Ich ubytek masy wynosi 9,8 %. Największą odpornością termiczną w 200 °C charakteryzuje się pianka otrzymana na bazie HEC wykazując ubytek masy ok. 36 % (tabela 12). Jej odporność termiczna jest porównywalna do termoodpornych pianek poliuretanowych zawierających w swojej strukturze pierścienie izocyjanurowe, 1,3,5-triazynowe i purynowe [135]. Stwierdzono, że pianki uzyskane z polioli HPC-GL-GE-WE

oraz HPC-GL-GTE-WE są odporne na temperaturę 150 °C i 175 °C, w której ich ubytek masy wynosi odpowiednio 9,8-12,4 % i ok. 29,0 %; nie są natomiast odporne na temperaturę 200 °C, ponieważ w tych warunkach ubytek ich masy po miesięcznej ekspozycji jest bardzo duży i osiąga wartość 44,5- 45,3 % mimo wzrostu ich wytrzymałości na ściskanie (tabela 12).

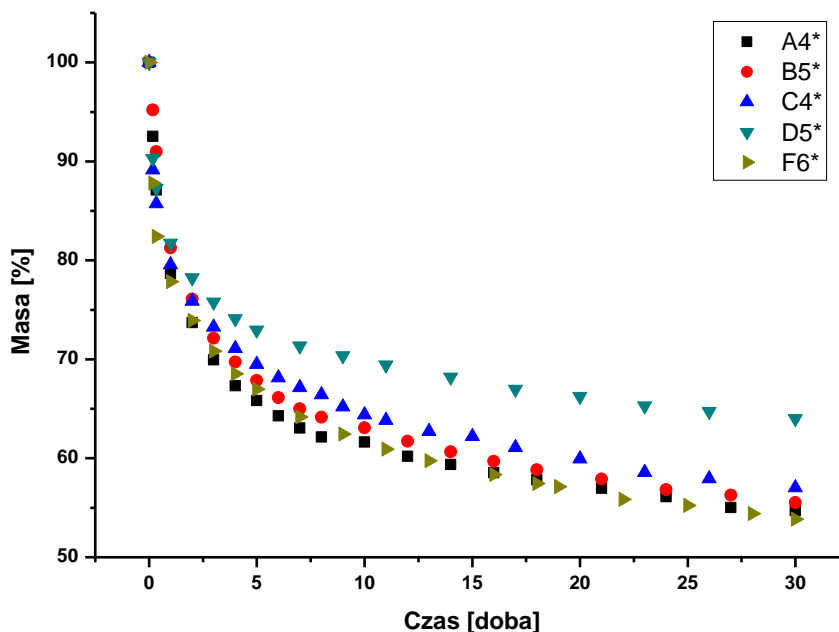
a)



b)



c)



Rysunek 50. Zmiany masy pianek poliuretanowych podczas 30-dniowego wygrzewania w temperaturze 150 °C (a), 175 °C (b) i 200 °C (c); (legenda przedstawia symbole pianek zgodnie z tabelą 8)

Wytrzymałość na ściskanie badanych pianek poliuretanowych jest typowa jak dla pianek sztywnych i mieści się w zakresie 0,205-0,279 MPa z wyjątkiem pianki otrzymanej z polioliu syntezowanego z dodatkiem GE, która wykazuje prawie dwa razy większą wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 0,475 MPa (tabela 12).

Tabela 12. Ubytek masy po 30-dniowej ekspozycji temperaturowej i wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8)	Ubytek masy w % po 30-dniowej ekspozycji w temperaturze [°C]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
		150	175	200	przed ekspozycją	po ekspozycji w temperaturze [°C]		
						150	175	200
HPC-GL-GE-WE	A4*	12,43	28,94	45,30	0,475	0,499	0,533	0,606
HPC-GL-GTE-WE	B5*	9,83	29,27	44,48	0,279	0,350	0,549	0,725
HPC-GL-GLIC-WE	C4*	12,90	31,91	42,99	0,205	0,392	0,411	0,424
HEC-GL-GTE-WE	D5*	10,68	29,83	35,99	0,235	0,294	0,788	-
HCEL-GL-WE	E8*	7,57	20,97	-	0,212	0,325	0,410	-
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	13,00	30,67	46,15	0,234	0,284	0,379	0,519

Zauważono, że po ekspozycji temperaturowej w 150 °C wszystkie pianki wykazują wzrost wytrzymałości na ściskanie. Jest on wynikiem ich dosieciowywania. Z kolei w wyższej temperaturze (175 °C) następuje ich powolna degradacja, która prowadzi w konsekwencji do zmiany struktury pianki polegającej na jej częściowym zwęglaniu i tworzeniu struktury charakteryzującej się zwiększoną wytrzymałością na ściskanie. Po ekspozycji w temperaturze 175 °C największym przyrostem wytrzymałości, o około 235 %, charakter-

ryzuje się pianka otrzymana z polioliu HEC-GL-GTE-WE (D5*), ale w temperaturze 200 °C ulega ona deformacji. Pianka otrzymana z polioliu HPC-GL-GTE-WE wykazuje wzrost wytrzymałości na ściskanie, nawet w temperaturze 200 °C. Pozostałe właściwości użytkowe omawianej pianki również są korzystne, mała gęstość pozorna i mały ubytek masy podczas wygrzewania wskazują, że pianka może pracować w podwyższonej temperaturze. Pianki otrzymane z polioliu HEC-GL-GTE-WE i HCEL-GL-WE nie mogą być użytkowane w temperaturze 200 °C ze względu na ich deformację w tej temperaturze

Analiza termiczna TG i DTG potwierdziła, że pianki uzyskane z polioliu otrzymanego z HPC w środowisku GE i GTE oraz ze zhydrolizowanej celulozy charakteryzują się znaczną odpornością termiczną. Temperatura, w której tracą one 5 % swojej masy wynosi 258-274 °C, a temperatura maksymalnej szybkości rozkładu mieści się w zakresie 293- 328 °C (tabela 13), przy czym nieco większą termoodpornością charakteryzuje się pianka otrzymana z polioliu HCEL-GE-WE.

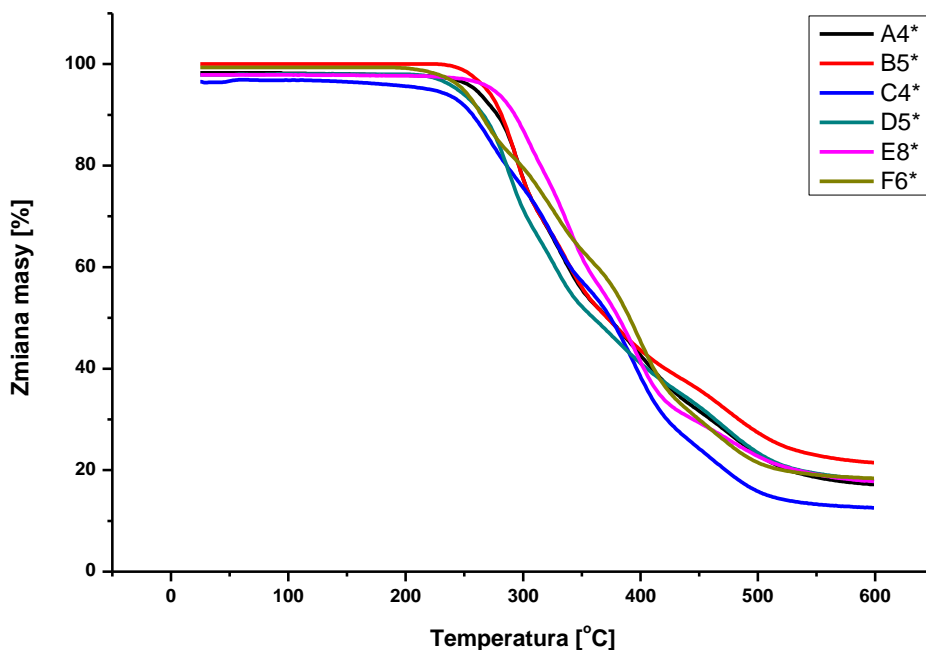
Tabela 13. Badania termogravimetryczne oraz temperatura zeszklenia pianek poliuretanowych

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8)	T₅ % [°C]	T₁₀ % [°C]	T₂₅ % [°C]	T₅₀ % [°C]	T_{max} rozkładu [°C]	T_g [°C]
HPC-GL-GE-WE	A4*	258	277	304	371	305	118
HPC-GL-GTE-WE	B5*	269	280	304	371	293	92
HPC-GL-GLIC-WE	C4*	221	257	301	375	392	76
HEC-GL-GTE-WE	D5*	237	262	292	351	293	80
HCEL-GL-WE	E8*	274	293	326	380	328	*
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	245	263	314	390	397	97

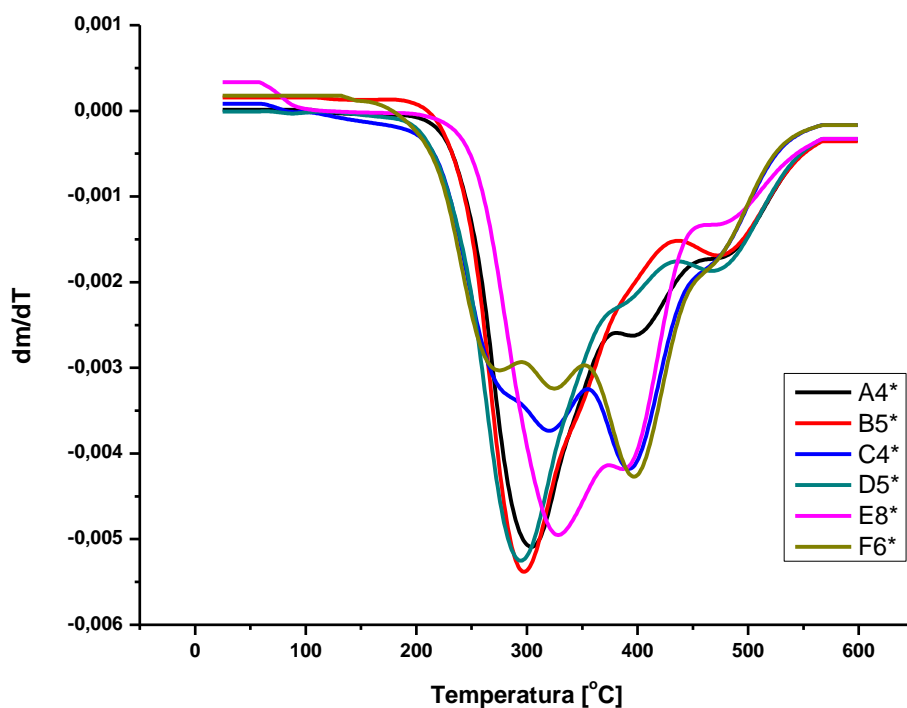
* w zakresie -40 °C do 220 °C pianka nie wykazuje temperatury zeszklenia

Analiza DSC wykazała, że pianka otrzymana z polioliu na bazie hydrolizatu celulozy charakteryzuje się najwyższą temperaturą zeszklenia mieszczącą się poza badanym zakresem, a pozostałe pianki mają temperaturę zeszklenia oscylującą w zakresie 76-118 °C (tabela 13, aneks rys. A8 – A13). Jej 5 % ubytek masy obserwuje się w temperaturze 274 °C, a 50 % w temperaturze 380 °C. Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu wynosi 328 °C. Na krzywej dm/dT w funkcji temperatury obserwuje się zasadniczo dwa maksima odpowiadające ubytkowi masy w temperaturze 290-310 °C i 390 °C. Pierwszy odpowiada rozkładowi poliuretanu do amin i dwutlenku węgla [135]. Drugi pik związany jest z rozkładem merów celulozy. Pozostałość po wygrzewaniu stanowi ok. 18-22 % początkowej masy próbki. Na podstawie uzyskanych danych wszystkie otrzymane pianki można zaklasyfikować jako pianki sztywne.

a)



b)

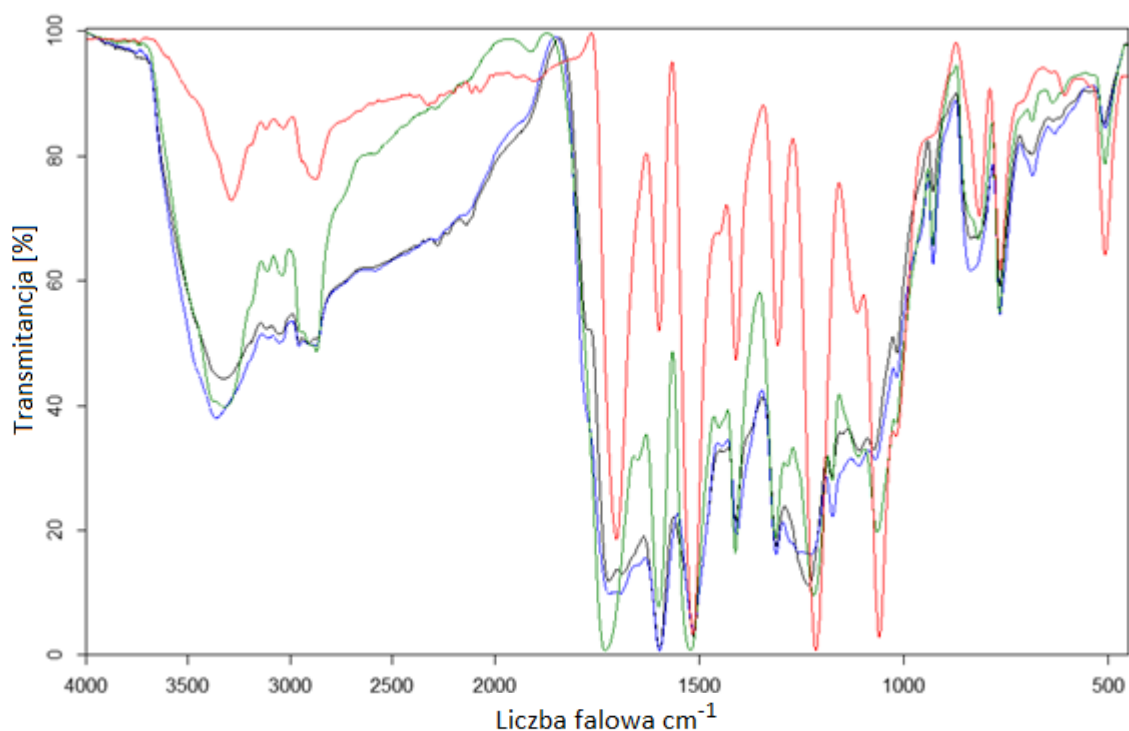


Rysunek 51. Analiza termiczna otrzymanych pianek poliuretanowych: zmiana masy w funkcji temperatury (a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury (b)

W celu analizy zmian struktury pianek podczas ekspozycji temperaturowej poddano je analizie w podczerwieni przed i po wygrzewaniu. Na widmie IR pianek niewygrzewanych (rys. 52, aneks rys. A14 – A18) stwierdza się obecność pasma przy ok. 3350 cm^{-1} , które pochodzi od drgań rozciągających grup N–H, związanych wiązaniem wodorowym, z kolei

obserwowane w zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ drgania rozciągające pochodzą od grup C–H. Na uzyskanych widmach obserwuje się niekiedy pasmo występujące przy 2276 cm^{-1} , co pozwala wnioskować o niewielkich pozostałościach nieprzereagowanych grup izocyjanianowych, a także pasmo przy 2136 cm^{-1} od grup karboimidowych. Podczas wygrzewania pianki w temperaturze 150 °C następuje zanik grup karboimidowych, prawdopodobnie w wyniku ich utleniania i grup izocyjanianowych wskutek ich reakcji z grupami hydroksylowymi pochodzącymi z polioliu (dosieciowywanie). Pasma, widoczne przy wartości liczby falowej 1727 cm^{-1} pochodzi od drgań grupy karbonylowej C=O. Podczas wygrzewania można zaobserwować wzrost natężenia pasma położonego przy 1610 cm^{-1} , co wskazuje na pojawianie się w piankach wiązań nienasyconych C=C i ich częściową grafityzację odpowiadającą za wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Podsumowując można stwierdzić, że najlepszymi właściwościami użytkowymi charakteryzują się pianki otrzymane z polioliu syntetyzowanych z HPC w środowisku glikoli, a także z hydrolizowanej i niehydrolizowanej celulozy. Chodzi tu głównie o gęstość pozorną, chłonność wody, odporność termiczną, z także właściwości wytrzymałościowe.

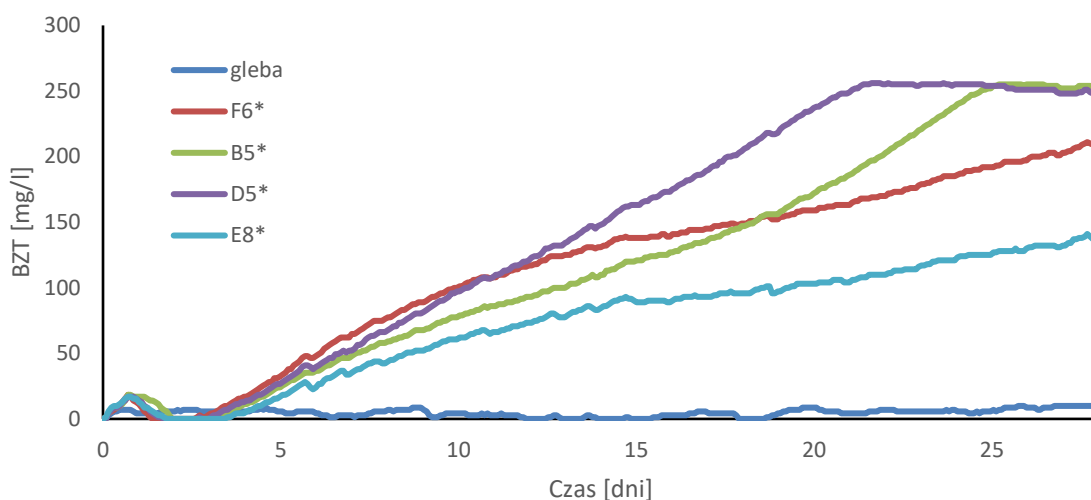


Rysunek 52. Widmo IR pianki A4* niewygrzewanej (—) oraz wygrzewanej w temperaturze 150 °C (—), 175 °C (—) oraz 200 °C (—)

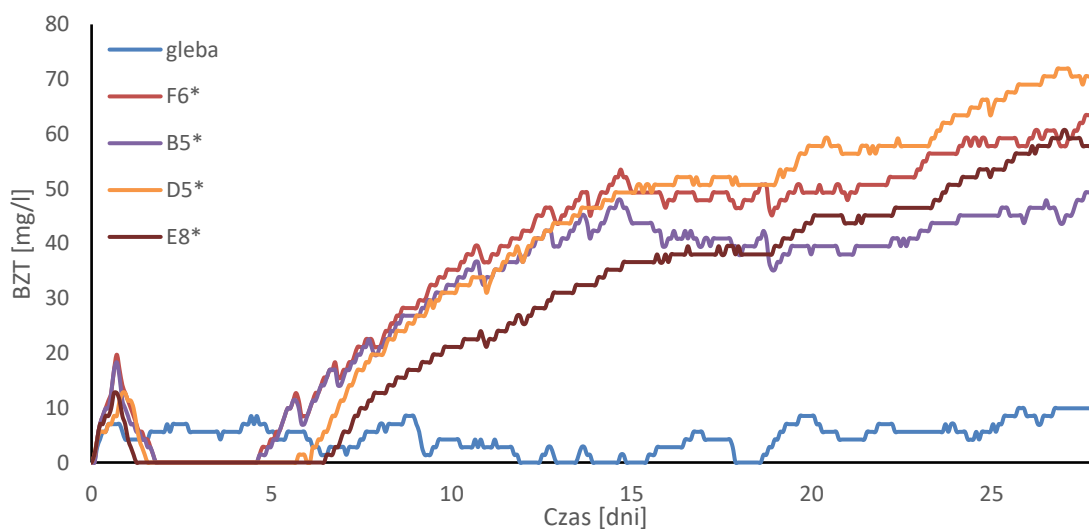
5.6. Biodegradacja pianek poliuretanowych

Problemem współczesnego świata jest duża ilość odpadów wytwarzanych z tworzyw sztucznych. Jest on szczególnie widoczny w przypadku poliuretanów. Materiały te są bowiem odporne na degradację. Dlatego poszukuje się takich rozwiązań, które pozwolą na rozkład tych odpadów w jak najkrótszym czasie. Zastosowanie celulozy jako materiału do produkcji polioli i pianek poliuretanowych stwarza szanse otrzymania materiałów biodegradowalnych. W celu sprawdzenia wpływu celulozy na biodegradację polioli i otrzymanej z niego pianki poliuretanowej podjęto badania ich podatności na biodegradację w środowisku glebowym. Do układu zawierającego przygotowany wcześniej roztwór glebowy wprowadzono polioli oraz piankę sproszkowaną i w formie kostki. Przebieg zmian biologicznego zapotrzebowania na

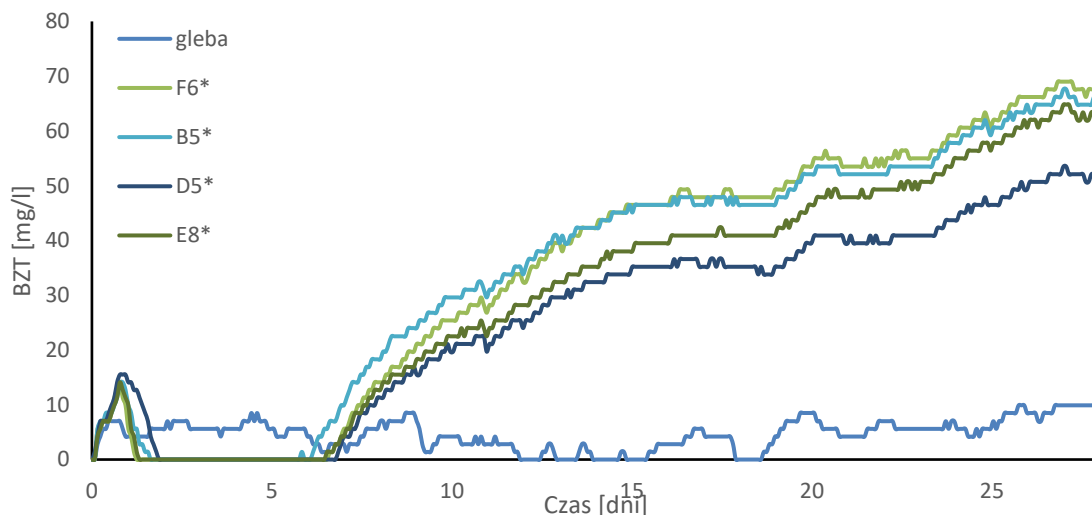
a)



b)



c)



Rysunek 53. Wyniki BZT próbek polioli (a), pianek w formie proszku (b), pianek w formie kostek (c).
Symbole pianek są zgodne z symbolami pianek z tabeli 8

tlen (BZT) podczas pomiarów przedstawiono na rysunku 53. Udziały masowe węgla, wodoru, tlenu, i azotu obliczono na podstawie analizy elementarnej (tabela 14). Na ich podstawie z kolei wyliczono teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (TZT) polioli i pianek. Stopień biodegradacji (Dt) badanych próbek obliczono na podstawie zmierzonego BZT po 28 dniach i obliczonego TZT. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 15.

Badania wykazały, że wszystkie analizowane próbki są podatne na biodegradację w środowisku glebowym, a szczególnie polirole, które ulegają w niej całkowitej biodegradacji. Stopień biodegradacji pianek w tych warunkach jest duży i mieści się w zakresie 51-83 %. Stanowi to bardzo dobry wynik i stwarza możliwość otrzymywania biodegradowalnych pianek poliuretanowych. Istotny wpływ na biodegradację ma na pewno obecność w strukturach pianki całkowicie biodegradowalnych polioli. Największą podatność na biodegradację wykazuje pianka otrzymana z kompozycji CEL-GL-H₂O-WE. Zarówno pianka w formie proszku jak i prostopadłościennej kostki po 28 dniach wykazują największy stopień biodegradacji wynoszący odpowiednio 71 i 83 %. Z praktycznego punktu widzenia bardzo ważna jest postać „odpadu”, który jest poddawany biodegradacji. W związku z tym przeprowadzono badania biodegradacji pianek zmielonych na proszek (co preferuje norma) oraz prostopadłościennych próbek wyciętych z pianki bazowej. Okazało się nieoczekiwanie, że pianki badane w tej małej skali w postaci niesproszkowanej równie szybko, a nawet niekiedy szybciej ulegają biodegradacji niż sproszkowane, co w rezultacie może stanowić korzystną cechę pianki, gdyż nie będzie ona wymagała dodatkowego rozdrabniania przed utylizacją. Badania biodegradacji wykonane zostały zgodnie z obowiązującą normą [131] wskazują, że w ciągu miesiąca można uzyskać znaczny stopień degradacji pianek opartych na

celulozie i jej hydroksyalkilowych pochodnych. Wydłużenie tego czasu do 2-3 miesięcy stworzy przypuszczalnie możliwość całkowitej ich degradacji w proponowanych warunkach.

Tabela 14. Ułamki masowe pierwiastków w badanych materiałach na podstawie analizy elementarnej

Material	Pierwiastek			
	C	H	O	N
Poliol HPC-GL-GE-WE	0,4761	0,0912	0,4327	0
Poliol HEC-GL-GTE-WE	0,4769	0,0902	0,4329	0
Poliol HCEL-GL-WE	0,497	0,0845	0,4185	0
Poliol CEL-GL-H ₂ O-WE	0,453	0,0867	0,4603	0
Pianka (proszek) HPC-GL-GE-WE	0,6385	0,0613	0,2335	0,0667
Pianka (proszek) HEC-GL-GTE-WE	0,6414	0,0598	0,229	0,0698
Pianka (proszek) HCEL-GL-WE	0,6237	0,061	0,2514	0,0639
Pianka (proszek) CEL-GL-H ₂ O-WE	0,6182	0,0603	0,2563	0,0652
Pianka (kostka) HPC-GL-GE-WE	0,6385	0,0613	0,2335	0,0667
Pianka (kostka) HEC-GL-GTE-WE	0,6414	0,0598	0,229	0,0698
Pianka (kostka) HCEL-GL-WE	0,6237	0,061	0,2514	0,0639
Pianka (kostka) CEL-GL-H ₂ O-WE	0,6182	0,0603	0,2563	0,0652

Tabela 15. Analiza biodegradacji polioli i pianek PUR

Material	BZTx [mg/l]	BZT ₂₈ [mg/l]	Naważka [g]	Licznik Tzt	Tzt [mg/l]	Dt [%]
Poliol HPC-GL-GE-WE	251,0	242,5	0,24	9,0416	37,67	100
Poliol HEC-GL-GTE-WE	248,0	239,5	0,21	9,056	43,12	100
Poliol HCEL-GL-WE	138,0	129,5	0,21	9,884	47,07	100
Poliol CEL-GL-H ₂ O-WE	209,0	200,5	0,19	7,8248	41,18	100
Pianka (proszek) HPC-GL-GE-WE	46,5	38,0	0,21	15,5856	74,22	51,2
Pianka (proszek) HEC-GL-GTE-WE	70,5	62,0	0,20	15,664	78,32	79,2
Pianka (proszek) HCEL-GL-WE	57,8	49,3	0,20	14,8904	74,45	66,2
Pianka (proszek) CEL-GL-H ₂ O-WE	60,6	52,1	0,20	14,5992	73,0	71,4

c.d. Tabela 15. Analiza biodegradacji polioli i pianek PUR

Material	BZTx [mg/l]	BZT ₂₈ [mg/l]	Naważka [g]	Licznik TZT	TZT [mg/l]	Dt [%]
Pianka (kostka) HPC-GL-GE-WE	64,8	56,3	0,21	15,5856	74,22	75,9
Pianka (kostka) HEC-GL-GTE-WE	52,1	43,6	0,20	15,664	78,32	55,7
Pianka (kostka) HCEL-GL-WE	62,0	53,5	0,20	14,8904	74,45	71,9
Pianka (kostka) CEL-GL-H ₂ O-WE	66,2	57,7	0,21	14,5992	69,52	83,0

5.7. Uniepalnianie pianek poliuretanowych

Istotnym zagadnieniem z punktu widzenia użytkowania pianek poliuretanowych w wysokiej temperaturze jest ich uniepalnianie. Ciągłe poszukuje się nowych metod i sposobów zwiększania odporności ogniowej pianek poliuretanowych. Jednym z takich sposobów jest wprowadzenie do struktury łańcucha polioliowego atomów fosforu. Podczas spalania pianki poliuretanowej atomy fosforu działają w ten sposób, że na powierzchni polimeru powodują powstanie szklistej warstwy ochronnej utrudniającej dalsze spalanie i jednocześnie ograniczają powstanie palnych i toksycznych gazów [136-138].

Klasyczne sztywne pianki poliuretanowe są palne. W celu zmniejszenia ich palności wprowadza się uniepalniacze do kompozycji spienianej (uniepalniacze addytywne). Przykładem takiego związku jest melamina [139]. Tworzywa poliuretanowe otrzymane z dodatkiem melaminy wykazują dużą odporność termiczną, są niepalne lub samogasnące. Ponadto w celu zmniejszenia palności pianek można wprowadzać uniepalniacze reaktywne, np. atomy fosforu, azotu i krzemu do struktury polioliu [135].

W niniejszej pracy postanowiono wykorzystać uodporniające na ogień właściwości fosforu i melaminy do modyfikacji otrzymanych pianek poliuretanowych. Ze względu na dużą lepkość polioli otrzymanych na bazie celulozy i jej hydroksyalkilowych pochodnych bezpośrednie wprowadzenie melaminy do kompozycji spienianych było niemożliwe. W celu otrzymania polioliu o mniejszej lepkości, zawierającego jednocześnie w swojej strukturze atomy fosforu przeprowadzono reakcję estryfikacji kwasu fosforowego(III) glikolem etylenowym z użyciem toluenu jako czynnika azeotropowego. W kolejnym etapie reakcji w tak otrzymanym estrze rozpuszczono HPC i powstałą mieszaninę hydroksyalkilowano za pomocą glicydołu i węgla etylenu. Uzyskano produkt o dużej liczbie kwasowej wynoszącej 144 mg KOH/g (tabela 16), co skutkowało koniecznością zastosowania dużej ilości TEA podczas wstępnego spieniania pianki. Otrzymana pianka zawierała w swojej strukturze ok.

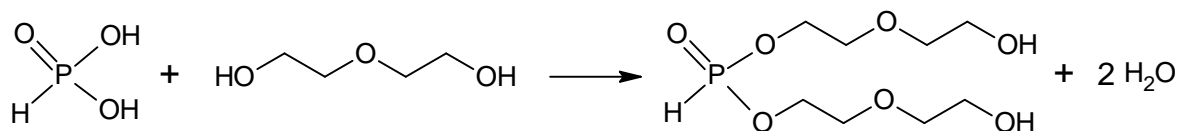
2,6 % mas. fosforu i wykazywała właściwości samogasnące, niestety była bardzo krucha (tabela 17).

Ze względu na konieczność stosowania zbyt dużej ilości TEA podczas spieniania pianki analizowano inną drogę syntezy polioliu stosując w miejsce GE glikol trietylenowy. W użytym wariantcie reakcji udało się otrzymać polioli o mniejszej liczbie kwasowej – 51,5 mg KOH/g (tabela 16). Po wstępnym spienieniu polioliu oceniono właściwości otrzymanej pianki. Charakteryzowała się ona małymi porami i dużą sztywnością, jednak procentowy udział fosforu w piance wynosił ok. 1,9 % co stanowi zbyt małą ilość, aby pianka była niepalna.

Najtrafniejszym rozwiązaniem okazało się zastosowanie GDE do reakcji z kwasem fosforowym(III) (rys. 54). Liczba kwasowa otrzymanego polioliu wynosiła 60 mg KOH/g (tabela 16). Mała lepkość polioliu pozwalała na addytywne wprowadzenie melaminy do kompozycji spienianej (tabela 17). Pianka otrzymana podczas wstępnego spieniania przejawiała wyraźne właściwości samogasnące.

Tabela 16. Liczba kwasowa polioliu otrzymanych z udziałem H_3PO_3

Polioli	LK [mg KOH/g]
H_3PO_3 -GE-HPC-GL-WE	144,0
H_3PO_3 -GTE-HPC-GL-WE	51,5
H_3PO_3 -GDE-HPC-GL-WE	60,0



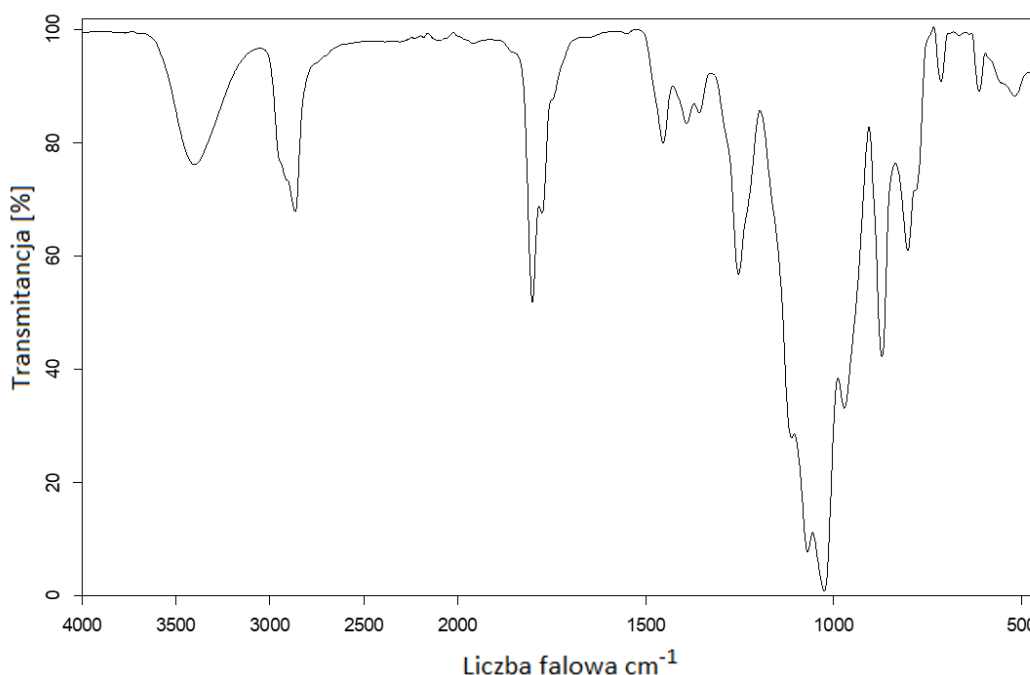
Rysunek 54. Reakcja GDE z kwasem fosforowym(III)

Tabela 17. Wstępne spienianie polioliu zawierających w swojej strukturze atomy fosforu

Pianka otrzymana z polioliu	Ilość składnika [g/100 g polioliu]					Uwagi
	pMDI	Woda [%]	TEA	silikon L-6900	melamina	
H_3PO_3 -GE - HPC-GL-WE	170	2	30,3	3,9	-	samogasnąca , krucha, ścieralna
H_3PO_3 -GTE - HPC-GL-WE	130	2	12,1	3,9	-	małe pory, sztywna, palna
	145	2	12,1	3,9	-	
H_3PO_3 -GDE - HPC-GL-WE	180	3	7,8	3,9	-	słabo samogasnąca
	180	2	7,8	3,9	-	słabo samogasnąca
	180	2	7,8	3,9	20	samogasnąca

Poliol otrzymany w reakcji hydroksyalkilowania estru kwasu fosforowego(III) i glikolu dietylenowego z HPC, za pomocą glicydotu i węgla etylenu poddano badaniu właściwości fizycznych. tj. gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego (rys. A 19). Zaobserwowano typowe zmiany tych wielkości w funkcji temperatury. Stwierdzono, że mieszczą się one w zakresie charakterystycznych wielkości polioli stosowanych do otrzymywania pianek poliuretanowych. Współczynnik załamania światła w temperaturze 20 °C wynosił 1,4660, gęstość i napięcie powierzchniowe wynosiły odpowiednio: 1,266 g/cm³, 31,97·10⁻³ N/m. Lepkość była wielokrotnie mniejsza od lepkości otrzymanych wcześniej polioli i wynosiła 292,2 mPa·s.

Widmo IR polioliu jest bardzo podobne do widm poprzednio omówionych polioli (rys. 55). Można w nim zidentyfikować pasmo drgań walencyjnych i deformacyjnych grup O-H odpowiednio przy 3450 cm⁻¹ i przy 1353 cm⁻¹ oraz pochodzące od wiązania C-OH przy 1110 cm⁻¹. Obserwuje się obecność intensywnego pasma przy ok. 1060 cm⁻¹, co wskazuje na powstawanie w produkcie grup eterowych tworzących się zarówno w reakcjach otrzymanego estru jak i HPC z GL jak i z WE. Pasma przy 1250 cm⁻¹ potwierdza występowanie drgań walencyjnych wiązań P=O pochodzących od estru kwasu fosforowego(III).

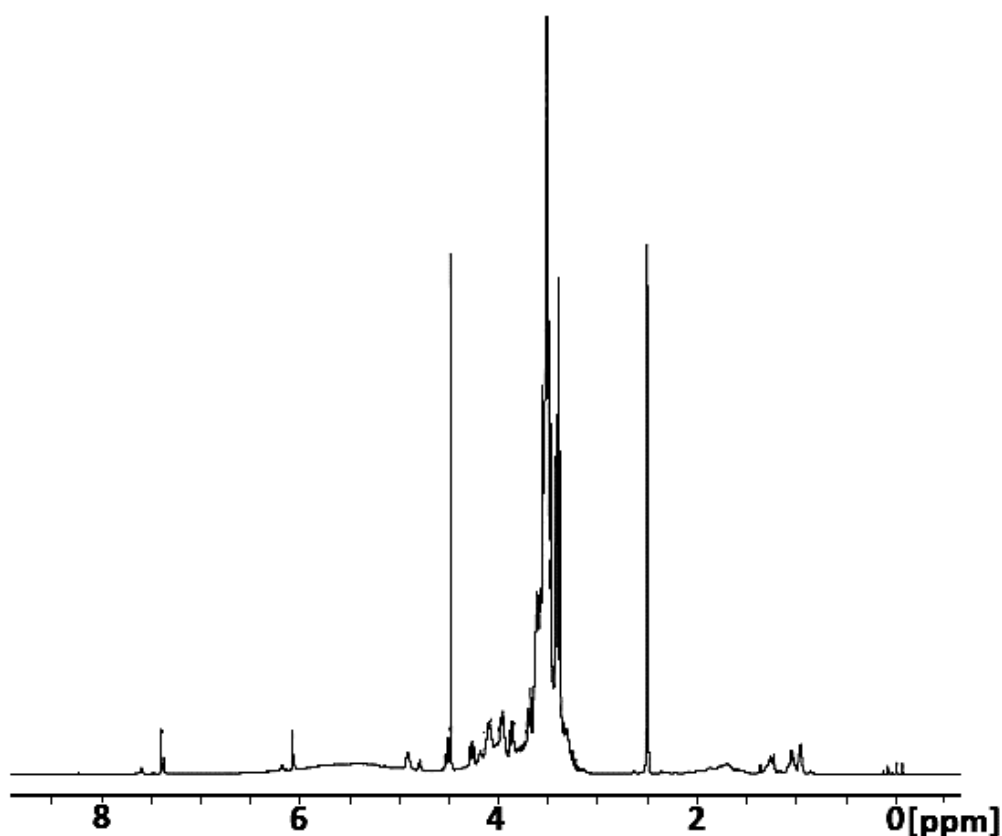


Rysunek 55. Widmo IR polioliu H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE

W widmie ¹H-NMR polioliu (rys. 56) obecne są sygnały przy około 1 ppm pochodzące od grupy metylowej i sygnały w zakresie 3,2-3,8 ppm grup metylenowych hydroksyalkilowanej HPC oraz estru kwasu fosforowego(III) i GDE. W wyniku otwarcia pierścieni

epoksydowego i pierścienia węgla etylenu, wchodzące w skład łańcucha grupy metylenowe i metinowe nakładają się na sygnały przy 3,5-3,8 ppm. Sygnały protonów grup hydroksylowych występują w zakresie ok. 4,4-4,8 ppm. Po dodaniu ciężkiej wody sygnały te zanikają.

Przeprowadzono próby zastosowania uzyskanego polioliu do otrzymywania pianki poliuretanowej prowadząc spienianie w skali laboratoryjnej (tabela 18). Stwierdzono, że najlepsze właściwości osiąga się stosując 2 % wody w stosunku do masy polioliu. Ilość katalizatora przy optymalnym składzie to 7,8 g, a środka powierzchniowo czynnego 2,7 g na 100 g polioliu. Dzięki małej lepkości polioliu wynoszącej 292 mPa·s w temperaturze pokojowej możliwe było wprowadzenie do kompozycji spienianej 20 g melaminy, ilości optymalnej, aby uzyskać piankę samogasnącą. Czas kremowania optymalnej kompozycji wynosił 18 s, czas wzrostu 9 s, czas schnięcia 1 s (tabela 18). Otrzymana pianka wykazuje dobrą stabilność wymiarów podczas ekspozycji w 150 °C. Jej maksymalny skurcz po 40 h ekspozycji dochodzi wyraźnie do 1,76 %. Gęstość pozorna pianki wynosi ok. 74 kg/m³, chłonność wody po 24 h ekspozycji 4,8 %, a współczynnik przewodzenia ciepła wynosi 0,0361 W/m·K (tabela 19).



Rysunek 56. Widmo ¹H-NMR polioliu H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE

Tabela 18. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania polioliu H_3PO_3 -GDE-HPC-GL-WE

Symbol kompozycji	Ilość składnika [g/100 g polioliu]					Współczynnik izocyjaniaowy	Przebieg spieniania			Uwagi
	pMDI	Woda [%]	TEA	silikon L-6900	Melamina		czas kremowania [s]	czas wzrostu [s]	czas schnięcia [s]	
G1	180	2	4,6	2,6	20	1,1	20	23	1	powierzchnia lepka
G2	180	2	5,8	2,6	20	1,1	15	10	1	duże pory
G3	180	2	8,9	2,7	20	1,1	13	9	1	małe pory, krucha
G4*	180	2	7,8	2,7	20	1,1	18	9	1	małe pory, sztywna

kompozycję oznaczoną * poddano dalszym badaniom właściwości

Wytrzymałość na ściskanie badanej pianki wynosi 0,237 MPa i wzrasta po ekspozycji w temperaturze 150 °C, jest to wynikiem dosięciowania pianki, natomiast w wyższej temperaturze maleje ze względu na postępującą degradację (tabela 19). Badania odporności termicznej (rys. A 20) wykazały, że otrzymana pianka jest mniej odporna na działanie temperatury 150 °C i 175 °C niż pianki niemodyfikowane uniepalniaczem, a w temperaturze 200 °C dochodzi do jej deformacji i znacznego ubytku masy.

Tabela 19. Niektóre właściwości pianki G4* otrzymanej z polioliu H_3PO_3 -GDE-HPC-GL-WE

Właściwość		Wartość	
Gęstość pozorna [kg/m ³]		74,36	
Chłonność wody [% obj.]	po 5 min.	1,67	
	po 3 h	2,50	
	po 24h	4,79	
Stabilność wymiarów [%] w temperaturze 150 °C	Zmiana długości	po 20 h	-1,15
		po 40 h	-1,22
	Zmiana szerokości	po 20 h	-1,34
		po 40 h	-1,76
	Zmiana grubości	po 20 h	-0,50
		po 40 h	-1,64
Współczynnik przewodzenia ciepła [W/m·K]		0,0361	
Ubytek masy [%] po 30-dniowej ekspozycji w temperaturze	150 °C	17,5	
	175 °C	31,7	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	przed ekspozycją	0,237	
	po ekspozycji w temperaturze	150 °C	0,350
		175 °C	0,173

Widmo IR pianki (aneks, rys. A 21) jest bardzo podobne do widm poprzednich omawianych pianek (aneks, rys. A 14-18). Na widmach pianek niewygrzewanej i poddanych ekspozycji temperaturowej stwierdza się obecność pasm charakterystycznych dla pianek

poliuretanowych omówionych na str. 100. Ponadto obserwuje się pasmo przy 1250 cm^{-1} pochodzące od wiązań P=O kwasu fosforowego(III) wbudowanego do polioliu zastosowanego do otrzymania pianki. W widmie pianek wygrzewanych obserwuje się wzrost natężenia pasma przy 1650 cm^{-1} świadczący o powstawaniu podczas wygrzewania coraz większej liczby wiązań podwójnych C=C i grafityzacji pianki.

Wykonano analizę termiczną pianki metodą dynamiczną. Wykazała ona, że pianka zaczyna się rozkładać w temperaturze 151°C (5 % ubytek masy), czyli w niższej temperaturze niż pianki niemodyfikowane uniepalniaczem (tabela 20). Może się to wiązać z obecnością melaminy, która w tej temperaturze przy długotrwałym ogrzewaniu zaczyna powoli sublimować. Bardzo szybki rozkład obserwuje się w temperaturze 287°C (aneks rys. A 22). Analiza DSC wykazała, że temperatura zeszklenia omawianej pianki wynosi 146°C , co pozwala zaklasyfikować ją do sztywnych pianek poliuretanowych (aneks, rys. A 23).

*Tabela 20. Analiza termiczna i temperatura zeszklenia pianki G4**

T₅ % [°C]	T₁₀ % [°C]	T₂₅ % [°C]	T₅₀ % [°C]	T_{max} rozkładu [°C]	T_g [°C]
151	235	286	376	287	146

Przeprowadzono badanie palności otrzymanej pianki metodą testu poziomego (rys. 57) i porównano z piankami odniesienia, którymi były poprzednio omówione pianki w podrozdziale 5.5. Badanie wykazało że pianki odniesienia spalają się całkowicie, a ich szybkość palenia jest około 5 do 9 razy większa niż pianki z dodatkiem uniepalniaczy, ta zaś ulega w krótkim czasie samogaśnięciu (rys. 57). Indeks tlenowy potwierdza cechy samogaśnięcia pianki z fosforem i melaminą bowiem jest wyższy niż 21 % (co odpowiada zawartości tlenu w powietrzu atmosferycznym). Otrzymana pianka jest więc mniej palna niż pianki uzyskane z polioliu bez udziału fosforu i melaminy (tabela 21).

Tabela 21. Ocena palności pianek metodą testu poziomego

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8 i 18)	Rozległość palenia [mm]	Szybkość palenia [mm/s]	Ubytek masy [%]	Indeks tlenowy [%]
HPC-GE-GL-WE	A4*	150	4,3	68,4	19,0
HPC-GTE-GL-WE	B5*	150	4,4	67,5	19,0
CEL-H ₂ O-GL-WE	F6*	150	2,6	56,4	19,7
H ₃ PO ₃ -GDE-HPC-GL-WE	G4*	2,1	0,5	5,1	21,7

Istotne dane dotyczące palności pianki poliuretanowej modyfikowanej fosforem i melaminą uzyskano z testu przeprowadzonego w kalorymetrze stożkowym. Pozwoliły one na określenie parametrów takich jak: TTI – czas do zapłonu próbki (czas rozpalania), TTF –



Rysunek 57. Badanie palności metodą testu poziomego pianki otrzymanej z polioliu H_3PO_3 -GDE-HPC-GL-WE

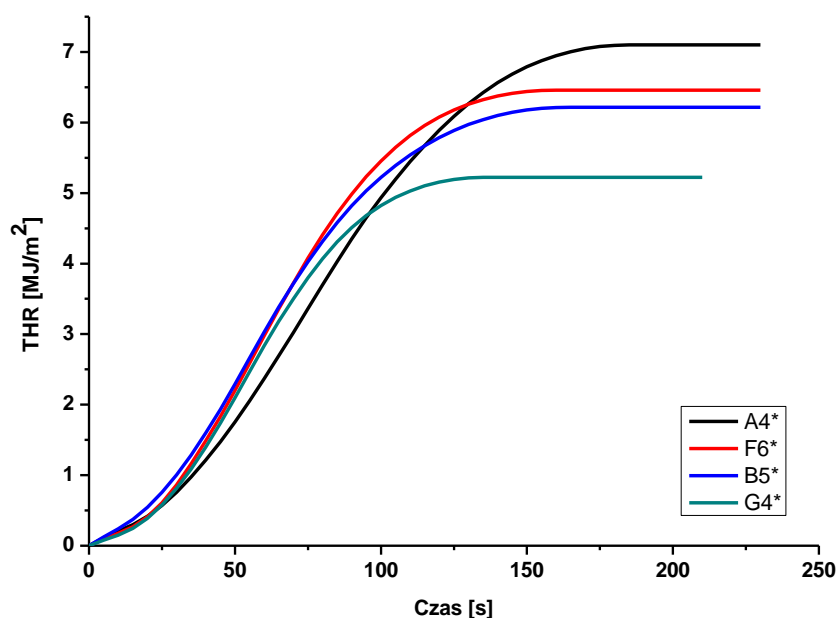
Tabela 22. Odporność na płomień wybranych pianek poliuretanowych mierzona za pomocą mikrokalorymetru stożkowego

Pianka otrzymana z polioliu	Symbol kompozycji (zgodnie z tab. 8 i 18)	TTI [s]	TTF [s]	PML [%]	HRR [kW/m ²]	THR [MJ/m ²]	EHC [MJ/kg]
HPC-GL-GE-WE	A4*	8	158	79,5	67,67	6,9	64,29
HPC-GL-GTE-WE	B5*	5	149	82,5	74,03	6,1	60,32
CEL-GL-H ₂ O-WE	F6*	6	114	78,7	77,54	5,8	65,93
H ₃ PO ₃ -GDE-HPC-GL-WE	G4*	5	90	77,5	74,12	4,5	46,30

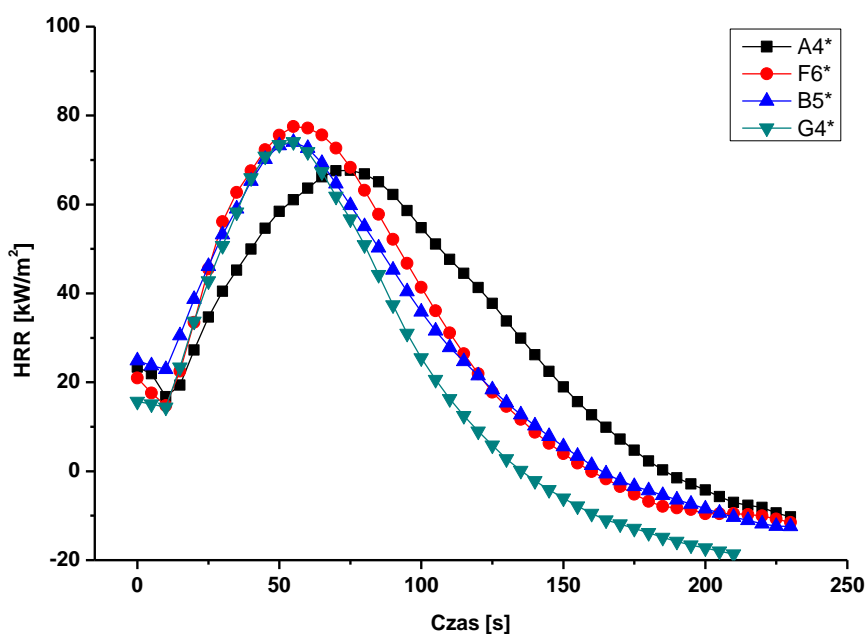
całkowity czas palenia próbki, PML – procentowy ubytek masy próbki, HRR – maksymalna szybkość wydzielania ciepła, EHC – maksymalne efektywnie wydzielone ciepło, THR – całkowita ilość wydzielanego ciepła (tabela 22).

Jednym z najważniejszych parametrów odporności cieplnej materiałów jest czas rozpalania (TTI); dłuższy czas zapłonu, oznacza dłuższy czas potrzebny do nagrzania się materiału, zapalenia i zainicjowania pożaru. Badania wykazały, że pianki bez dodatku fosforu i melaminy zapalają się w czasie od 5 do 8 s. Pianka modyfikowana uniepalniaczami zapala się po 5 s, a jej całkowity czas palenia (TTF) jest znacznie krótszy od całkowitego czasu palenia pozostałych pianek. Korzystne parametry takie jak maksymalne efektywne wydzielanie ciepła (EHC) oraz całkowita ilość wydzielonego ciepła (THR) pianki uniepalnionej są znacznie mniejsze w porównaniu do tych parametrów pianek niemodyfikowanych atomami fosforu i melaminą (rys. 57).

Na rysunku 58 przedstawiono krzywe obrazujące przebieg wydzielania się ciepła (THR) pianek w funkcji czasu. Pianka otrzymana z kompozycji HPC-GL-GE-WE (A4*) charakteryzuje się mniejszą szybkością wydzielania ciepła w stosunku do pozostałych pianek, osiąga ona maksymalną szybkość wydzielania ciepła po ok. 68 s (rys. 59). Pozostałe pianki maksymalną szybkość wydzielania ciepła osiągają po ok. 50-60 s od momentu zapalenia.



Rysunek 58. Całkowita ilość wydzielonego ciepła (THR) w funkcji czasu pianek poliuretanowych otrzymanych z udziałem celulozy i HPC



Rysunek 59. Maksymalna szybkość wydzielania ciepła w funkcji czasu (HRR) pianek poliuretanowych otrzymanych z udziałem celulozy i HPC

Pianka modyfikowana atomami fosforu i melaminą ma zbliżony przebieg szybkości palenia do pozostałych pianek otrzymywanych na bazie HPC i GTE oraz celulozy niehydrolizowanej. Należy podkreślić, że całkowita ilość wydzielanego ciepła (THR) jest najmniejsza w odniesieniu do pianki o zmniejszonej palności, co stanowi jej pozytywną cechę (tabela 22).

Podsumowując można zauważyć, że korzystna cecha zmniejszonej palności nie wpływa w istotny sposób na inne wartości użytkowe otrzymanej pianki, które są porównywalne z właściwościami pianek niemodyfikowanych uniepalniaczami.

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Opracowano kilka metod syntezy nowych, przyjaznych ekologicznie polioli z merami hydroksyalkilowanej celulozy:
 - w reakcjach hydroksyalkilowania (hydroksypropylo)celulozy glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu etylenowego, glikolu trietylenowego i glicerolu,
 - w reakcjach hydroksyalkilowania (hydroksyetylo)celulozy glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glikolu trietylenowego,
 - w reakcjach hydroksyalkilowania zhydrolizowanej celulozy za pomocą glicydołu i węglanu etylenu,
 - w reakcjach hydroksyalkilowania celulozy za pomocą glicydołu i węglanu etylenu w środowisku wodnym.
2. Zbadano skład i strukturę oraz podstawowe właściwości fizyczne otrzymanych polioli, takie jak gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe i przeprowadzono analizę produktów oligomerycznych.
3. W skład polioli otrzymywanych z (hydroksypropylo)- i (hydroksyetylo)celulozy w środowisku glikoli lub glicerolu wchodzi oligomeryczne produkty hydroksyalkilowania wspomnianych alkoholi wielowodorotlenowych, a także produkty oligomeryczne glicydołu.
4. Reakcje celulozy zachodzące z glicydołem i węglanem etylenu w środowisku wodnym dają mieszaninę złożoną z polioli zawierających w swojej strukturze mery hydroksyalkilowanej celulozy i produkty reakcji hydroksyalkilowania wody.
5. Otrzymane poliole wykazują zespół właściwości fizycznych i chemicznych, które z powodzeniem umożliwiają zastosowanie ich do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych z wbudowanymi merami hydroksyalkilowanej celulozy.
6. Otrzymane pianki charakteryzują się typowymi właściwościami użytkowymi jak tradycyjne, sztywne pianki poliuretanowe, natomiast przewyższają je pod względem wytrzymałości termicznej; z powodzeniem mogą być stosowane w temperaturze 150 °C, a niektóre nawet w temperaturze 175 °C.
7. Wszystkie otrzymane produkty są przyjazne ekologicznie. Poliole są całkowicie podatne na biodegradację, a uzyskane z nich pianki poliuretanowe wykazują po 28 dniach stopień biodegradacji od 51 do 83 % obliczony na podstawie zmierzonego BZT.

8. Pianki poliuretanowe uzyskane z polioli z merami hydroksyalkilowanej celulozy są palne. Wprowadzenie do struktury poliolu atomów fosforu jako uniepalniacza reaktywnego oraz dodatek uniepalniacza addytywnego – melaminy podczas otrzymywania kompozycji spienianej pozwala uzyskać samogasnące pianki, co poliuretanowe.

7. LITERATURA

1. C. Puchała, Zielona chemia i możliwości wykorzystania jej zasad, *Chem. Environ. Biotechnol.*, 2013, 16, 7-15.
2. J. Ryszkowska, Materiały poliuretanowe wytwarzane z zastosowaniem surowców odnawialnych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2019.
3. Strona internetowa, <https://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/czytelnia/polimery-biodegradowalne-cz-1,159.html> dostęp 03.04.2020.
4. P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
5. B. Grabowska, Biopolymers – structure, properties and applicability in the foundry industry, *Arch. Foundry Eng.*, 2008, 8 (1), 51-54.
6. Strona internetowa, <https://lifescience.pl/aktualności/tworzywa-biodegradowalne/> dostęp 03.04.2020.
7. Strona internetowa, <https://www.packaginginsights.com/news/bioplastics-boom-global-production-will-triple-in-five-years-as-asia-dominates-finds-eubp.html> dostęp 14.09.2023.
8. Strona internetowa, <https://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/tworzywa-biodegradowalne-szansa-dla-rozwoju-ryнку-opakowania> dostęp 03.04.2020.
9. B. Czupryński, *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
10. P. Król, Review of 60 years of their syntheses and applications, *Polimery*, 2009, 54 (7-8), 489-500.
11. A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe*, PWN, Warszawa 2016.
12. H. Ulrich, Unconventional Chemistry of Isocyanates, *J. Elastomers Plast.*, 1971, 3 (2), 97-111.
13. W. Barnat, D. Miedzińska, T. Niezgoda, Polyurethane foams – properties, applications, recycling, *Arch. Environ. Prot.*, 2011, 13 (4), 13-18.
14. W. Olczyk, *Poliuretany*, WNT, Warszawa 1968.
15. Ł. Piszczyk, *Synteza i właściwości nowych uniepalnionych pianek poliuretanowych otrzymywanych z użyciem surowców odnawialnych*, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2011.
16. J. Pielichowski, A. Puszyński: *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1998.

17. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*, 2008, 74 (4), 429-442.
18. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26 (3), 246-265.
19. J. Kijęński, A. Błędzki, R. Jeziórska, *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, PWN, Warszawa 2014.
20. R. Lubczak, D. Szczęch, D. Broda, R. Wojnarowska-Nowak, M. Kus-Liśkiewicz, B. Dębska, J. Lubczak, Polyetherols and polyurethane foams from starch, *Polym. Test.*, 2021, 93, 106884.
21. A. Sionkowska, K. Lewandowska, *Biopolimery*, Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki; <https://repozytorium.umk.pl/bitstream/handle/item/3016/BiopolimeryISDMPEND%201.pdf?-sequence=1>.
22. Z. Florjańczyk, S. Penczek, *Chemia polimerów. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach*, Tom III, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
23. S. Porejko, J. Fejgin, L. Zakrzewski, *Chemia związków wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa 1974.
24. W. Szlezyngier, Z. Brzozowski, *Tworzywa sztuczne. Tworzywa ogólnego zastosowania*, Tom I, Wyd. Fosze, Rzeszów 2015.
25. G. Janowska, W. Przygocki, A. Włochowicz, *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 2007.
26. W. Surewicz, *Podstawy technologii mas włóknistych*, WNT, Warszawa 1971.
27. K. Mazur, S. Kuciel, Kompozyty na osnowie biodegradowalnego kopoliestru modyfikowane dwutlenkiem tytanu, cząstkami celulozy oraz związkami miedzi na opatrunki elastyczne w weterynarii, *Przetwórstwo tworzyw*, 2017, 5, 390-398.
28. A. Grzábka-Zasadzińska, *Kompozyty polimerów biodegradowalnych z odnawialnymi napelniającymi lignocelulozowymi*, rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2017.
29. Strona internetowa, <http://chemia-cukry.prv.pl/wielocukry.html>, dostęp 15.09.2023 r.
30. J. Rabek, *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*, PWN, Warszawa 2013.

31. F. Krzysik, Drewno jako materiał w zabytkach, *Ochrona Zabytków*, 1968, 21/1 (80), 11-16.
32. R. Bogoczek, E. Kociołek-Balawejder, *Technologia chemiczna organiczna. Surowce i półprodukty*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.
33. B. Surma – Ślusarska, D. Danielewicz, Rozpuszczalność różnych rodzajów celulozy w cieczach jonowych, *Przegląd papierniczy*, 2012, 68, 43-49.
34. S.M. Alistair, O.P. Glyn, W.A. Phillips, *Food polysaccharides and their application*, Second Edition, Taylor & Francis Group, 1995, 147-180.
35. M. Mucha, *Polimery a ekologia*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
36. S. Penczek, J. Pretula, P. Lewiński, Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne, *Polimery*, 2013, 58 (11-12), 833-958.
37. J. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach. Wybrane zagadnienia*, PWN, Warszawa 2013.
38. Ł. Szymański, B. Grabowska, K. Kaczmarska, Ż. Kurlito, *Arch. Foundry Eng.*, 2015, 27(4), 129-132.
39. A. Wojewódka, K. Kożuch, Kierunki modyfikacji właściwości poli(azydku glicydyłu), *Materiały wysokoenergetyczne*, tom 3, Instytut Przemysłu Organicznego, 2011, str. 5-9.
40. J. Simon, H. P. Müller, R. Koch, V. Müller, Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose, *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 59 (1-3), 107–115.
41. S. Juckiewicz, Folie biodegradowalne, *Przegląd Pap.*, 2005, 61(8) 459-464.
42. S. El-Sayed, K. H. Mahmoud, A. A. Fatah, A. Hassen, DSC, TGA and dielectric-properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. *Physica B*, 2011, 406 (21), 4068–4076.
43. F. Yaşar, H. Toğrul, N. Arslan, Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel, *J. Food Eng.*, 2007, 81 (1), 187–199.
44. V. Myasoedova, *Physical chemistry of non-aqueous solutions of cellulose and its derivatives*, Wiley Series in Solution Chemistry, 1999, 5, 54.
45. A. Szczygiełka, E. Rudnik, J. Polaczek, Etery celulozy. Metody otrzymywania, zastosowanie oraz sytuacja rynkowa, *Przemysł Chem.*, 2002, 81(11), 704-707.
46. P. Gupta, K. Samant, A. Sahu, Isolation of cellulose-degrading bacteria and determination of their cellulolytic potential, *Int. J. Microbiol.*, 2012, 6, 578925.
47. A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG (Verlag), 2013.

48. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (18), 4974-4975.
49. A. Brandt, J. Grasvik, JP. Hallett, T. Welton, Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.*, 2013, 15 (3), 550-583.
50. K. M. Gupta, J. Jiang, Cellulose dissolution and regeneration in ionic liquids: A computational perspective, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 121, 180-189.
51. M. Dimarogona, E. Topakas, P. Christakopoulos, Cellulose degradation by oxidative enzymes, *Comput. Struct. Biotechnol. J.*, 2012, 2 (3), 1-8.
52. D. Gao, SPS Chundawat, A. Sethi, V. Balan, S. Gnanakaran, BE. Dale, Increased enzyme binding to substrate is not necessary for more efficient cellulose hydrolysis. *PNAS*, 2013, 110 (27), 10922-10927.
53. B. Yang, Z. Dai, SY. Ding, CE. Wyman, Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. *Biofuels.*, 2011, 2 (4), 421-50.
54. GM. Nabar, VA. Shenai, VA. Shenai Jr., Reaction of formaldehyde with cellulose in the presence of sulfuric acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 1417-1425.
55. L. G. Lawrie, R. J. W. Reynolds, D. Ward, The Action of Alkylene Oxides on Cellulose, *J. Soc. Dye. Colour.*, 1940, 56 (1), 6-17.
56. E. Gipstein, E. Wellisch, Hydroxypropylcellulose - the reaction of alkali cellulose with propylene oxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2783-2790.
57. S. Köhler, T. Liebert, T. Heinze, A. Vollmer, P. Mischnick, E. Möllmann, W. Becker, Interactions of ionic liquids with polysaccharides 9. Hydroxyalkylation of cellulose without additional inorganic bases, *Cellulose*, 2010, 17, 437-448.
58. E. V. Udoratina, M. A. Torlopov, N. N. Drozd, V. A. Makarov, Oxyethylated cellulose sulfates, *Polym. Sci.*, 2012, 54 (3-4), 175-182.
59. Q. Zhou, L. Zhang, M. Li, X. Wu, G. Cheng, Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution, *Polym. Bull.*, 2005, 53, 243-248.
60. J. Kurpiewska, J. Liwkowicz, Hydrofilowe środki ochrony skóry – nowe rozwiązania, *Bezpieczeństwo pracy*, 2006, 12, 20-23.
61. H. Yokota, Alkalization mechanism of cellulose in hydroxypropylcellulose preparation process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32, 3423-3433.
62. W. Sobucki, Kleje stosowane do konserwacji papieru, *Ochrona zabytków*, 1997, 50, 300-307.

63. M. Zychnowska, S. Onacik-Gür, K. Krygier, Właściwości i możliwości wykorzystania zamienników tłuszczów dostępnych na rynku, *Probl. Hig. Epidemiol.*, 2015, 6 (1), 42-50.
64. J. Luchs, D. Nelinson, J. Macy, Efficacy of Hydroxypropyl Cellulose Ophthalmic Inserts (LACRISERT) in Subsets of Patients With Dry Eye Syndrome: Findings From a Patient Registry, *Cornea*, 2010, 29 (12), 1417–1427.
65. W. Sawicki, P. Łeppek, M. Kleina, Otoczki na tabletkach i peletkach – budowa, funkcja, mechanizm i metody powlekania, *Farm Pol.*, 2010, 66 (5), 378-382.
66. A. Kłopotek, B. Kłopotek, 2,3–epoksypropanol jako substrat do syntezy środków powierzchniowo czynnych, *Przemysl Chem.*, 1990, 69, 241-288.
67. Y. X. Zhang, J. C. Chen, D. Patil, G. B. Butler, T. E. Hogen-Esch, Synthesis and characterization of 2,3-dihydroxypropylcellulose, *J. Macromol. Sci. A*, 1988, A25(8), 955-970.
68. C. Chang, Y. Teramoto, Y. Nishio, Synthesis of O-(2,3-dihydroxypropyl) cellulose in NaOH/urea aqueous solution: As a precursor for introducing “necklace-like” structure, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, 51(17), 3590-3597.
69. D. Kijowska, Węglany alkilenowe z pierścieniem pięciocłonowym. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, *Przemysl Chem.*, 2005, 84 (9), 678-683.
70. T. Yamada, M. Aratani, S. K. Hirokuni Ono, Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate, *J. Wood Sci.*, 2007, 53, 487–493.
71. E. Wellisch, L. Hagan, L. Marker, J. Orville, Interaction of cellulose with small molecules. II, Ethylenediamine, ethylene glycol, and tetramethylene sulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 3 (9), 331-337.
72. Y. Akil, D. Lorenz, R. Lehnen, B. Saake, Safe and non-toxic hydroxyalkylation of xylan using propylene carbonate, *Eur. Polym. J.* 2016, 77, 88-97.
73. A. Mosiewicki, P. Rojek, S. Michałowski, I. Aranguren, A. Prociak, Rapeseed Oil – Based Polyurethane Foams Modified with Glycerol and Cellulose Micro/Nanocrystals, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132 (10), 41602.
74. K. Bartuzi, Oleje roślinne, charakterystyka i technologia wytwarzania, *J. NutriLife*, 2012, 9, ISSN:2300-8938.
75. A. Prociak, Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2008.

76. V. B. Veronese, R. K. Menger, M. M. C. Forte, C. L. Petzhold, Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 120 (1), 530-537.
77. K. H. Badri, Chapter 20, Biobased polyurethane from palm kernel oil-based polyol, *Polyurethane*, ed. F. Zafar, E. Sharmin, InTech, 2012.
78. A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A. F. Zahoor, Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review, *J. Prog. Org. Coat.*, 2016, 91, 25-32.
79. E. Malewska, Sz. Bąk, M. Kurańska, A. Prociak, The effect of various rapeseed oil-based polyols on selected properties of flexible polyurethane foams, *Polimery*, 2016, 61, 799-806.
80. R. K. Bansal, *Synthetic Approaches in organic chemistry*, Jones and Bartlett Publishers International, Sundbury, Massachusetts 1996.
81. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Chemia organiczna T. 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
82. T. Vanbesien, F. Hapiot, E. Moniflier, Hydroformylation of vegetable oils and the potential use of hydroformylated fatty acids, *Lipid Technol.*, 2013, 25 (8), 175-178.
83. J. Gołębiowski, E. Gibas, R. Malinowski, Wybrane polimery biodegradowalne - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, *Polimery*, 2008, 53, 799-807.
84. J. Seppala, J.F. Selin, T. Su, Method for producing lactic acid based polyurethane, *Pat. USA 5380813A* (1995).
85. J. Brzeska, P. Dacko, H. Janeczek, H. Janik, W. Sikorska, M. Rutkowska, M. Kowalczyk, Synthesis, properties and applications of new (bio)degradable polyester urethanes, *Polimery*, 2014, 59 (5), 365-371.
86. H. Arslan, G. Adamus, B. Hazer, M. Kowalczyk, Electrospray ionisation tandem mass spectrometry of poly [(R,S)-3-hydroxybutanoic acid] telechelics containing primary hydroxy end groups, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, 13 (24), 2433-2438.
87. Strona internetowa, <https://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/bazatworzyw/211,polikaprolakton-pcl,polimer.html> dostęp 05.04.2020.
88. W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J. F. Pilard, P. Pasetto, C. Khaokong, Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 130 (1), 453-462.
89. W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J. F. Pilard, P. Pasetto, C. Khaokong, Preparation and Properties of Bio-based Polyurethane Containing Polycaprolactone and Natural Rubber, *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 807-815.

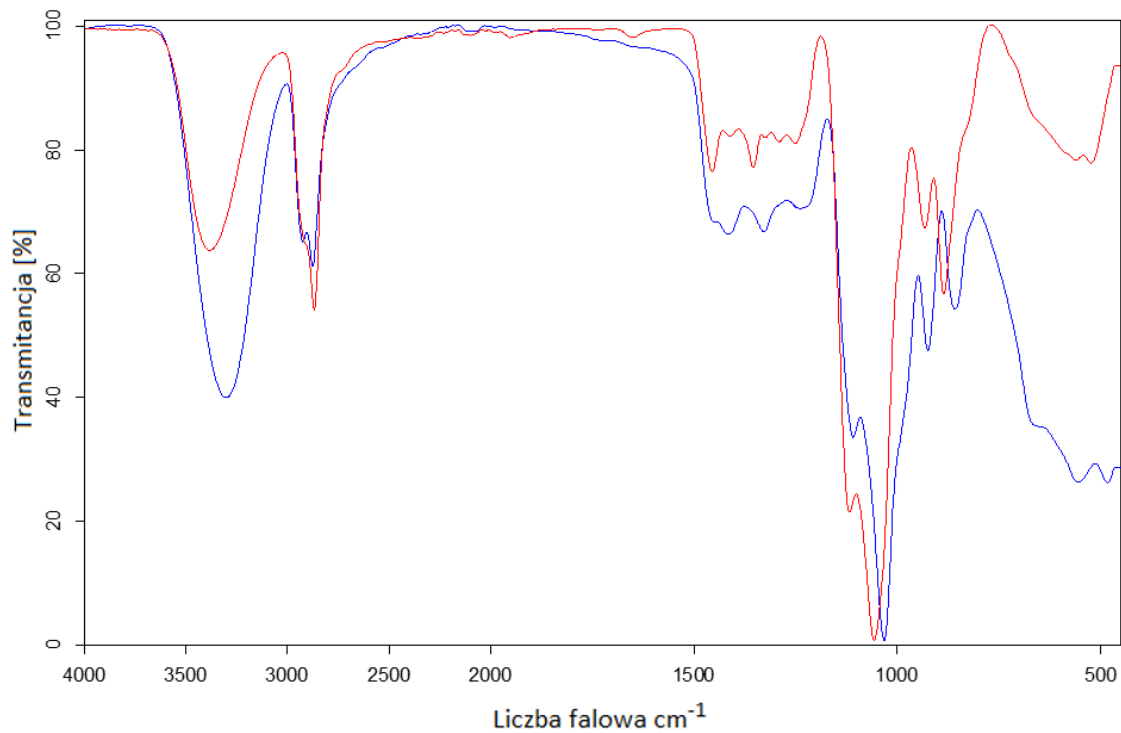
90. F. B. Ali, D. J. Kang, M. P. Kim, C. Cho, B. J Kim, Synthesis of biodegradable and flexible, polylactic acid based, thermoplastic polyurethane with high gas barrier properties, *Polym. Int.*, 2013, 63 (9), 1620-1626.
91. P. Kucharczyk, A. Pavelková, P. Stloukal, V. Sedlárik, Degradation behaviour of PLA-based polyesterurethanes under abiotic and biotic environments, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, 129, 222-230.
92. S.H. Hsu, C.T. Hsieh, Y.M. Sun, Synthesis and characterization of waterborne polyurethane containing poly(3-hydroxybutyrate) as new biodegradable elastomers *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3, 9089-9097.
93. J. Pielichowski, A. Prociak, P. Czub, Sposób otrzymywania składnika polioliowego przeznaczonego do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych, *Pat. PL 205405* (2005).
94. J. Pielichowski, A. Prociak, P. Czub, Sposób otrzymywania składnika polioliowego przeznaczonego do syntezy elastycznych, poliuretanowych materiałów porowatych, *Pat. PL 206376* (2005).
95. A. Prociak, Heat-insulating properties of rigid polyurethane foams synthesized with use of vegetable oils - based polyols, *Polimery*, 2008, 53 (8), 195-200.
96. A. Prociak, S. Michałowski, Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane surowcami odnawialnymi, *Czasopismo Techniczne, Mechanika* 2009, 3, 249-253.
97. E. Malewska, A. Prociak, The effect of nanosilica filler on the foaming process and properties of flexible polyurethane foams obtained with rapeseed oil-based polyol, *Polimery*, 2015, 60 (7-8), 472-479.
98. G. Lammers, E. J. Stamhuis, AACM. Beenackers, Kinetics of the hydroxypropylation of potato starch in aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 835-842.
99. V. K. Villwock, J. N. BeMiller, Effects of salts on the reaction of normal corn starch with propylene oxide, *Starch Starke*, 2005, 57 (7), 281-290.
100. J. A. Han, J. N. BeMiller, Influence of reaction conditions on MS values and physical properties of waxy maize starch derivatized by reaction with propylene oxide. *Carbohydr. Polym.*, 2006, 64 (2), 158-162.
101. G. Ezra, A. Zilkha, Anionic graft polymerization of propylene oxide on starch. *Eur. Polym J.*, 1970, 6, 1305-1311.
102. U. Funke, M. G. Lindhauer, Effect of reaction conditions and alkyl chain lengths on the properties of hydroxyalkyl starch ethers, *Starch Starke*, 2001, 53 (11), 547-554.
103. S. Fuzesi, L. Klahs, Polyurethane foams prepared from starch-based polyether polyols, *Pat. USA 3541034* (1970).

104. O. J. Kwon, S. R. Yang, D. H. Kim, J. S. Park, Characterization prepared by using starch as polyol, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103, 1544-1553.
105. R. L. Cunningham, M. E. Carr, and E. B. Bagley, Polyurethane foams extended with corn flour, *Cereal. Chem.*, 1991, 68 (3), 258-261.
106. R. Lubczak, D. Szczęch, Polyurethane foams with starch, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, 94 (1), 109-119.
107. R. Lubczak, D. Szczęch, J. Lubczak, From starch to oligoetherols and polyurethane foams, *Polymer Bull.*, 2020, 77 (11), 5725–5751.
108. F. Luo, K. Wu, H. Guo, Q. Zhao, L. Liang, M. Lu, Effect of cellulose whisker ammonium polyphosphate on thermal properties and flammability performance of rigid polyurethane foam, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, 122 (2), 717-723.
109. M. Silva, J. Takahashi, D. Chaussy, M. Belgacem, G. Silva, Composites of Rigid Polyurethane Foam and Cellulose Fiber Residue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 117 (6), 3665-3672.
110. X. Huang, C. De Hoop, J. Xie, Q. Wu, D. Boldor, J. Qi, High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction, *Mater. Des.*, 2018, 138, 11-20.
111. A. Septevani, D. Evans, P. Annamalai, D. Martin, The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam, *Ind. Crops Prod.*, 2017, 107, 114-121.
112. J. Rivera-Armenta, T. Heinze, A. Mendoza-Martínez, New polyurethane foams modified with cellulose derivatives, *Eur. Polym. J.*, 2004, 40 (12), 2803-2812.
113. F. Jiang, Y. Hsieh, Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures, *Carbohydr. Polym.*, 2013, 95 (1), 32-40.
114. X. Dong, J. Revol, D. Gray, Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose, *Cellulose*, 1998, 5, 19-32.
115. S. Borysiak, A. Grzabka-Zasadzińska, Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, 133 (3): 42864.
116. T. Kastierina, L. Kalinina, *Chemiczna analiza tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1965.
117. PN-87/C-89085/13: Żywnice epoksydowe - Metody badań - Oznaczanie liczby epoksydowej i równoważnika epoksydowego, *Polski Komitet Normalizacyjny*, Warszawa 1987.

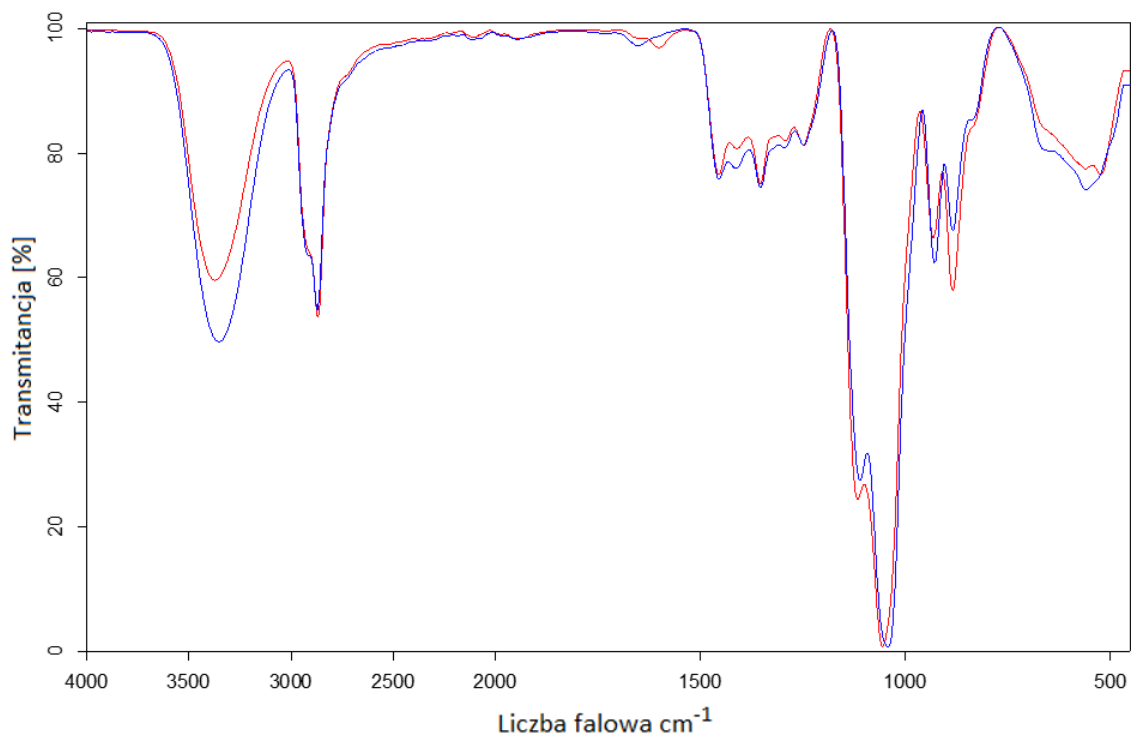
118. D. Kijowska, S. Wołowiec, J. Lubczak, Kinetics and mechanism of initial steps of synthesis of polyetherols from melamine and ethylene carbonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93 (1), 294-300.
119. PN-C-89052-03:1993: Polietero do poliuretanów - Metody badań - Oznaczanie liczby hydroksylowej, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
120. W. Broniewski, A. Iwasiewicz, J. Kapko, W. Płaczek, Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa 1970.
121. PN-EN ISO 12058-1: Tworzywa sztuczne – oznaczanie lepkości za pomocą lepkościomierza z opadającą kulką – Część 1: Metoda Hoepplera, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2005.
122. T. Dryński, Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki, PWN, Warszawa 1967.
123. PN-EN ISO 845:2000: Gummy i tworzywa sztuczne porowate. Oznaczanie gęstości pozornej, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000.
124. PN-93/C-89084:1993, Tworzywa sztuczne sztywne porowate - Oznaczanie chłonności wody, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
125. PN-EN 2796:1986: Sztywne tworzywa porowate. Badanie stabilności wymiarów. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
126. PN-EN ISO 11357-1:2009: Tworzywa sztuczne - Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) - Część 1: Zasady ogólne, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2009.
127. PN-93/C-89071:1993: Tworzywa sztuczne porowate - Próba ściskania sztywnych tworzyw sztucznych, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1993.
128. PN-EN ISO 4589-2, Tworzywa sztuczne. Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Część 2. Badanie w temperaturze pokojowej, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006.
129. PN-EN 3582:2002: Ocena laboratoryjna charakterystyk palenia małych próbek spalanych małym płomieniem w położeniu poziomym, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
130. PN-EN-ISO 13927-2015-05: Tworzywa sztuczne - Uproszczony sposób badania wydzielania ciepła z zastosowaniem promiennika stożkowego i układu termopar jako detektora, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2015.
131. PN-EN ISO 17556:2019, Tworzywa sztuczne - Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej w glebie metodą pomiaru zapotrzebowania tlenu w respirometrze lub ilości wydzielonego ditlenku węgla, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2019.

132. PN-EN ISO 11274:2019, Soil quality - Determination of the water-retention characteristic - Laboratory methods, CEN, Bruksela 2019.
133. PN-EN ISO 10390:2021, Soil quality - Determination of pH, CEN, Bruksela 2021.
134. K. Cyzio, J. Lubczak, New possibilities of synthesis of oligoetherols with azacyclic compounds, *Polimery*, 2011, 56 (11-12), 856-860.
135. J. Lubczak, R. Lubczak, Increased Thermal Stability and Reduced Flammability of Polyurethane Foams with an Application of Polyetherols, w monografii J. Kośny, D. W. Yarbrough, *Thermal Insulation and Radiation Control Technologies for Buildings* wyd. Springer 2022, str. 241-273.
136. W. Zatorski, Z. K. Brzozowski, K. Łebek, Production of PUR and PUR-PIR foams with red phosphorus as a flame retardant, *Polimery*, 2005, 50 (9), 686.
137. J. J. Green, Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression - A Review, *J. Fire Sci.*, 1996, 14 (6), 426-442.
138. A. Prociak, J. Pielichowski, M. Modesti, F. Simoni, M. Checchin, Influence of different phosphorus flame retardants on fire behaviour of rigid polyurethane foams blown with pentane, *Polimery*, 2001, 46 (10), 692-696.
139. J. Lubczak, E. Chmiel-Szukiewicz, J. Duliban, D. Głowacz-Czerwonka, R. Lubczak, B. Łukasiewicz, I. Zarzyka, A. Łodyga, P. Tyński, M. Koziół, Z. Majerczyk, D. Minda-Data, Polyurethane foams with 1,3,5-triazine ring of improved thermal stability, *Przemysl Chem.*, 2014, 93 (10), 1690-1697.

8. ANEKS

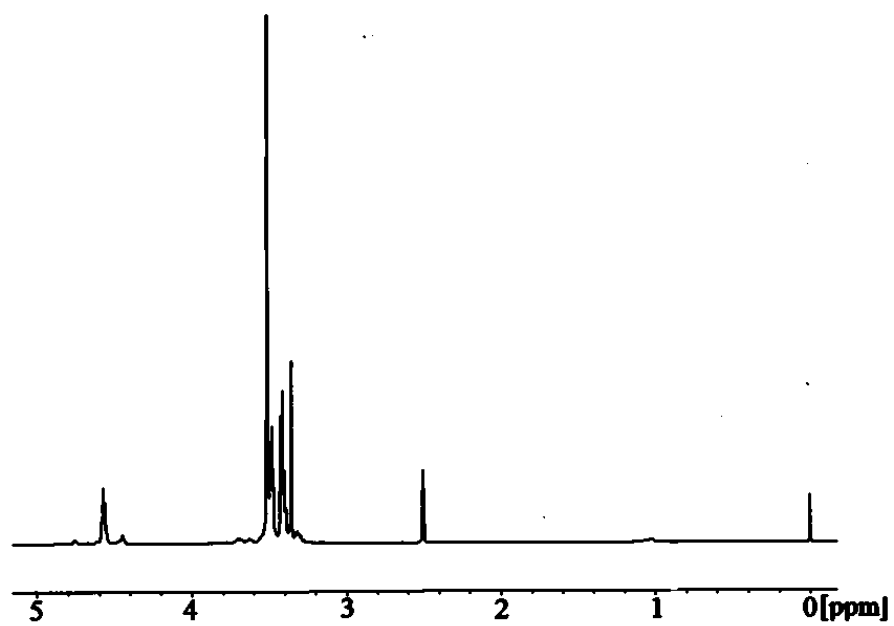


Rysunek A 1. Widmo IR półproduktu reakcji HPC z GLIC i GL (—) i produktu reakcji z WE (—)

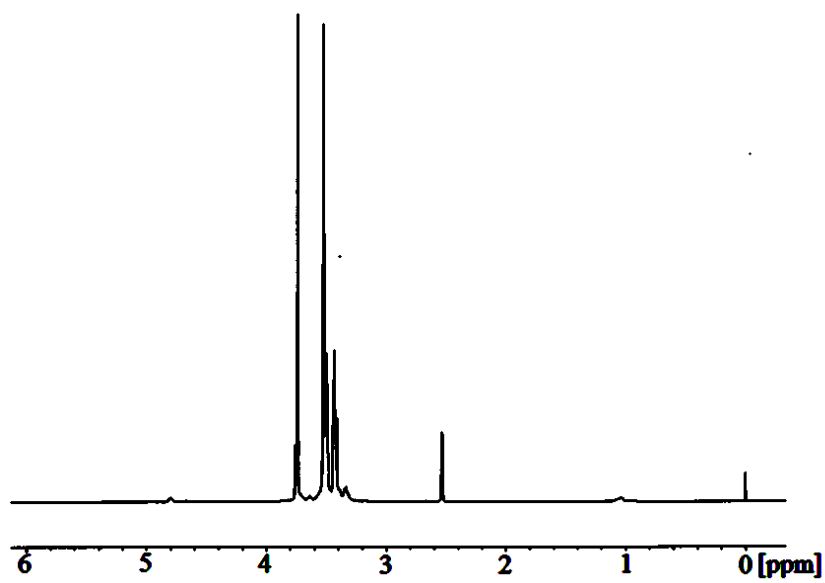


Rysunek A 2. Widmo IR półproduktu reakcji HEC z GL i GTE (—) i produktu reakcji z WE (—)

a)



b)

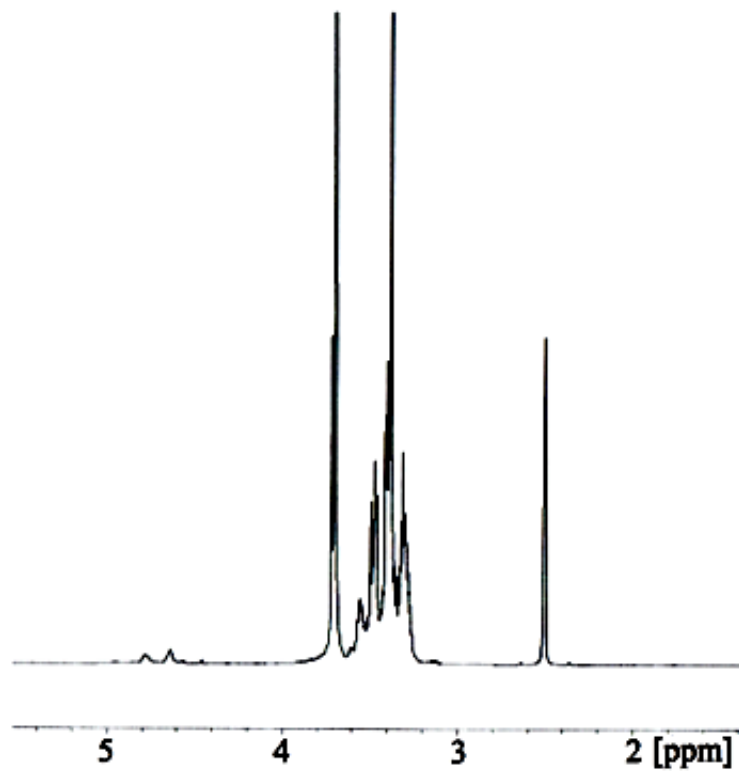


Rysunek A 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ poliolu HPC-GTE-GL-WE w $d_6\text{-DMSO}$ (a) i po dodaniu D_2O (b)

a)



b)



Rysunek A 4. Widma 1H-NMR poliolu HPC-GLIC-GL-WE w DMSO-d6 (a) i DMSO-d6+D2O (b)

Tabela A 1. Analiza MALDI-ToF poliolu HPC-GL-GTE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	172,071	6,37	GTE + Na ⁺	173,079
2	221,924	20,79	3 GL	222,11
3	265,952	100,00	3 GL + OE	266,137
4	307,065	51,36	GTE + GL + OE + K ⁺	307,116
5	321,072	42,11	GTE + 2 GL + Na ⁺	321,153
6	337,051	13,06	H ₂ O + 4 GL + Na ⁺	337,147
7	351,079	69,53	4 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	351,163
8	365,07	22,93	GTE + 2 GL + OE + Na ⁺	365,179
9	381,073	33,41	GTE + 2 GL + OE + K ⁺	381,153
10	395,066	62,01	GTE + 3 GL + Na ⁺	395,189
11	425,068	47,57	5 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	425,200
12	439,069	46,77	4 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	439,216
13	455,041	19,38	GTE + 3 GL + OE + K ⁺	455,189
14	469,045	49,81	GTE + 4 GL + Na ⁺	469,226
15	483,052	27,56	6 GL + K ⁺	483,184
16	499,033	29,81	6 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	499,237
17	513,056	42,70	5 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	513,252
18	527,044	13,80	6 GL + OE + K ⁺	527,211
19	529,023	12,13	GTE + 4 GL + OE + K ⁺	529,226
20	532,22	11,64	6 GL + 2 OE	532,237
21	543,034	35,85	GTE + 5 GL + Na ⁺	543,263
22	557,045	30,70	GTE + 5 GL + K ⁺	559,237
23	571,068	9,31	6 GL + 2 OE + K ⁺	571,237
24	573,024	19,94	7 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	573,273
25	587,047	33,22	6 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	587,289
26	601,036	17,64	GTE + 5 GL + OE + K ⁺	603,263
27	617,039	23,87	GTE + 6 GL + Na ⁺	617,300
28	631,032	27,24	8 GL + K ⁺	631,258
29	645,027	9,79	7 GL + 2 OE + K ⁺	645,274
30	647,04	11,92	8 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	647,31
31	661,022	22,69	7 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	661,326
32	675,04	18,01	GTE + 6 GL + OE + K ⁺	677,299
33	681,718	13,79	8 GL + 2 OE + H ⁺	681,318
34	691,025	13,67	GTE + 7 GL + Na ⁺	691,336
35	705,034	19,46	9 GL + K ⁺	705,295
36	719,033	9,95	8 GL + 2 OE + K ⁺	719,310
37	729,861	16,99	H ₂ O + 8 GL + 2 OE + CH ₃ OH	730,347
38	735,034	12,35	8 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	735,363
39	749,041	12,10	GTE + 7 GL + OE + K ⁺	751,337
40	760,526	13,87	H ₂ O + 9 GL + OE + CH ₃ OH	760,394

c. d. Tabela A 1. Analiza MALDI-ToF polioliu HPC-GL-GTE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
41	779,022	9,44	10 GL + K ⁺	779,332
42	793,026	6,21	10 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	795,384
43	809,024	5,45	9 GL + 2 OE + CH ₃ OH + Na ⁺	809,400
44	823,033	6,07	10 GL + OE + K ⁺	823,358
45	837,024	3,21	GTE + 9 GL + Na ⁺	839,41
46	853,002	3,73	11 GL + K ⁺	853,368
47	867,002	3,02	11 GL + CH ₃ OH + Na ⁺	869,421
48	897,002	2,41	GTE + 9 GL + OE + K ⁺	899,410
49	908,559	14,83	H ₂ O + 11 GL + OE + CH ₃ OH	908,468

GL – glicydol,

H₂O – woda,

GTE – glikol trietylenowy,

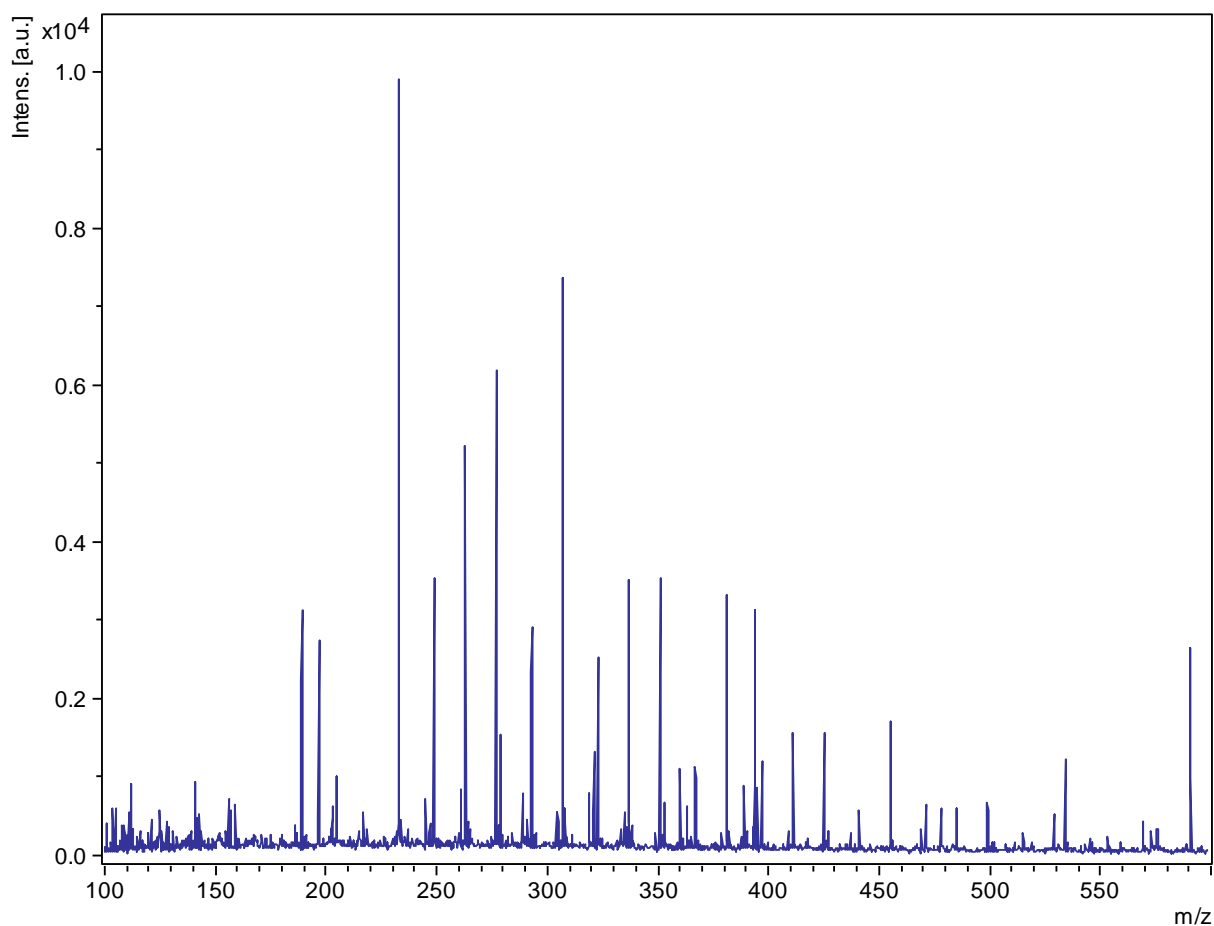
H⁺ – proton,

OE – grupa oksyetylenowa,

Na⁺ – kation sodu,

CH₃OH – metanol,

K⁺ – kation potasu.



Rysunek A 5. Przykładowe widmo MALDI-ToF polioliu HPC-GL-GLIC-WE

Tabela A 2. Analiza MALDI-ToF poliolu HPC-GL-GLIC-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	87,973	6,80	WE	88,016
2	140,891	8,56	GL + OE + Na ⁺	141,053
3	155,979	7,44	GL + OE + K ⁺	157,027
4	189,075	32,35	GLIC + GL + Na ⁺	189,074
5	196,961	27,74	Au	196,967
6	205,064	9,09	GLIC + GL + K ⁺	205,048
7	233,11	100,00	GLIC + GL + OE + Na ⁺	233,100
8	245,081	4,62	GL + 3 OE + K ⁺	245,079
9	249,069	32,06	GLIC + GL + OE + K ⁺	249,074
10	261,075	5,82	2 GLIC + OE + CH ₃ OH + H ⁺	261,155
11	277,121	61,04	3 GLIC + H ⁺	277,150
12	277,121	61,04	GLIC + GL + 2 OE + Na ⁺	277,126
13	279,099	14,71	GLIC + 2 GL + K ⁺	279,085
14	293,103	29,90	GLIC + GL + 2 OE + K ⁺	293,100
15	307,132	74,20	GLIC + 2 GL + OE + Na ⁺	307,137
16	319,147	7,20	2 GL + 3 OE + K ⁺	319,116
17	323,121	25,82	GLIC + 2 GL + OE + K ⁺	323,111
18	337,15	35,23	GLIC + 3 GL + Na ⁺	337,148
19	337,15	35,23	GLIC + GL + 3 OE + K ⁺	337,127
20	351,152	34,17	GLIC + 2 GL + 2 OE + Na ⁺	351,163
21	360,321	10,08	GLIC + 2 GL + 2 OE + CH ₃ OH	360,120
22	363,167	6,23	2 GL + 4 OE + K ⁺	363,142
23	367,13	11,68	GLIC + 2 GL + 2 OE + K ⁺	367,137
24	381,178	33,95	GLIC + GL + 4 OE + K ⁺	381,153
25	389,296	7,55	GLIC + 4 GL + H ⁺	389,202
26	389,296	7,55	4 GL + 2 OE - H ₂ O + Na ⁺	389,179
27	393,927	27,76	3 GL + 3 OE + K ⁺	393,153
28	393,927	27,76	5 GL + Na ⁺	393,174
29	395,197	7,78	GLIC + 2 GL + 3 OE + Na ⁺	395,189
30	397,136	10,18	GLIC + 3 GL + OE + K ⁺	397,148
31	409,144	2,66	5 GL + K ⁺	409,148
32	411,17	15,44	GLIC + 4 GL + Na ⁺	411,184
33	411,17	15,44	GLIC + 2 GL + 3 OE + K ⁺	411,163
34	425,198	15,98	GLIC + GL + 5 OE + K ⁺	425,179
35	441,16	5,31	GLIC + 3 GL + 2 OE + K ⁺	441,174
36	455,206	17,55	GLIC + 4 GL + OE + Na ⁺	455,210
37	469,227	2,89	GLIC + 3 GL + 3 OE + Na ⁺	469,226
38	471,19	5,95	GL + 9 OE	470,273
39	478,224	5,91	GLIC + 4 GL + 2 OE + H ⁺	477,255

c. d. Tabela A 2. Analiza MALDI-ToF polioliu HPC-GL-GLIC-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
40	485,215	5,94	GLIC + 3 GL + 3 OE + K ⁺	485,200
41	499,233	6,77	GLIC + 4 GL + 2 OE + Na ⁺	499,237
42	529,252	5,12	GLIC + 3 GL + 4 OE + K ⁺	529,226
43	534,291	12,62	GLIC + 3 GL + 5 OE	534,593
44	569,369	4,45	3 GL + 7 OE + K ⁺	569,258
45	590,884	26,86	5 GL + 5 OE	590,315
46	685,45	6,16	GLIC + 8 GL + H ⁺	685,349

GL – glicydol,

H₂O – woda,

GLIC – glicerol,

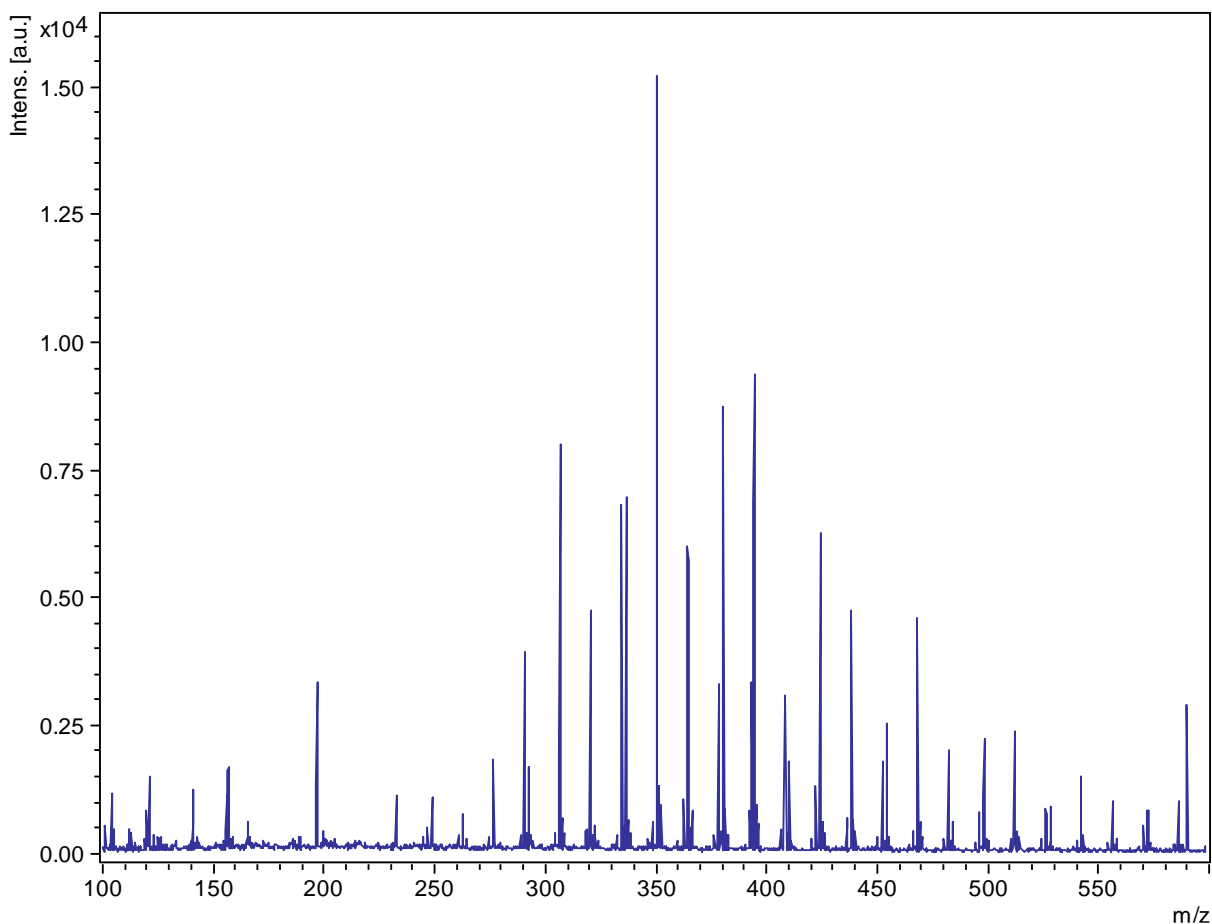
H⁺ – proton,

OE – grupa oksyetylenowa,

Na⁺ – kation sodu,

CH₃OH – metanol,

K⁺ – kation potasu.



Rysunek A 6. Przykładowe widmo MALDI-ToF polioliu HEC-GL-GTE-WE

Tabela A 3. Analiza MALDI-ToF polioliu HEC-GL-GTE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
1	89,29	5,28	WE + H ⁺	89,024
2	97,14	2,60	GL + Na ⁺	97,027
3	140,004	8,31	GL + OE + Na ⁺	141,053
4	156,95	10,78	GL + OE - H ₂ O + CH ₃ OH + Na ⁺	155,068
5	196,884	22,32	2 GL + OE - H ₂ O + Na ⁺	197,079
6	232,884	7,02	GL + 4 OE - H ₂ O	232,131
7	248,823	6,92	3 GL + OE - H ₂ O	248,126
8	262,801	4,63	2 GL + OE + CH ₃ OH + K ⁺	263,090
9	276,768	11,54	GTE + 2 OE + K ⁺	277,105
10	290,752	25,24	GTE + 2 OE - H ₂ O + CH ₃ OH + K ⁺	291,121
11	292,7	11,28	3 GL + CH ₃ OH + K ⁺	293,100
12	306,67	53,25	GTE + GL + OE + K ⁺	307,116
13	320,651	28,88	GTE + 2 GL + Na ⁺	321,153
14	334,645	41,72	4 GL + K ⁺	335,111
15	336,585	44,14	GTE + 2 GL + K ⁺	337,127
16	350,574	100,00	GTE + GL + 2 OE + K ⁺	351,142
17	364,552	37,24	GTE + 2 GL + OE + Na ⁺	365,158
18	378,555	20,45	4 GL + OE + K ⁺	379,137
19	380,509	56,84	3 GL + 4 OE - H ₂ O	380,205
20	393,229	19,40	3 GL + 3 OE + K ⁺	393,153
21	394,488	62,43	GTE + GL + 3 OE + K ⁺	395,168
22	408,494	20,45	5 GL + K ⁺	409,148
23	410,455	10,85	4 GL + 3 OE - H ₂ O	410,215
24	422,472	8,30	4 GL + 2 OE + K ⁺	423,163
25	424,431	41,11	GTE + 2 GL + 2 OE + K ⁺	425,179
26	438,426	30,44	GTE + 3 GL + OE + Na ⁺	439,195
27	452,439	11,75	5 GL + OE + K ⁺	453,174
28	454,393	16,69	4 GL + 4 OE - H ₂ O	454,241
29	468,397	30,50	GTE + 2 GL + 3 OE + K ⁺	469,205
30	482,399	12,98	GTE + 3 GL + 2 OE + Na ⁺	483,242
31	496,436	4,39	5 GL + 2 OE + K ⁺	497,200
32	498,377	14,99	GTE + 3 GL + 2 OE + K ⁺	499,216
33	512,391	15,76	GTE + 4 GL + OE + Na ⁺	513,252
34	526,404	5,61	6 GL + OE + K ⁺	527,211
35	528,384	5,81	5 GL + 4 OE - H ₂ O	528,278
36	542,393	9,91	GTE + 3 GL + 3 OE + K ⁺	543,242
37	556,425	6,38	GTE + 4 GL + 2 OE + Na ⁺	557,279
38	570,443	3,02	6 GL + 2 OE + K ⁺	571,237
39	572,413	5,67	GTE + 4 GL + 2 OE + K ⁺	573,253
40	586,433	6,19	GTE + 5 GL + OE + Na ⁺	587,268

c. d. Tabela A 3. Analiza MALDI-ToF poliolu HEC-GL-GTE-WE

Lp.	m/z	Intensywność pików [%]	Struktura molekularna jonu	Masa molowa [g/mol]
41	590,082	19,21	5 GL + 5 OE	590,315
42	600,477	3,36	7 GL + OE + K ⁺	601,247
43	630,534	3,02	GTE + 5 GL + 2 OE + Na ⁺	631,315

GL – glicydol,

GTE – glikol trietylenowy,

OE – grupa oksyetylenowa,

CH₃OH – metanol,

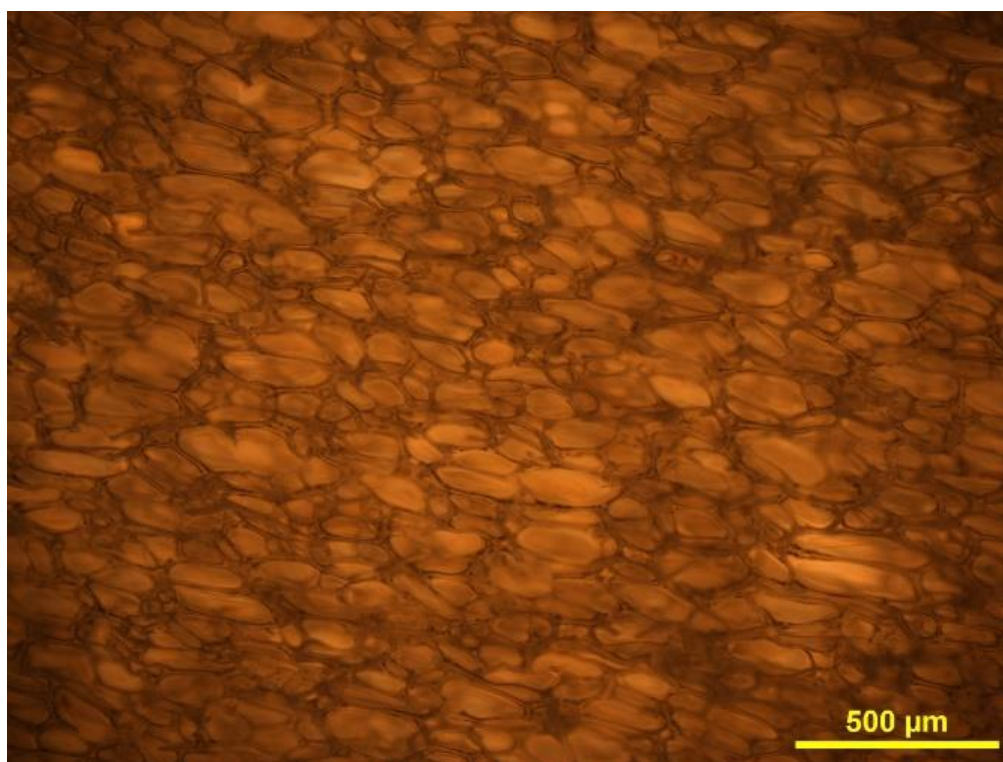
H₂O – woda,

H⁺ – proton,

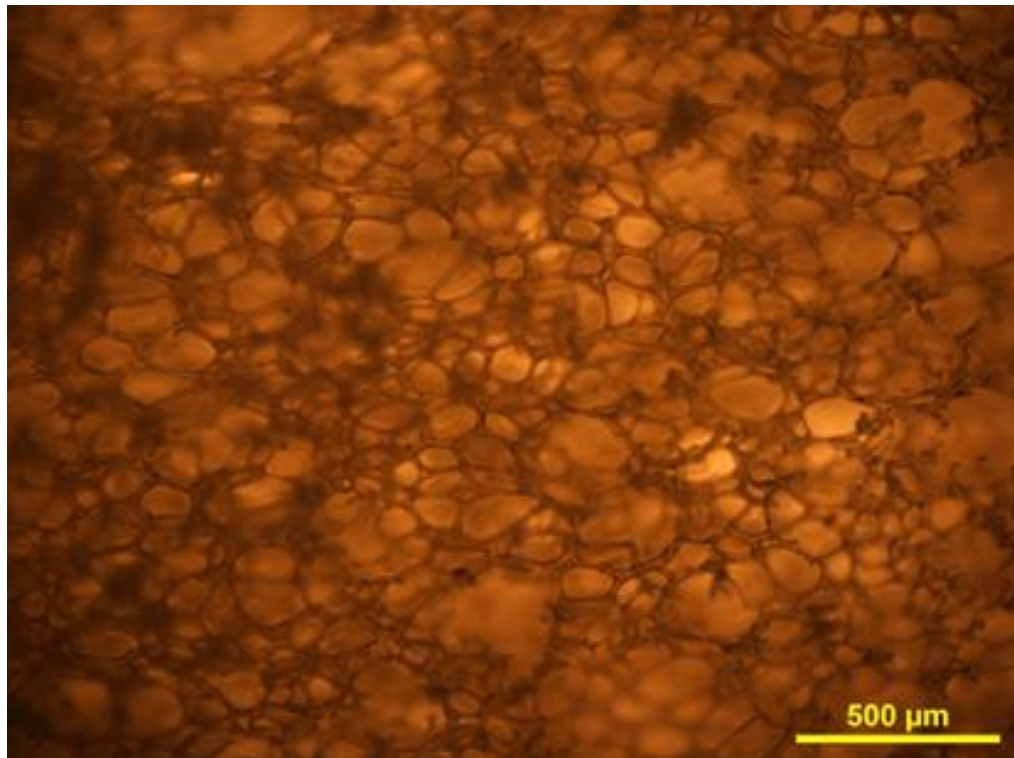
Na⁺ – kation sodu,

K⁺ – kation potasu.

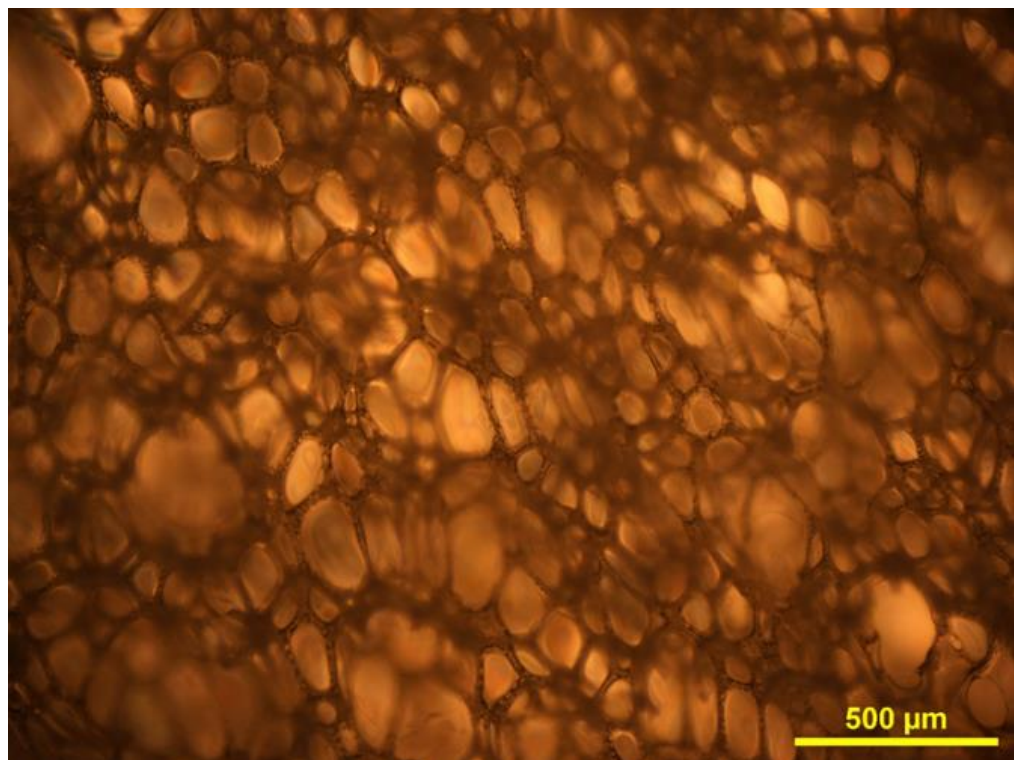
a)



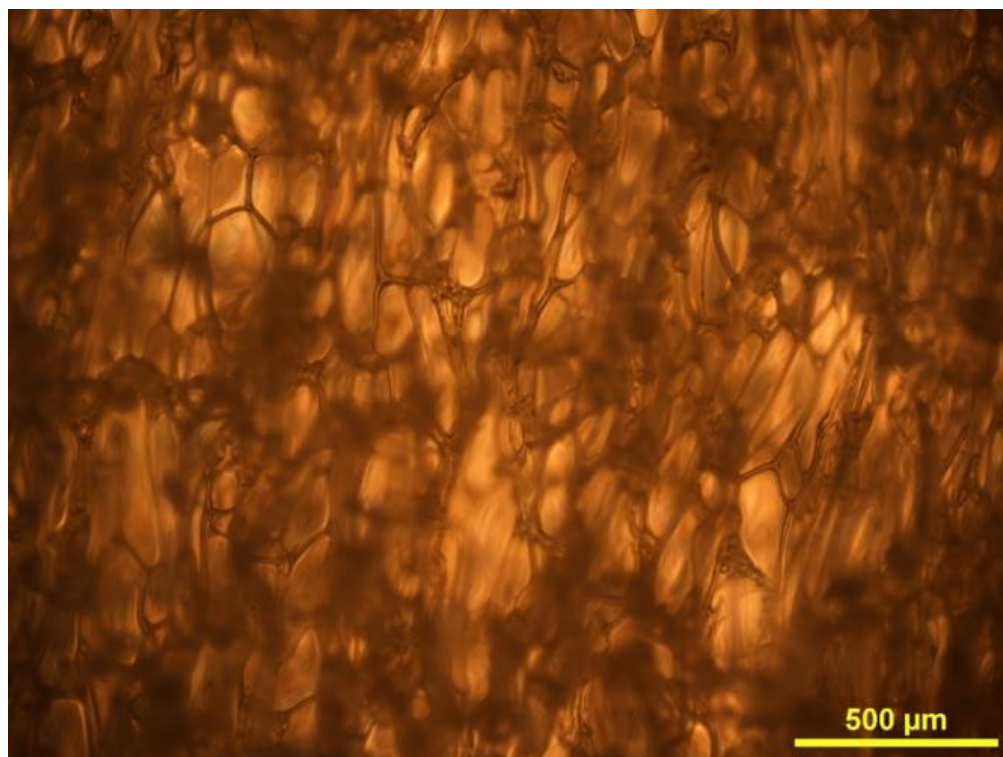
b)



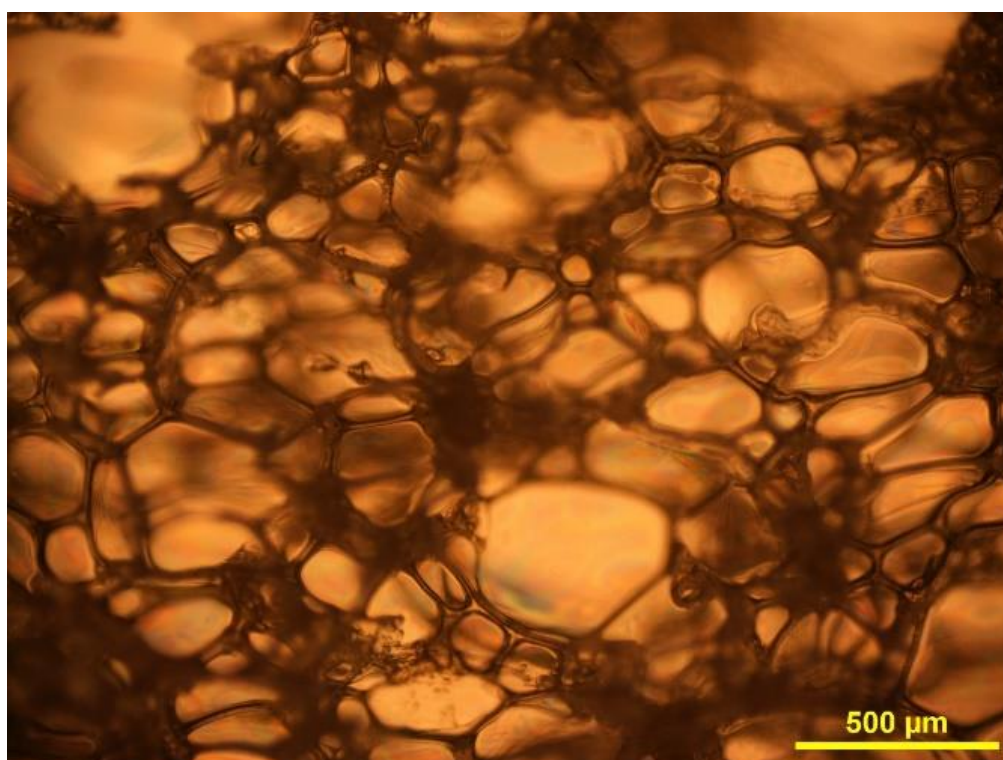
c)



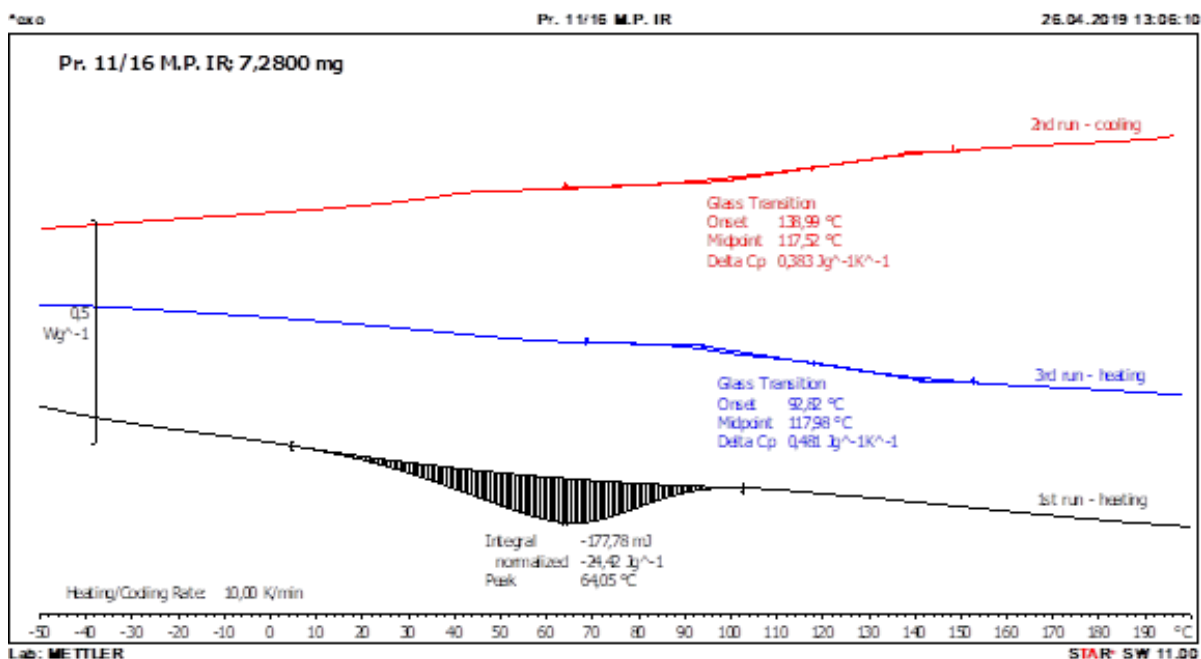
d)



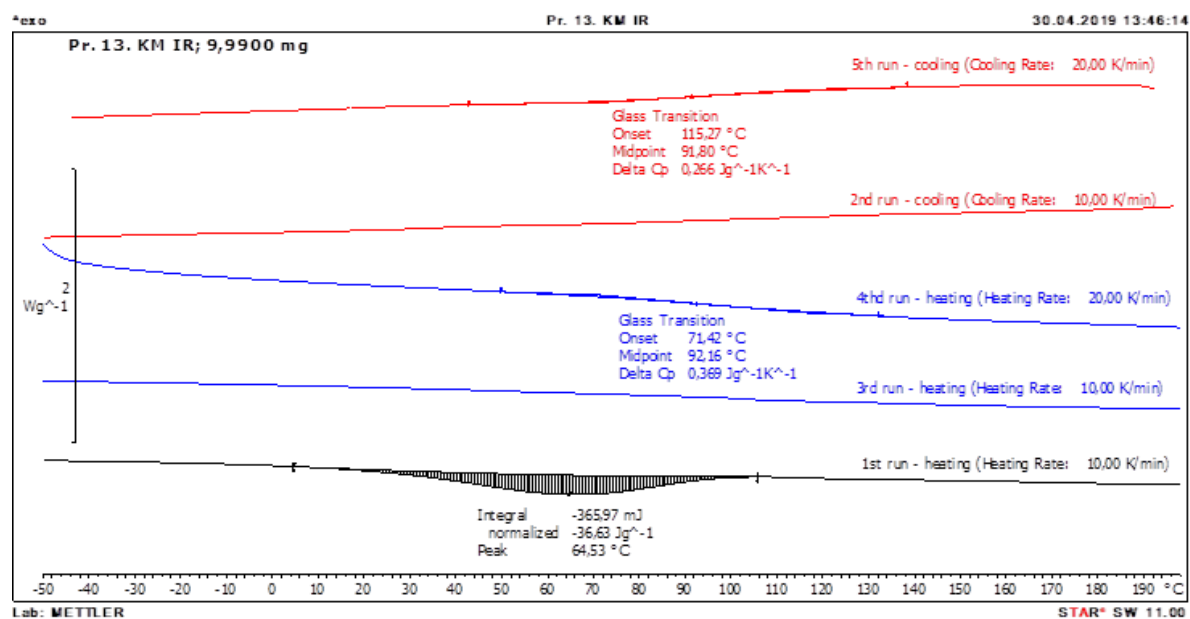
e)



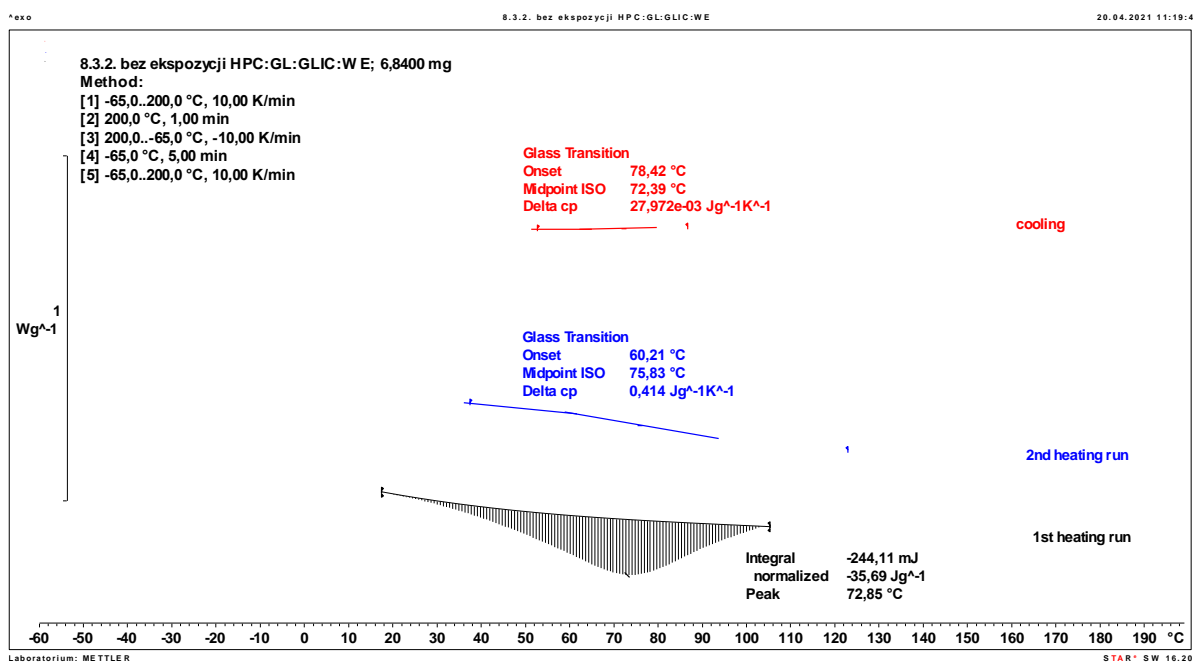
Rysunek A 7. Cyfrowy obraz pianki poliuretanowej przed ekspozycją temperaturową otrzymanej z poliolu HPC-GL-GE-WE (kompozycja A.4) (a), z poliolu HPC-GL-GTE-WE (B.5*) (b), z poliolu HPC-GL-GLIC-WE (C.4*) (c), z poliolu HEC-GL-GT-WE (D.4*) (d), HCEL-GL-WE (E8*) (e) w powiększeniu 5x*



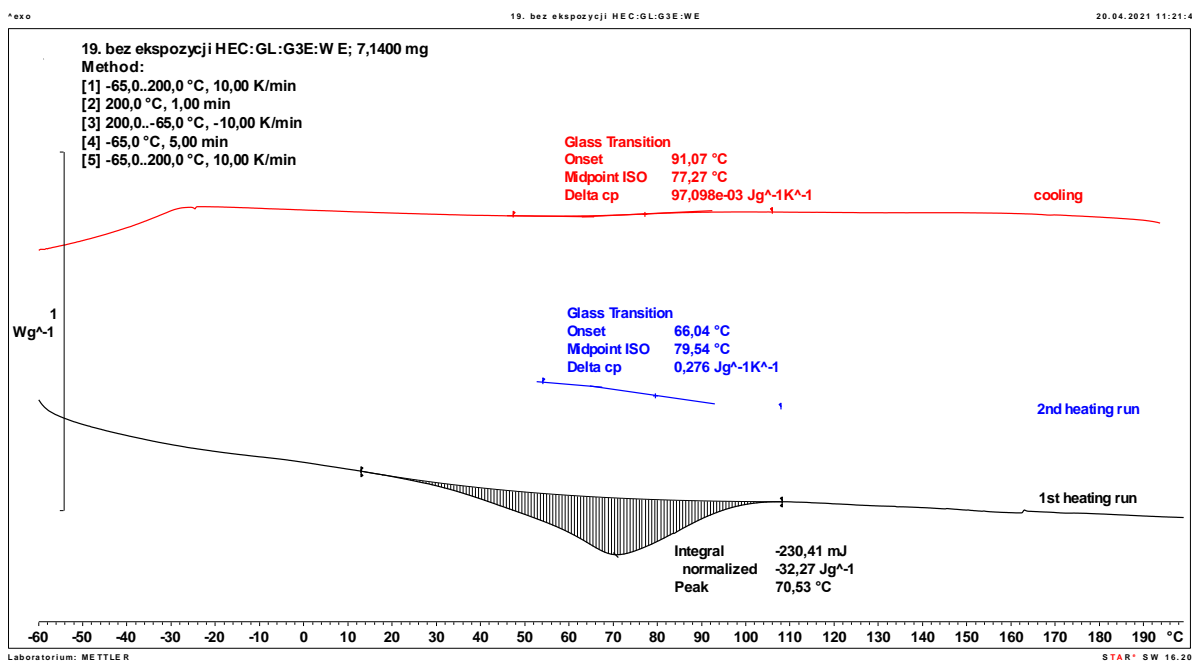
Rysunek A 8. Analiza DSC pianki poliuretanowej A4* otrzymanej z polioliu HPC-GL-GE-WE



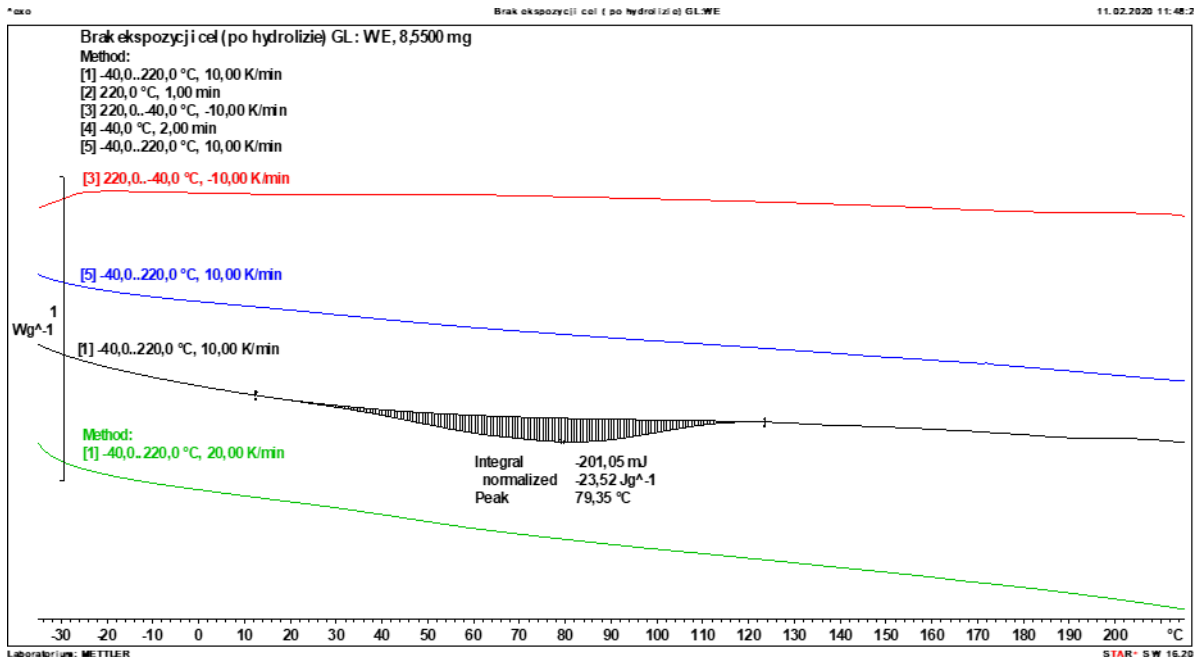
Rysunek A 9. Analiza DSC pianki poliuretanowej B5* otrzymanej z polioliu HPC-GL-GTE-WE



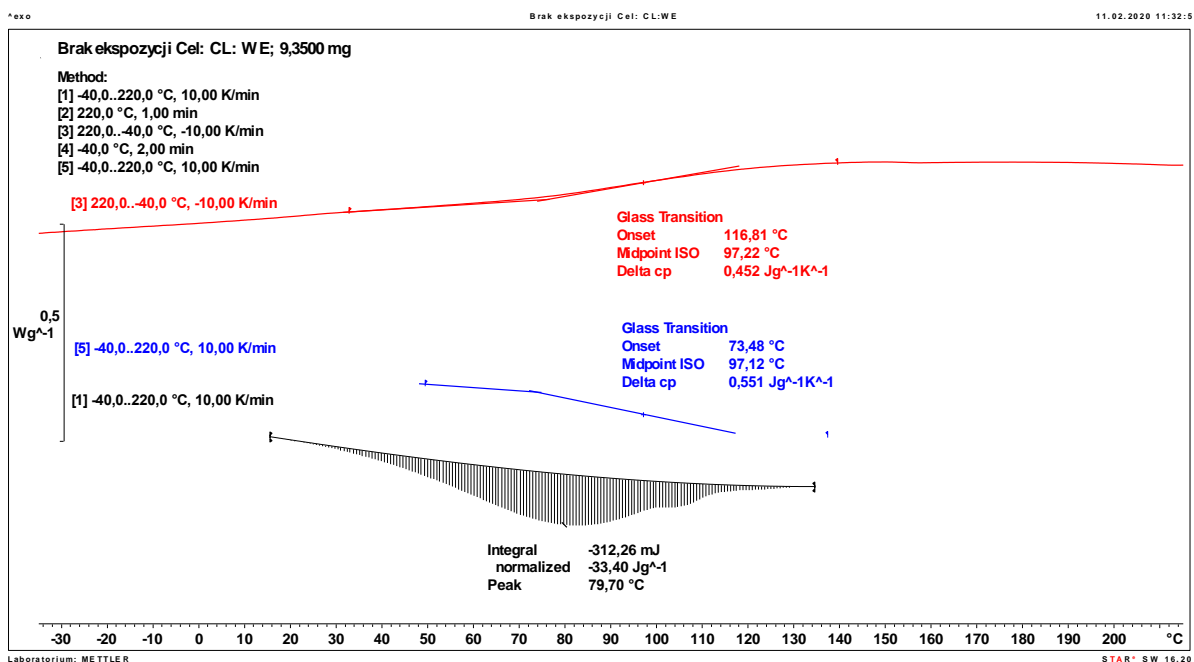
Rysunek A 10. Analiza DSC pianki poliuretanowej C4* otrzymanej z poliolu HPC-GL-GLIC-WE



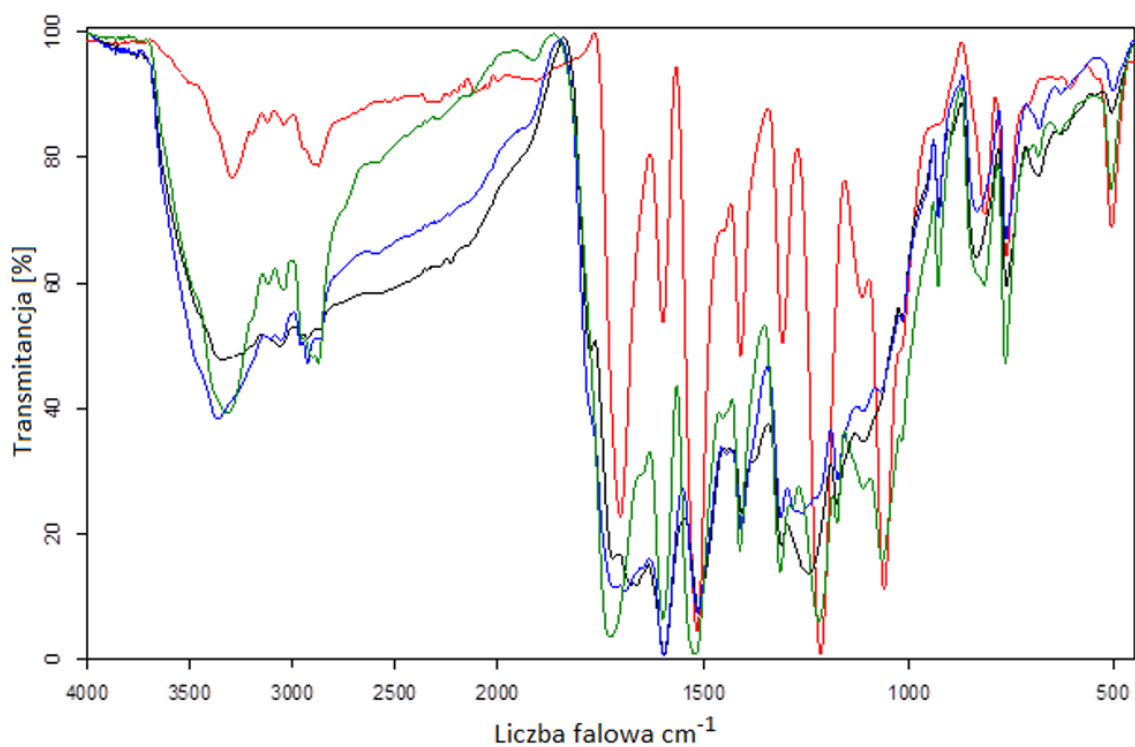
Rysunek A 11. Analiza DSC pianki poliuretanowej D5* otrzymanej z poliolu HEC-GL-GT-WE



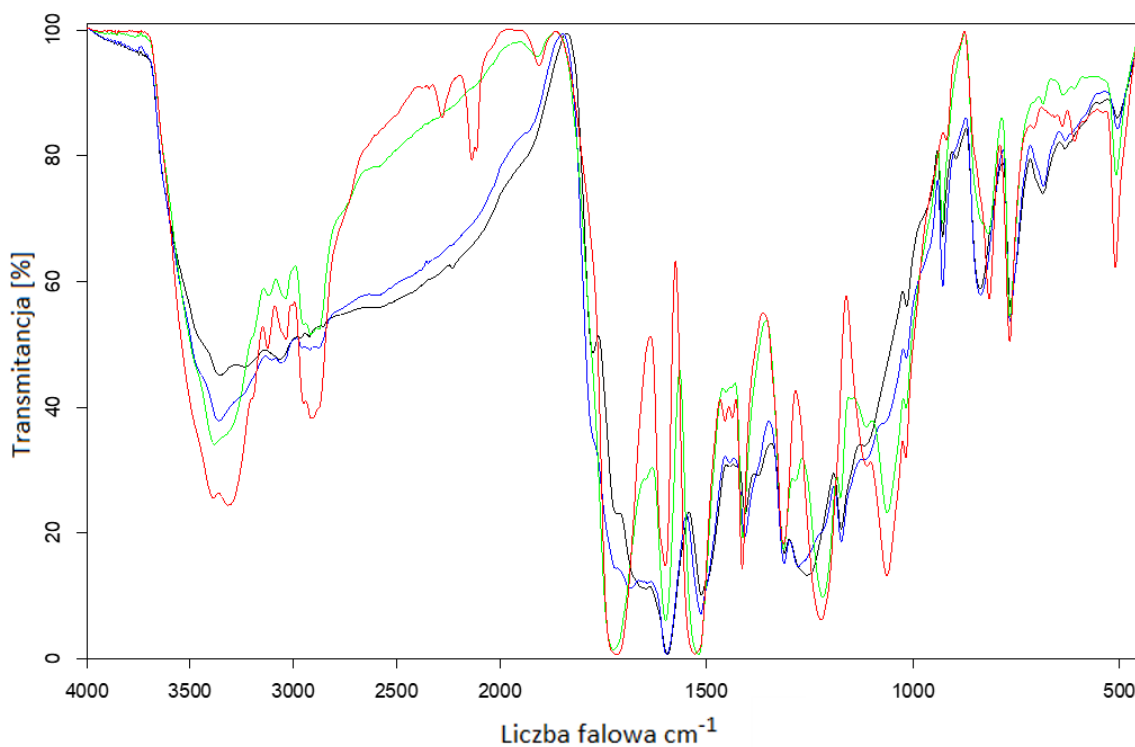
Rysunek A 12. Analiza DSC pianki poliuretanowej E8* otrzymanej z polioliu HCEL-GL-WE



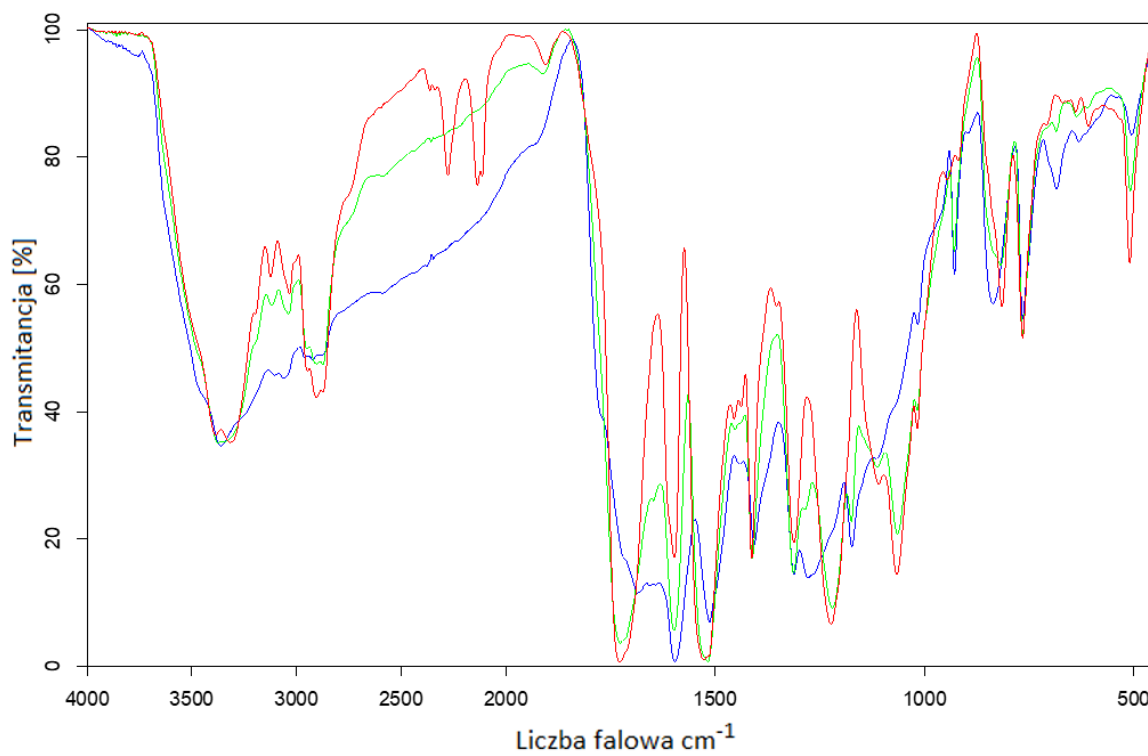
Rysunek A 13. Analiza DSC pianki poliuretanowej F6* otrzymanej z polioliu CEL-GL-H₂O-WE



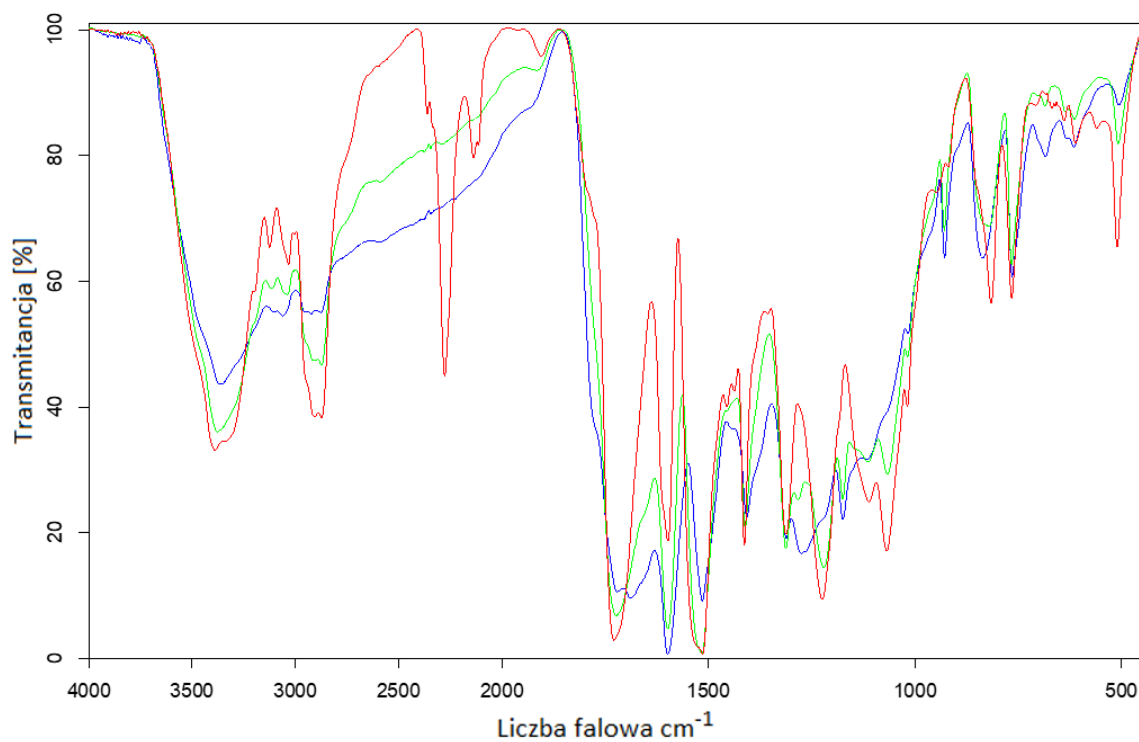
Rysunek A 14. Widmo IR pianki B5* nieeksponowanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—), 175 °C (—) oraz 200 °C (—)



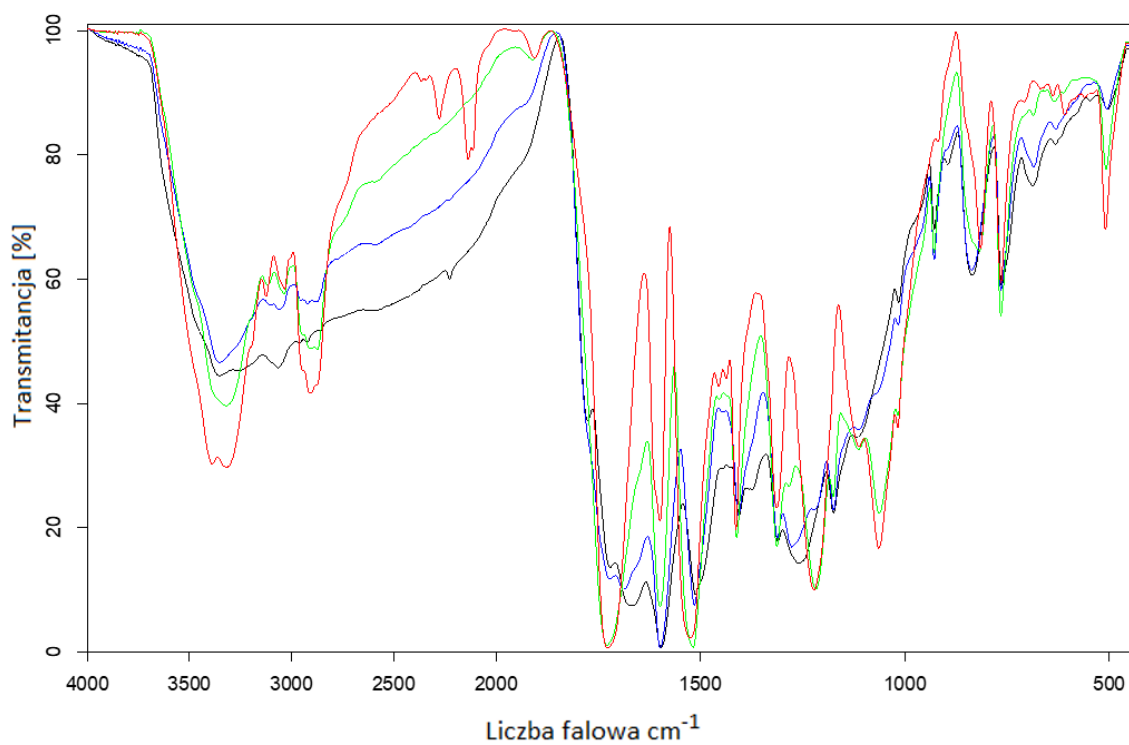
Rysunek A 15. Widmo IR pianki C4* nieeksponowanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—), 175 °C (—) oraz 200 °C (—)



Rysunek A 16. Widmo IR pianki D5* nieeksponowanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—) oraz 175 °C (—)

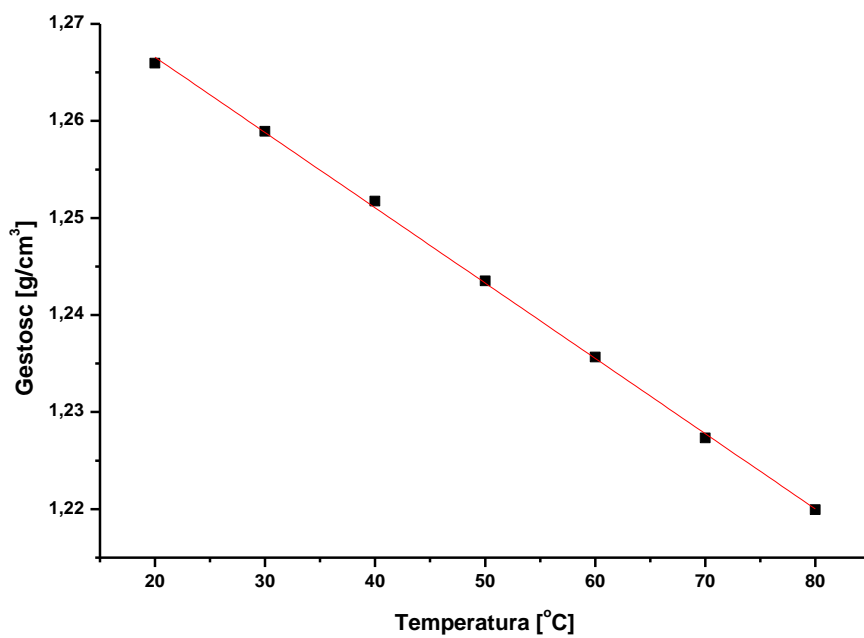


Rysunek A 17. Widmo IR pianki E8* nieeksponowanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—) 175 °C (—)

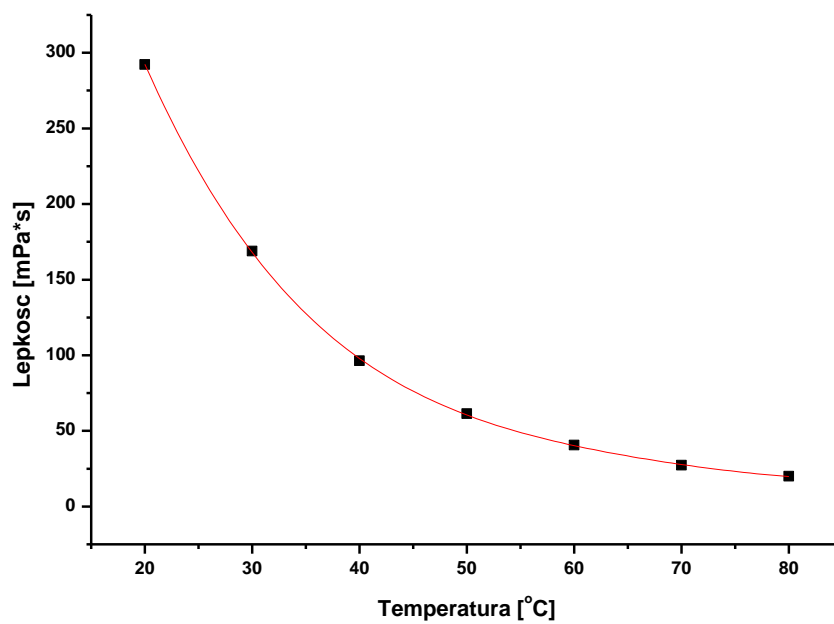


Rysunek A 18. Widmo IR pianki F6* nieekspozowanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—), 175 °C (—) oraz 200 °C (—)

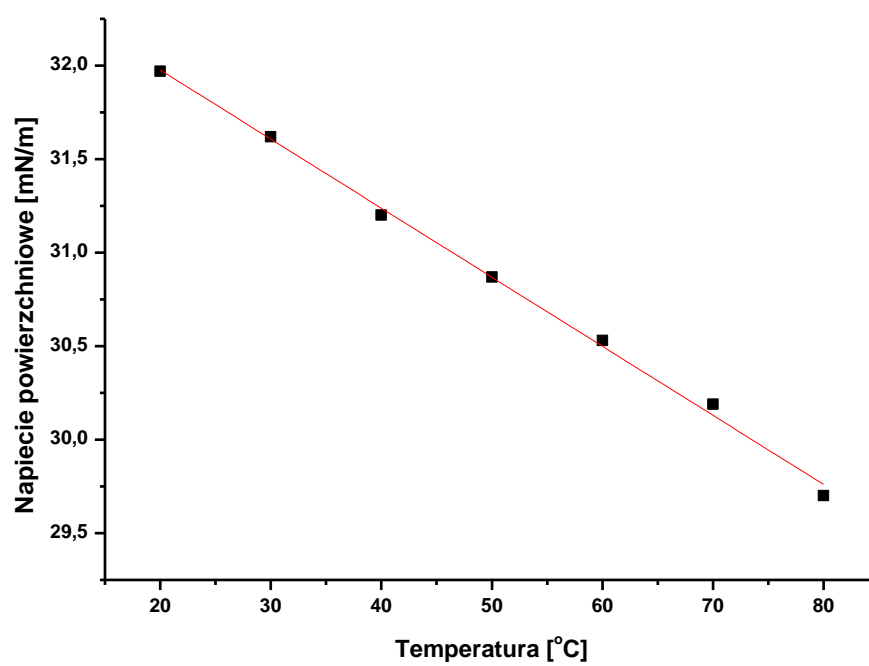
a)



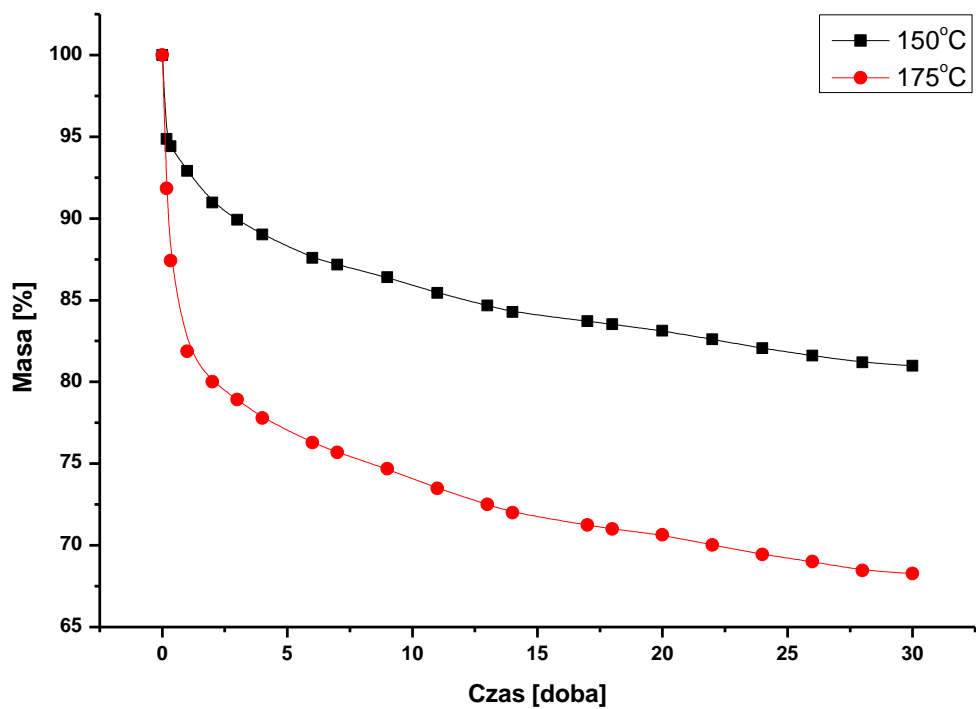
b)



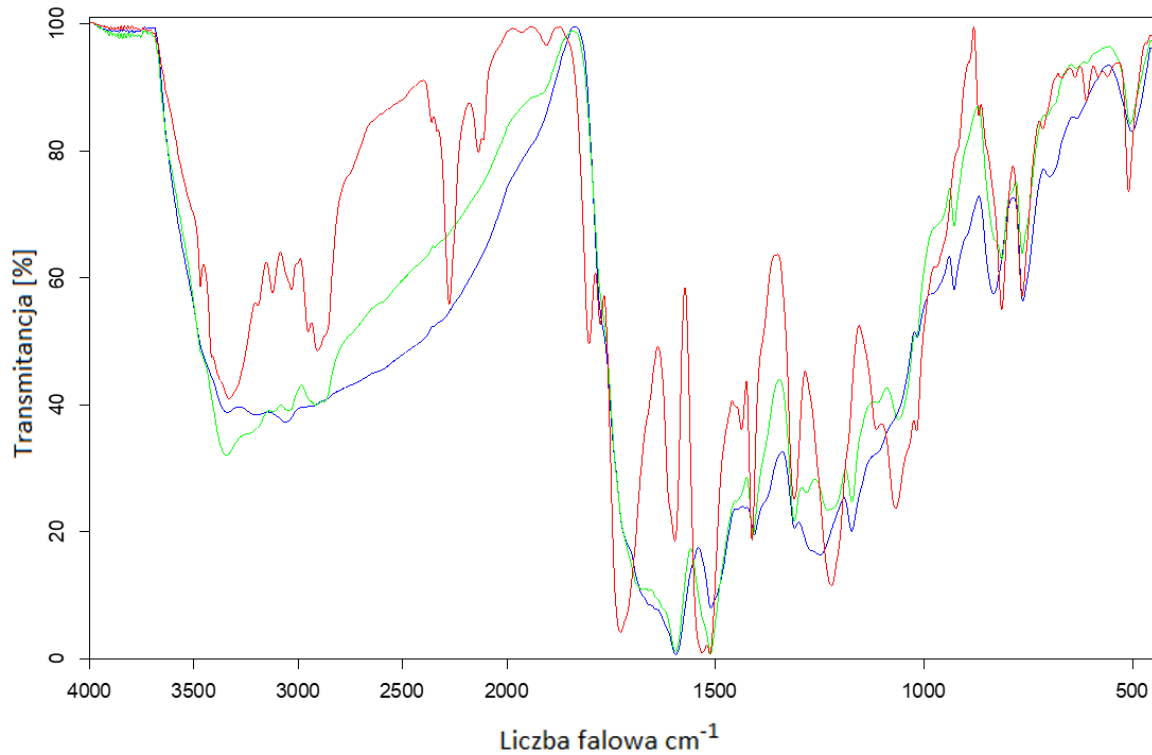
c)



Rysunek A 19. Zmiany gęstości (a), lepkości (b), napięcia powierzchniowego (c) poliolu H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE w funkcji temperatury

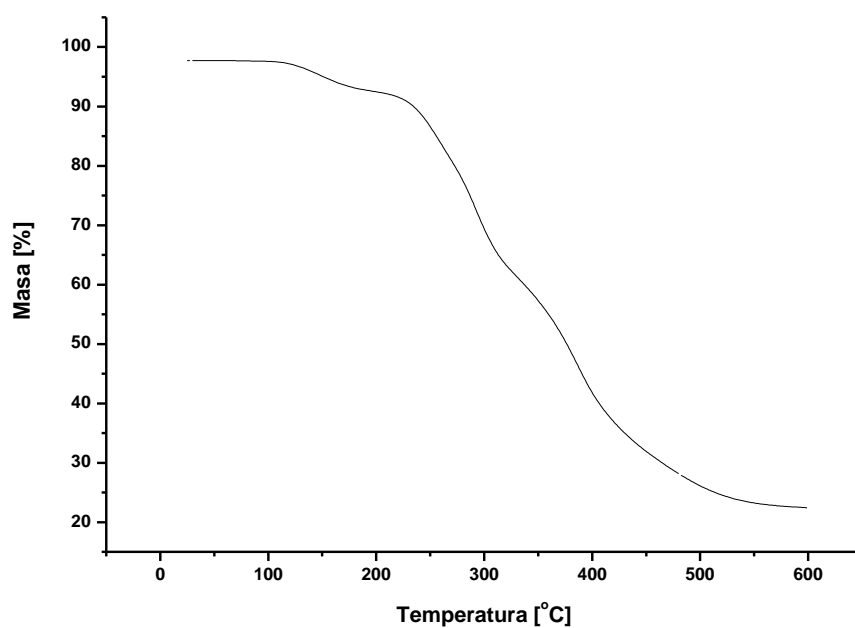


Rysunek A 20. Odporność termiczna pianki G4* otrzymanej z poliolu H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE

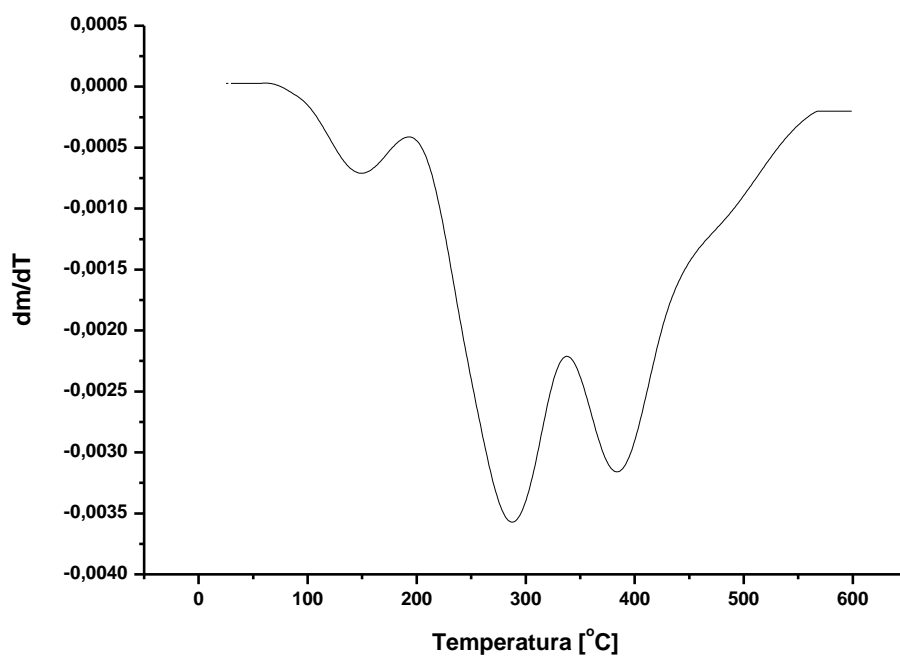


Rysunek A 21. Widmo IR pianki G4* niewygrzewanej (—) oraz pianki poddanej ekspozycji w temperaturze 150 °C (—), 175 °C (—)

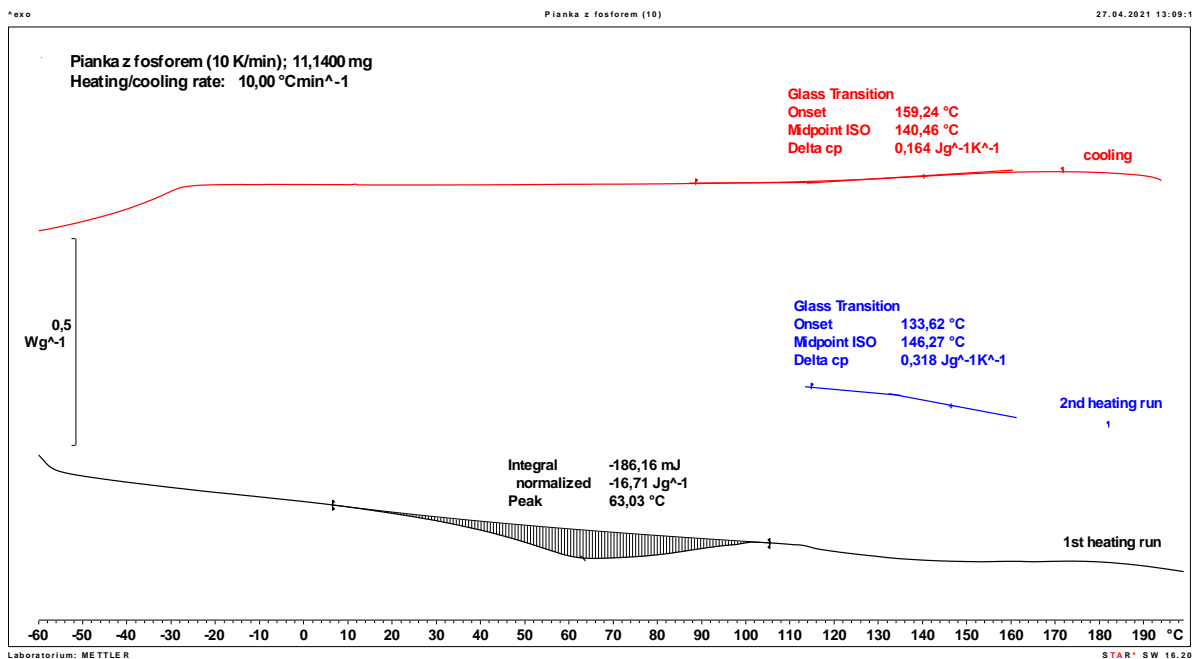
a)



b)



Rysunek A 22. Analiza termiczna pianki G4* otrzymanej z poliolu H_3PO_3 -GDE-HPC-GL-WE; zmiana masy w funkcji temperatury (a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury (b)



Rysunek A 23. Analiza DSC otrzymanej pianki poliuretanowej G4* otrzymanej z polioliu H₃PO₃-GDE-HPC-GL-WE

9. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Artykuły naukowe z IF

1. Lubczak J., Lubczak R., Chmiel-Bator E., Szpiłyk M., **Polyols and Polyurethane Foams Obtained from Mixture of Metasilicic Acid and Cellulose**, *Polymers*, 14, 4039, 1-23 (2022)
2. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., **The biodegradable cellulose-derived polyol and polyurethane foam**, *Polym. Test.*, 100, 107250, 1-12 (2021)
3. Lubczak R., Broda D., Kuś-Liśkiewicz M., Szczęch D., Bobko E., Dębska B., Szpiłyk M., Lubczak J., **Flame retardant polyurethane foams with starch unit**, *Polym. Test.*, 104, 107395, 1-12 (2021)
4. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., **Polyetherols and polyurethane foams with cellulose subunits**, *Polym-Plast. Tech. Mat.*, 60(4), 440-452 (2021)
5. Szpiłyk M., Lubczak R., Walczak M., Lubczak J., **Polyol and polyurethane foam from cellulose hydrolysate**, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 96(4), 881–889 (2020)

Artykuły naukowe bez IF

1. Szczęch D., Lubczak R., Oliwa R., Szpiłyk M., **Flame retardance of polyurethane foams with starch units**, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków*, 7, 437-443 (2019).
2. Szczęch D., Lubczak R., Szpiłyk M., **Comparison of properties of polyurethane foams obtained from various oligoetherols with starch units**, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków*, 7, 425-435 (2019)
3. Chmiel E., Szpiłyk M., Lubczak J., **Thermostable polyurethane foams with 1,3,5-triazine ring and silicon atoms**, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków*, 7, 35-43 (2019).
4. Szczęch D., Lubczak R., Szpiłyk M., **Polyurethane foams with starch units**, *Materiały 9th Conference Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials, Kraków 2018*, str. 1-5
5. Chmiel E., Barcikowska (Szpiłyk) M., Lubczak J., **Pianki poliuretanowe z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu**, *Chemical Technology and Biotechnology 1*, 1-16 (2017)

6. Barcikowska (Szpiłyk) M., Lubczak J., Chmiel E., **Pianki poliuretanowe z atomami krzemu**, *Prace Kół Naukowych Politechniki Rzeszowskiej w roku akademickim 2015/2016, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2016 str. 19-30.*
7. Barcikowska (Szpiłyk) M., Lubczak J., Chmiel E., **Reakcje kwasu krzemowego z glicydołem i węglanem etylenu**, *Prace Kół Naukowych Politechniki Rzeszowskiej w roku akademickim 2015/2016, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2016 str. 7-18*
8. Lubczak J., Chmiel E., Barcikowska (Szpiłyk) M., Bułdak N., **Nowe oligoeterole i pianki poliuretanowe wytwarzane z zastosowaniem kwasów krzemowego i borowego**, *Modyfikacja polimerów, Stan i perspektywy w roku 2015, Wydawnictwo TEMPO s. c. Wrocław 2015, str. 138-142*

Patenty

1. Lubczak J., Lubczak R., Szpiłyk M., Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, PL244174 08.12.2023
2. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polieteroli, PL242404 16.02.2023
3. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Sposób wytwarzania wielofunkcyjnych polieteroli, PL239449 07.12.2021
4. Lubczak J., Szpiłyk M., Sposób wytwarzania oligoeterolu z pierścieniem azafosfacyklicznym, PL235865, 02.11.2020

Zgłoszenia patentowe:

1. Zaręba M., Chmiel-Szukiewicz E., Szpiłyk M., Uram Ł., Sposób otrzymywania materiału porowatego oraz zastosowanie tego materiału porowatego, zgłoszenie patentowe P.440788 (2022)

Konferencje naukowe (+ artykuły pokonferencyjne do 4 stron)

1. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Synteza polioliu z merami celulozy i atomami fosforu, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca” Edycja III, Kraków 2021, ISBN: 978-83-66772-05-2 str.52 (plakat, konferencja krajowa)
2. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Pianka poliuretanowa z merami celulozy i atomami fosforu, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca” Edycja III, Kraków 2021, ISBN: 978-83-66772-05-2 str.52 (referat, konferencja krajowa)

3. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Wykorzystanie celulozy do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów Lublin 2021 ISBN 978-83-66861-26-8 (referat, konferencja krajowa)
4. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Poliole i pianki poliuretanowe otrzymywane z (hydroksypropylo)celulozy, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Biopolimery – źródło nowych materiałów Lublin 2020, s. 23-24, ISBN 978-83-66261-96-9 (referat, konferencja krajowa)
5. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Synteza polioliu z udziałem (hydroksyetylo)celulozy, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca” Edycja II część 2, Kraków 2020 (plakat, konferencja krajowa)
6. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Zastosowanie celulozy do otrzymywania polioli i pianek poliuretanowych, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca” Edycja II część 2, Kraków 2020 (referat, konferencja krajowa)
7. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Reakcje oksyalkilenowania (hydroksypropylo)celulozy w środowisku glicerolu, Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców „Nowe trendy w badaniach naukowych – wystąpienie młodego naukowca”, Kraków 2020 (plakat, konferencja krajowa)
8. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Poliole i pianki poliuretanowe z merami celulozy, Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców „Nowe trendy w badaniach naukowych – wystąpienie młodego naukowca”, Kraków 2020 (referat, konferencja krajowa)
9. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Wykorzystanie (hydroksy-propylo)celulozy do otrzymania pianek poliuretanowych, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca”, Kraków 2020 (plakat, konferencja krajowa)
10. Szpiłyk M., Lubczak R., Lubczak J., Poliole otrzymywane z (hydroksypropylo)celulozy w środowisku glikoli etylenowych, Konferencja Młodych Naukowców „Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca”, Kraków 2020 (referat, konferencja krajowa)
11. Szczęch D., Lubczak R., Oliwa R., Szpiłyk M., Flame retardance of polyurethane foams with starch units, 7th International Seminar, "Modern Polymeric Materials for

- Environmental Applications" 7, Kraków 15-17.05. 2019, P-30 (plakat, konferencja międzynarodowa)
12. Chmiel E., Szpiłyk M., Lubczak J., Thermostable polyurethane foams with 1,3,5-triazine ring and silicon atoms, 7th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków 2019, P-6 (plakat, konferencja międzynarodowa)
 13. Szczęch D., Lubczak R., Szpiłyk M., Comparison of properties of polyurethane foams obtained from various oligoetherols with starch units, 7th International Seminar, "Modern Polymeric Materials for Environmental Applications" 7, Kraków 15-17.05. 2019, P-29 (plakat, konferencja międzynarodowa)
 14. Szczęch D., Lubczak R., Szpiłyk M., Polyurethane foams with starch units, 9th Conference Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials, Kraków 2018, P-18 (plakat, konferencja międzynarodowa)
 15. Barcikowska (Szpiłyk) M., Chmiel E., Lubczak J., Oligoeterole i pianki poliuretanowe z pierścieniem 1,3,5- triazynowym i atomami krzemu, IV Ogólnokrajowa Konferencja „Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce”, Lublin 2016, P-21. str.14 (plakat, konferencja krajowa)
 16. Lubczak J., Chmiel E., Barcikowska (Szpiłyk) M., Bułdak N., Nowe oligoeterole i pianki poliuretanowe wytwarzane z zastosowaniem kwasów krzemowego i borowego, Modyfikacja polimerów, stan i perspektywy w roku 2015, Kudowa-Zdrój 21-23 09. 2015, P-21 (plakat- wyróżniony przez konferencję konkursową, konferencja krajowa)
 17. Lubczak J., Chmiel E., Barcikowska (Szpiłyk) M., Nowe oligoeterole i pianki poliuretanowe oparte na kwasie krzemowym, 8 Kongres Technologii Chemicznej, Rzeszów 31.08-04.09.2015 r., S-3, Współczesne tworzywa polimerowe i nanomateriały, P-54 (plakat, konferencja krajowa)

Projekty badawczo-rozwojowe

1. Grant PCI N2_037 na prace B+R, Celuloza i kwas krzemowy jako ekologiczne substraty do otrzymywania polioliu i pianki poliuretanowej, luty 2021 – październik 2021, numer umowy 11/PRZ/1/DG/PCI/2020 – członek zespołu
2. Grant PCI N2_062 na prace B+R, Materiał porowaty na bazie dendrymerów PAMAM jako matryca w transdermalnym transporcie leków, czerwiec 2021 – marzec 2022, numer umowy 51/PRZ/1/DG/PCI/2020 – członek zespołu