



**UNIWERSYTET OPOLSKI**

**WYDZIAŁ CHEMII**

**Hanna Nosal**

**BADANIA NAD SYNTEZĄ ŻYWIC ALKIDOWYCH Z ZASTOSOWANIEM**

**NOWEJ, ODNAWIALNEJ BAZY SUROWCOWEJ**

**AUTOREFERAT**

Promotor: dr hab. inż. Janusz Nowicki, prof. ICSO

Promotor pomocniczy: dr inż. Marek Warzała

Opole 2018

## WPROWADZENIE

Żywice alkidowe to polimery syntetyczne należące do grupy poliestrów. Stanowią one produkt reakcji alkoholi wielowodorotlenowych, kwasów dwu- i więcej karboksylowych oraz kwasów tłuszczowych lub olejów roślinnych. Polimery, które dziś znane są pod nazwą „żywice alkidowe”, po raz pierwszy zostały zsyntezowane w firmie General Electric w 1914 roku [1, 2]. W syntezie tej jako surowiec tłuszczowy zastosowano kwas oleinowy oraz kwasy tłuszczowe oleju rycynowego (głównie kwas rycynolowy) [3 - 5]. W 1921 roku pracujący w tym zespole Kienle wykazał, że do struktury żywicy wbudowane mogą być również bezpośrednio oleje roślinne w postaci triglicerydów kwasów tłuszczowych. W 1927 roku Kienle określił zsyntezowaną przez siebie żywicę jako „alkyd”. Zaproponowana przez niego nazwa została przyjęta i funkcjonuje do dziś. Podjęte wówczas prace zaowocowały szeregiem patentów oraz wdrożeniem do produkcji przemysłowej [1, 6].

Obecnie produkcja żywic alkidowych w Europie wynosi ponad 450 tys. ton rocznie [7]. Swą stale rosnącą popularność żywice alkidowe zawdzięczają przede wszystkim uniwersalnym właściwościom, pozwalającym na szerokie zastosowanie w produktach chemii budowlanej oraz relatywnie niskim kosztom wytworzenia. Najczęściej stosowane są w tzw. produktach ogólnego stosowania – przeznaczonych do zwykłego malowania produktów codziennego użytku.

Żywice alkidowe otrzymuje się z olejów roślinnych, kwasów tłuszczowych, kwasów wielokarboksylowych lub ich bezwodników oraz polioli. W zależności od rodzaju użytych do syntezy żywicy komponentów, czasu trwania reakcji czy sposobu prowadzenia procesu polimeryzacji można otrzymać żywice o różnych właściwościach.

Do syntezy żywic alkidowych stosuje się zarówno oleje roślinne jak i wolne kwasy tłuszczowe. Surowiec tłuszczowy w znacznym stopniu determinuje właściwości żywic (przede wszystkim zdolność do sieciowania, twardość czy barwę) oraz metodę ich syntezy. W przypadku stosowania olejów roślinnych syntezę żywic prowadzi się dwuetapowo (alkoholiza/estryfikacja), natomiast w przypadku kwasów tłuszczowych synteza żywic obejmuje wyłącznie jeden etap (estryfikacja).

Do syntezy żywic alkidowych stosuje się głównie nienasycone oleje roślinne takie jak olej lniany, sojowy, słonecznikowy, tungowy czy rycynowy [8] oraz wolne kwasy tłuszczowe takie jak wysokonienasycone kwasy tłuszczowe oleju talowego [9, 10], kwas rycynolowy oraz kwasy tłuszczowe oleju sojowego. Obecność wiązań nienasyconych w cząsteczkach

kwasów tłuszczowych jest bardzo istotna, gdyż to właśnie one mają kluczowy udział w procesie sieciowania (wysychania) powłok lakierniczych otrzymanych na ich podstawie.

Oleje roślinne wykorzystywane do syntezy żywic alkidowych, oprócz triglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, zawierają także szereg innych składników. Ze względu na postać w jakiej występują, można je podzielić na: zanieczyszczenia mechaniczne, emulsje, roztwory koloidalne i związki rozpuszczalne w tłuszczach. Zanieczyszczenia mechaniczne pochodzą z nasion oraz wprowadzane są w sposób niezamierzony podczas zbioru, transportu i wyłaczania oleju. Emulsje tworzy faza wodna. Roztwory koloidalne tworzą przede wszystkim fosfolipidy, produkty rozkładu białek oraz węglowodany.

Do substancji rozpuszczalnych w tłuszczach należą związki macierzyste, a więc występujące w surowcu roślinnym substancje, takie jak wolne kwasy tłuszczowe (WKT), mono- i diglicerydy, sterole, tokoferole, woski, lipochromy oraz witaminy A, D, E, K [11]. Część z wymienionych wyżej związków stanowią składniki oleju roślinnego, które powodują zmętnienie żywic, opóźniają proces sieciowania, zmniejszają połysk i wodoodporność błon. Podczas transestryfikacji oleju prowadzonej w środowisku alkalicznym (pierwszy etap syntezy żywic alkidowych) obecność wolnych kwasów tłuszczowych powoduje powstawanie mydeł. Zjawisko to jest bardzo niekorzystne, ponieważ w reakcji tej zużywana jest część zastosowanego katalizatora (wodorotlenek metalu alkalicznego). Powstałe mydła nadal wykazują działanie katalityczne, jednak ich efektywność jest znacznie mniejsza niż pierwotnie użytego katalizatora. Wymienione związki należy z tego powodu usunąć z surowego oleju przed zastosowaniem go do produkcji żywic [12, 13].

Reaktywność żywic alkidowych w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza zależy nie tylko od stopnia nienasycenia oleju zastosowanego do syntezy żywicy, ale także od budowy chemicznej polioliu, głównie liczby grup hydroksylowych obecnych w cząsteczce polioliu. Im większa liczba grup hydroksylowych w cząsteczce (tzw. większa funkcyjność polioliu) tym otrzymana żywica charakteryzuje się większym stopniem rozgałęzienia. Spośród polioliu najczęściej wykorzystywany jest glicerol, pentaerytrytol i trimetylopropan, a w nieco mniejszym stopniu także glikol neopentylowy czy glikol etylenowy [14].

Żywice syntezowane z alkoholi zawierających cztery i więcej grup hydroksylowych, takich jak pentaerytrytol, charakteryzują się krótkim czasem sieciowania. Natomiast żywice zsyntezowane z polioliu zawierających mniejszą liczbę grup hydroksylowych, takich jak glikole czy glicerol, charakteryzują się gorszymi (dłuższymi) czasami sieciowania z uwagi

na ich mniejszą funkcyjność. Struktura zastosowanego poliolu, przede wszystkim długość łańcuchów węglowych łączących sąsiadujące grupy hydroksylowe, wpływa na elastyczność polimeru. Przykładowo powłoki żywic otrzymanych z glikolu dietylenowego charakteryzują się zdecydowanie większą elastycznością niż otrzymane z glikolu etylenowego.

Poza olejami roślinnymi i poliolami do syntezy żywic alkidowych wykorzystywane są kwasy dikarboksylowe lub ich bezwodniki. Najczęściej stosowane są związki zawierające pierścień aromatyczny, przede wszystkim bezwodnik ftalowy, ale także kwas izoftalowy czy kwas tereftalowy. Ich obecność w strukturze żywicy podwyższa jej temperaturę zeszklenia [14]. Bezwodnik ftalowy wybierany jest najczęściej ze względu na jego stosunkowo niską temperaturę topnienia  $131^{\circ}\text{C}$  (znacznie poniżej temperatury syntezy żywic alkidowych tj.  $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ ), co zapewnia homogeniczność mieszaniny reakcyjnej, a tym samym krótszy czas syntezy. Dla porównania temperatura topnienia kwasu izoftalowego wynosi aż  $330^{\circ}\text{C}$  [15]. W nieco mniejszym stopniu zastosowanie znajdują także związki alicykliczne takie jak bezwodnik cykloheksano-1,2-dikarboksylowy, bezwodnik maleinowy czy bursztynowy, które także wpływają korzystnie na temperaturę zeszklenia żywicy. Związki te traktowane są jednak raczej jako uzupełnienie dla kwasów lub bezwodników zawierających pierścień aromatyczny [14, 16].

Synteza żywic alkidowych w przypadku zastosowania oleju roślinnego jako surowca tłuszczowego przebiega w dwóch etapach na które składają się procesy alkoholizacji oraz estryfikacji. W przypadku zastosowania kwasów tłuszczowych proces ten przebiega jednoetapowo i obejmuje wyłącznie etap estryfikacji [17].

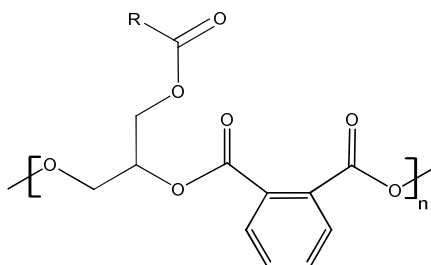
- Metoda dwuetapowa obejmuje alkoholizację (transestryfikację) oleju roślinnego z wybranym poliolem oraz reakcję estryfikacji otrzymanego alkoholizatu z odpowiednim kwasem dikarboksylowym lub jego bezwodnikiem.

W pierwszym etapie jako katalizator reakcji transestryfikacji oleju roślinnego z wybranym poliolem powszechnie stosowane są związki o charakterze alkalicznym, takie jak:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  [2, 18]. Jako najefektywniejsze katalizatory tego procesu wskazywane są przede wszystkim  $\text{LiOH}$  oraz  $\text{PbO}$  przy czym ostatnie prace Uzoh i Nwabanne [19] wskazują, że wodorotlenek litu wykazuje nie tylko największą aktywność katalityczną, ale w warunkach syntezy jest również najbardziej stabilny. Ilość wprowadzonego katalizatora powinna być możliwie jak najmniejsza, ponieważ

jego obecność w produkcie końcowym może wpływać na pogorszenie właściwości żywicy, przede wszystkim barwy i stabilności hydrolitycznej.

Reakcję transestryfikacji prowadzi się w temperaturze 220 - 250°C aż do uzyskania w produktach reakcji odpowiedniej zawartości monoglicerydów, które jako związki dwufunkcyjne (dwie wolne grupy OH) są zdolne do reakcji polikondensacji. Produkty transestryfikacji zawierające co najmniej dwie grupy hydroksylowe uczestniczą w tworzeniu się łańcucha oligoestru, natomiast cząsteczki zawierające tylko jedną wolną grupę hydroksylową kończą ten łańcuch (terminacja łańcucha). Reakcja transestryfikacji ma charakter równowagowy a mieszanina poreakcyjna zawiera polioli (np. glicerol czy pentaerytrytol), nieprzereagowany olej (trigliceryd), mono- i diglicerydy [20].

W drugim etapie syntezy otrzymany alkoholizat poddaje się reakcji estryfikacji ze składnikiem kwasowym, najczęściej bezwodnikiem ftalowym. Reakcja praktycznie jest procesem autokatalitycznym a jedynym katalizatorem tej reakcji jest sam kwas karboksylowy, tworzący się w wyniku reakcji bezwodnika ftalowego z grupami hydroksylowymi alkoholizatu. Na rys. 1 zamieszczono uproszczony schemat struktury żywicy alkidowej do której syntezy jako surowce zastosowano odpowiednio olej roślinny, glicerol oraz bezwodnik ftalowy.



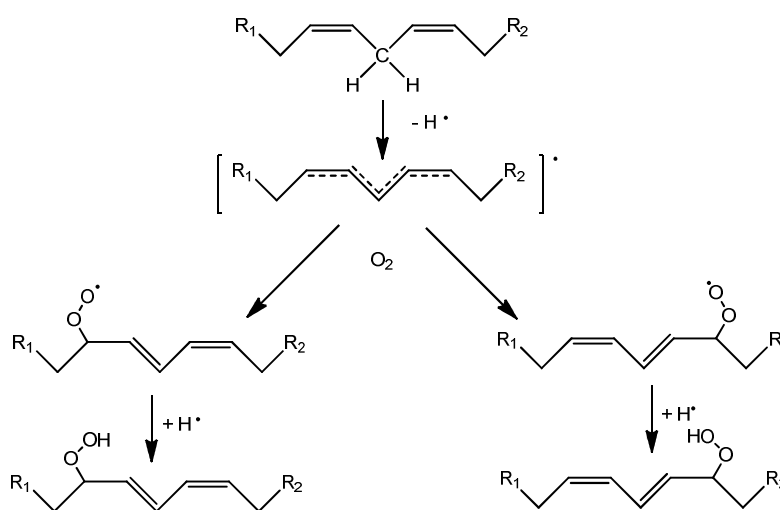
**Rys. 1 Uproszczony schemat struktury żywicy alkidowej otrzymanej z bezwodnika ftalowego oraz glicerolu jako polioli**

- Metoda jednoetapowa jest równoczesną reakcją estryfikacji kwasów tłuszczowych, polioli oraz kwasów dikarboksylowych lub ich bezwodników [21]. Jest to metoda z reguły stosowana w procesie wykorzystującym olej talowy [22]. W tym przypadku wszystkie reagenty wprowadzane są do układu reakcyjnego jednocześnie, natomiast temperatura reakcji jest stopniowo zwiększana do 190 - 260°C. Proces prowadzony jest w atmosferze gazu inertnego. Metoda ta jest znacznie prostsza i szybsza niż wariant dwuetapowy [22, 23]. Umożliwia ona lepszą kontrolę przebiegu syntezy oraz uzyskanie polimeru o pożądanym rozkładzie mas cząsteczkowych.

Podstawową wadą tej metody jest jednak wyższa, w porównaniu do olejów, cena kwasów tłuszczowych, co powoduje, że jest ona stosowana znacznie rzadziej, niż metoda

dwuetapowa. Metodą jednoetapową otrzymuje się jednak żywice alkidowe przeznaczone do użytku w najbardziej wymagających aplikacjach [23].

Proces sieciowania powłok otrzymanych z żywic alkidowych obejmuje dwie fazy. W pierwszej z nich zachodzi odparowanie rozpuszczalnika, natomiast druga z nich stanowi reakcję sieciowania nienasyconych łańcuchów węglowodorowych pochodzących od kwasów tłuszczowych w obecności tlenu z powietrza. Proces sieciowania żywicy alkidowej należy rozpatrywać jako sekwencję reakcji inicjowanych rodnikowo [24] (rys. 2).



**Rys. 2** Sieciowanie żywicy, etap inicjowania polimeryzacji rodnikowej tlenem z powietrza (poprzez powstające in situ nadtlenki) [24]

Proces sieciowania (schnięcia) żywicy alkidowej można podzielić na trzy etapy: inicjacji, propagacji łańcucha połączonej z powstawaniem wiązań poprzecznych (formowanie struktury rozgałęzionej) i terminacji oznaczającej stopniowe wygaszanie procesu sieciowania. Stopień usieciowania powłoki żywicy alkidowej zależy przede wszystkim od zawartości wiązań nienasyconych w łańcuchach węglowodorowych pochodzących z surowca tłuszczowego zastosowanego do syntezy polimeru. Szczególnie istotna jest obecność sprzężonych grup diallilowych, które stanowią preferowane centra aktywne procesu sieciowania.

Synteza żywic alkidowych jest procesem dobrze opisanym i udokumentowanym, znanym już od początku XIX wieku. Jak w przypadku większości polimerów kondensacyjnych również w odniesieniu do żywic alkidowych prowadzone są nieprzerwanie badania nad modyfikacją i optymalizacją metod ich syntezy oraz prób modyfikacji ich struktury zmieniających ich właściwości. Modyfikacja właściwości żywic alkidowych

dokonywana jest przede wszystkim poprzez zastosowanie do ich syntezy nowych (alternatywnych) surowców tłuszczowych, polioli czy kwasów dikarboksylowych lub ich bezwodników oraz innych dodatków o zwiększonej funkcyjności.

#### **- Modyfikacja struktury żywicy poprzez zmianę surowca tłuszczowego**

Najnowsze trendy w zakresie syntezy żywic alkidowych dotyczą przede wszystkim badań nad ograniczaniem zużycia do ich produkcji olejów jadalnych, które mogą być wykorzystane do produkcji żywności. Niezwykle istotne jest, aby rozpatrywany nowy surowiec tłuszczowy przeznaczony do celów przemysłowych był dostępny w niskiej cenie i występował w odpowiednich ilościach. Proponowane oleje roślinne jako surowce alternatywne dla olejów jadalnych stosowanych do tej pory do celów przemysłowych często charakteryzują się ponadto nieco mniejszym stopniem nienasylenia wchodzących w ich skład reszt kwasów tłuszczowych, z czym wiąże się konieczność odpowiedniej modyfikacji metod syntezy żywic alkidowych z ich udziałem. Przykładem są tu badania nad syntezą żywic alkidowych z wykorzystaniem oleju z nasion tytoniu  $L_1 = 135 \div 161,9\text{g I}_2/100\text{g}$  [25], oleju z nasion jatrofy (*Jatropha curcas*)  $L_1 = 99,8 \div 105,2\text{g I}_2/100\text{g}$  [26], oleju z truckwy egipskiej (*Luffa cylindrica*) [27] czy oleju z nasion drzewa néré (*Parkia biglobosa*)  $L_1 = 94 \div 104\text{g I}_2/100\text{g}$  [28, 29]. Opracowano także metodę otrzymywania żywic alkidowych, w której jako surowiec tłuszczowy zastosowano olej kauczukowy. Zaliczany jest on do bardzo specyficznych surowców naturalnych, gdyż zawiera pewne ilości oligomerów glicerydów, a także niewielkie ilości polimerów o strukturze izoprenoidowej (około 1%) [28].

Wymienione wyżej oleje pozyskiwane są jednak z roślin o ograniczonym zasięgu uprawy lub specyficznych wymagań klimatycznych w wyniku czego nie mogą być one dostępne w Europie z rodzimych upraw w przemysłowych ilościach.

W tym kontekście interesującym i słabo poznanym surowcem tłuszczowym do syntezy żywic alkidowych może być olej lniankowy, który pozyskuje się z nasion lnianki siewnej (*Camelina sativa*). Olej lniankowy charakteryzuje się wysoką liczbą jodową od 132 do 156g  $I_2/100\text{g}$  [30, 31], a tym samym tylko nieco mniejszą zawartością wiązań nienasyconych w porównaniu do powszechnie stosowanego do syntezy żywic alkidowych oleju lnianego ( $L_1 = 172 \div 200\text{g I}_2/100\text{g}$ ) [32 – 34].

#### **- Modyfikacja struktury żywicy poprzez zastosowanie nowego typu polioli**

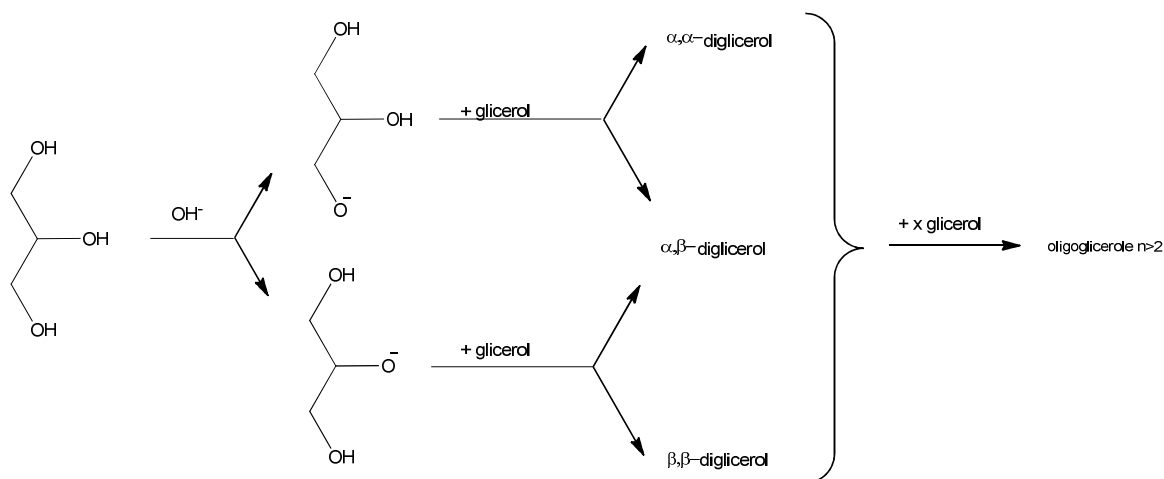
Duże możliwości zmian struktury otrzymywanych żywic alkidowych można uzyskać również przez użycie do ich syntezy polioli o różnej budowie. W ostatnich latach ukazały się

prace badawcze opisujące możliwość zastąpienia standardowo stosowanych polioli (glicerol, pentaerytrytol), polioliami zawierającymi 6 i więcej wolnych grup hydroksylowych, np. dipentaerytrytol czy poliole hiperrozgałęzione [35, 36]. Celem wykorzystania tego typu polioli w syntezie żywic alkidowych jest otrzymanie produktów charakteryzujących się niższą lepkością oraz większym stopniem usieciowania niż żywice otrzymane na bazie standardowych polioli. Tego typu hiperrozgałęzione struktury syntezuje się jednak przede wszystkim z polioli pochodzenia petrochemicznego, takich jak trimetylolopropan czy pentaerytrytol. Interesującą alternatywą dla tego typu struktur mogą być oligoglicerole, zawierające co najmniej cztery grupy hydroksylowe w cząsteczce, które można otrzymać na drodze oligomeryzacji glicerolu, który jest łatwo dostępnym i odnawialnym produktem powstającym ubocznie podczas produkcji biodiesla. Duże znaczenie może mieć także czysty, destylowany diglicerol. Jest on powszechnie dostępny jako produkt handlowy i podobnie jak pentaerytrytol w swojej cząsteczce zawiera również cztery grupy hydroksylowe.

Znanych jest wiele metod otrzymywania diglicerolu, które opisane zostały m. in. przez Wittcoffa [37, 38] Behrensa i Mietha [39] oraz Jakobsona [40]. Są to jednak metody opierające się na procesach wieloetapowych i mają znaczenie wyłącznie preparatywne. Natomiast praktyczne znaczenie znalazły przede wszystkim metody otrzymywania diglicerolu w reakcji glicerolu z epichlorohydryną lub w reakcji kondensacji (oligomeryzacji) glicerolu, prowadzonej w sposób kontrolowany w kierunku otrzymania najwyższej zawartości dimeru w produkcie. Tak otrzymany produkt oligomeryzacji glicerolu, obok diglicerolu, zawiera zazwyczaj znaczne ilości wyjściowego glicerolu oraz wyższe oligomery ( $n > 2$ ). Obecność wolnego glicerolu w produkcie oligomeryzacji nie przeszkadza jednak w zastosowaniu tak otrzymanego produktu jako polioliu w syntezie żywic alkidowych. Glicerol jest bowiem powszechnie stosowanym surowcem w produkcji materiałów powłokowych [2]. Sprawia to, że surowy produkt ukierunkowanej oligomeryzacji glicerolu, mimo zawartości nieprzereagowanego glicerolu, może zostać bezpośrednio zastosowany do syntezy żywicy bez konieczności dodatkowych procesów oczyszczania (np. destylacji frakcyjnej).

Reakcja oligomeryzacji glicerolu katalizowana zasadami przebiega według mechanizmu substytucji nukleofilowej typu  $S_N2$ . Zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 3 możliwe są trzy liniowe izomery diglicerolu.





Rys. 3 Oligomeryzacja glicerolu wobec katalizatora alkalicznego [41]

Według tego samego mechanizmu powstają również wyższe oligomery ( $n > 2$ ). Jako produkt reakcji otrzymuje się mieszaninę zawierającą zarówno wyjściowy glicerol, diglicerol jak i wyższe oligomery o różnej strukturze i różnym stopniu oligomeryzacji. Obok izomerów liniowych w wyniku reakcji ubocznych powstają również cykliczne produkty dimeryzacji glicerolu [42]. Obecność tego typu związków wśród produktów oligomeryzacji glicerolu jest niekorzystna z punktu widzenia zastosowania go do syntezy żywic alkidowych ze względu na niską funkcyjność.

Oligomeryzację glicerolu katalizują zarówno związki o charakterze zasadowym jak i kwaśnym, przy czym najszersze zastosowanie znajdują katalizatory homogeniczne o charakterze zasadowym. Najwyższą aktywność katalityczną w procesie oligomeryzacji glicerolu wykazują węglany metali alkalicznych (K, Li, Na) [41]. Są one lepiej rozpuszczalne w glicerolu oraz produktach jego oligomeryzacji niż silne zasady takie jak KOH czy NaOH. Z kolei wyniki badań Ayoubu i Khayoona [43] wskazują, że LiOH, charakteryzujący się nieco mniejszą aktywnością, w porównaniu do innych opisanych katalizatorów tego procesu, wykazuje wyższą selektywność do diglicerolu. Niewielka ilość użytego katalizatora oraz relatywnie krótki czas reakcji oligomeryzacji sprzyja lepszej kontroli jej przebiegu i faworyzuje powstawanie produktu o niższym stopniu oligomeryzacji.

#### - Modyfikacja struktury żywicy poprzez zastosowanie dodatku o zwiększonej funkcyjności

Dodatkowe rozgałęzienia w strukturze żywicy można także uzyskać poprzez zastosowanie modyfikatora w postaci epoksydowanego oleju roślinnego. Grupy epoksydowe wprowadzone do oleju wykazują dużą aktywność i częściowo mogą zastąpić drugi składnik

niezbędny do syntezy żywicy - składnik polioliowy. Badania nad zastosowaniem olejów roślinnych do modyfikacji, a coraz częściej również jako główny surowiec do syntezy różnego rodzaju polimerów, prowadzone są na całym świecie od wielu lat [44 – 46]. Taki kierunek badań wymuszają zarówno względy ekologiczne, związane z lokalnymi i międzynarodowymi uregulowaniami prawnymi, jak i czynniki ekonomiczne. W literaturze pojawiają się doniesienia dotyczące badań nad zastosowaniem modyfikowanych olejów roślinnych w postaci epoksydów oraz polioli olejowych (otrzymywanych w wyniku epoksydacji wiązań nienasyconych, a następnie reakcji otwarcia utworzonego pierścienia oksiranowego) do syntezy poliuretanów, poliestrów czy żywic epoksydowych [47, 48]. Epoksydowane oleje roślinne, ze względu na odmienną strukturę w porównaniu do zwyczajowo stosowanych surowców i wysoką reaktywność wiązania epoksydowego, mogą w istotnym stopniu wpływać na właściwości otrzymywanych produktów. Związki zawierające ugrupowania epoksydowe otrzymane na bazie olejów roślinnych stosowane są również jako środki smarne, plastyfikatory i stabilizatory polichlorku winylu (PVC) [49]. Epoksydowane oleje roślinne używane są także jako dodatek do żywic alkidowych, brak jest jednak doniesień na temat zastosowania tego typu związków bezpośrednio jako jednego z surowców w syntezie żywic alkidowych.

Przykładem zastosowania epoksydowanego oleju roślinnego jako dodatku do żywicy alkidowej jest rozwiązanie opisane w węgierskim patencie [50]. Autorzy tej pracy w celu otrzymania modyfikatora żywic alkidowych, epoksydowany olej sojowy najpierw ogrzewali z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi oraz czwartorzędową solą amoniową kwasu (benzo-1,3-tiazol-2-ilosulfanylo) bursztynowego. W kolejnym etapie otrzymany dodatek mieszany był z niemodyfikowaną żywicą alkidową. Epoksydowane oleje roślinne wprowadzano także do żywic alkidowych równocześnie z sykatywami czyli katalizatorami procesu sieciowania celem poprawy ich właściwości użytkowych [51]. Do żywic alkidowych jako modyfikatory wprowadzane są również żywice epoksydowe [52]. W takim przypadku grupy epoksydowe obecne są jedynie na końcach utworzonych makrocząsteczek. Z tego względu znaczenie pierścieni oksiranowych jako źródła dodatkowych rozgałęzień w strukturze zmodyfikowanej żywicy jest znikome.

Reakcja epoksydacji należy do jednych z ważniejszych reakcji w szeroko rozumianej syntezie organicznej. W literaturze opisano wiele metod syntezy związków epoksydowych, również z surowców tłuszczowych. W syntezie związków epoksydowych zdecydowanie

dominuje kataliza homogeniczna, w której podstawowym donorem aktywnego tlenu jest nadtlenek wodoru. W procesach epoksydacji zastosowano również nieorganiczne i metaloorganiczne katalizatory zawierające wolfram, ren i mangan, a także katalizatory heterogeniczne: amorficzny Ti/SiO<sub>2</sub> [53], metylotrioksoren (VII) na katalizatorze niobowym [54], żywice jonowymienne [55] i tlenek glinu [56].

Spośród wielu opisanych w literaturze metod stosowanych do syntezy epoksydowanych olejów roślinnych największe znaczenie zyskała metoda wykorzystująca nadkwas organiczne, głównie mrówkowy i octowy, otrzymywane *in situ* w warunkach reakcji z kwasu organicznego i nadtlenu wodoru [57 – 61]. Proces syntezy związków epoksydowych jest wynikiem dwóch następczych reakcji chemicznych, syntezy nadkwasu organicznego oraz jego reakcji z wiązaniem nienasyconym i utworzeniem pierścienia oksiranowego.

Powstający nadkwas zużywa się na utlenianie wiązań nienasyconych, co przesuwając równowagę reakcji w kierunku jej głównego produktu jakim jest związek epoksydowy. Czynnikiem mającym istotny wpływ na szybkość reakcji jest szybkość powstawania nadkwasu. Istotne znaczenie ma tutaj także dobranie szybkości obu reakcji, aby reakcja epoksydacji przebiegała znacznie szybciej niż tworzenie nadkwasu. W przeciwnym bowiem przypadku powstający nadkwas może rozkładać się w środowisku reakcji i wydajność epoksydacji, w przeliczeniu na zużyty nadtlenek wodoru, będzie niewielka [62 – 67]. Na stopień konwersji wiązań nienasyconych w epoksydowanym oleju mają też wpływ także czynniki jak stosunek molowy kwasu octowego do wiązań nienasyconych, stężenie nadtlenu wodoru i temperatura reakcji [68, 69].

Celem niniejszej pracy było opracowanie metod chemicznej modyfikacji struktury wybranych związków pochodzenia naturalnego tak, by mogły one stanowić nowy surowiec do syntezy żywic alkidowych. Jako nowe surowce do syntezy żywic alkidowych zastosowano związki pochodzenia naturalnego takie jak: diglicerol, oligoglicerole (otrzymane w wyniku oligomeryzacji glicerolu) oraz epoksydowane oleje roślinne - epoksydowany olej lniankowy oraz epoksydowany olej lniany. Cele szczegółowe obejmowały opracowanie metody syntezy żywic alkidowych z zastosowaniem otrzymanych surowców oraz oleju lniankowego, jako alternatywnego do oleju lnianego surowca tłuszczowego, optymalizację warunków syntezy oraz badanie struktury otrzymanych związków z użyciem metod analizy instrumentalnej. Zakres pracy obejmował także określenie wpływu budowy zastosowanych nowych surowców na przebieg poszczególnych etapów syntezy żywicy oraz na właściwości otrzymanych produktów.

Jednym z najważniejszych źródeł postępu w zakresie syntezy materiałów polimerowych są ich modyfikacje, zarówno w odniesieniu do stosowanych metod syntezy jak i bazy surowcowej. Modyfikacje te mają za cel uzyskanie określonych korzyści, takich jak np. poprawa własności użytkowych czy korzystniejszy skład surowcowy np. bardziej proekologiczny. Analiza przedstawionej wyżej literatury na temat syntezy żywic alkidowych pozwala na wyciągnięcie jednego generalnego wniosku, że w odniesieniu do syntezy żywic alkidowych trudno jest się doszukać doniesień, które wprowadzałyby przełomowe rozwiązania w tym procesie. Istotnym ograniczeniem mającym wpływ na ten trend są z pewnością bardzo rygorystyczne wymagania aplikacyjne jakie stawia się wyrobom lakierniczym otrzymanym na bazie żywic alkidowych. Analizując proces syntezy żywic alkidowych dostrzegłam jednak możliwość przeprowadzenia odpowiednio ukierunkowanych modyfikacji procesu syntezy żywicy, które z jednej strony pozwoliłyby zwiększyć udział surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, a z drugiej prowadziły do otrzymania produktu spełniającego wymogi aplikacyjne. Koncepcja ta opiera się na zastosowaniu alternatywnego surowca tłuszczowego, zarówno niemodyfikowanego, jak i epoksydowanego oraz wprowadzenie nowego, polifunkcyjnego polioliu (oligoglicerol otrzymany z glicerolu). Literatura opisuje co prawda wykorzystanie epoksydowanych olejów roślinnych do otrzymywania żywic alkidowych, ale wyłącznie jako dodatek na etapie komponowania gotowego produktu. Dodatek epoksydowanego oleju roślinnego na etapie syntezy, co jest jednym z istotnych elementów tej pracy, ma istotny aspekt nowatorski. Również użycie do syntezy żywic alkidowych jako polioliu oligoglicerolu nie zostało jak dotąd opisane i również

stanowi jeden z elementów nowatorskich niniejszej pracy. Założono, że proponowane wyżej modyfikatory na bazie surowców odnawialnych, ze względu na podwyższoną funkcyjność, powinny korzystnie wpłynąć na proces syntezy i własności otrzymanej żywicy.

Realizację celu niniejszej rozprawy doktorskiej osiągnięto przez zbadanie wpływu trzech wybranych sposobów modyfikacji żywic alkidowych, na przebieg syntezy oraz właściwości otrzymanego polimeru:

- modyfikacji żywic alkidowych polegającej na zastosowaniu nowego surowca tłuszczowego – oleju lniankowego, w miejsce standardowo stosowanego oleju lnianego,
- modyfikacji polegającej na zastosowaniu do syntezy żywic alkidowych polioli otrzymanych w wyniku oligomeryzacji glicerolu, czyli mieszaniny oligomerów o różnym stopniu oligomeryzacji oraz dla porównania także handlowy dimer glicerolu, czyli  $\alpha,\alpha$ -diglicerol – oligomer glicerolu o stopniu oligomeryzacji  $n = 2$ ,
- modyfikacji obejmującej wprowadzenie do syntezy żywic alkidowych modyfikatora (epoksydowanego oleju roślinnego) o zwiększonej funkcyjności.

Realizacja drugiego i trzeciego typu modyfikacji żywic alkidowych wymagała otrzymania odpowiedniego polioliu (drugi sposób modyfikacji) oraz epoksydowanego oleju roślinnego (trzeci sposób modyfikacji). Z tego względu pierwszym etapem prac były badania nad syntezą oligoglicerolu o odpowiednim stopniu oligomeryzacji oraz epoksydowanych olejów roślinnych o odpowiednio wysokiej liczbie epoksydowej.

## WYNIKI BADAŃ

Pierwszym etapem badań było określenie składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych surowców tłuszczowych, które stosowano w niniejszej pracy oraz opracowanie metody ich oczyszczania (rafinacji). W badaniach wykorzystano partię oleju lniankowego pochodzącego z terenu Wielkopolski wyłoczonego z nasion lnianki ozimej oraz partię handlowego oleju lnianego. Skład chemiczny (profil kwasów tłuszczowych) oleju lniankowego oraz oleju lnianego zamieszczono w tab. 1, natomiast wyniki badań składu chemicznego i wybranych właściwości fizykochemicznych badanych olejów przedstawiono w tab. 2 i tab. 3.

**Tab. 1 Profil kwasów tłuszczowych oleju lniankowego i oleju lnianego (GC/MS oraz GC/FID)**

Kwas tłuszczowy	Zawartość składnika (% m/m)	
	olej lniankowy	olej lniany
Kwas kaprynowy C <sub>10:0</sub>	0,04	-
Kwas mirystynowy C <sub>14:0</sub>	-	0,04
Kwas palmitynowy C <sub>16:0</sub>	5,55	5,72
Kwas oleopalmitynowy C <sub>16:1</sub>	0,21	0,12
Kwas margarynowy C <sub>17:0</sub>	0,06	-
Kwas stearynowy C <sub>18:0</sub>	2,31	4,39
<b>Kwas oleinowy C<sub>18:1</sub></b>	<b>14,44</b>	<b>17,57</b>
<b>Kwas linolowy C<sub>18:2</sub></b>	<b>16,52</b>	<b>11,15</b>
<b>Kwas linolenowy C<sub>18:3</sub></b>	<b>35,22</b>	<b>60,19</b>
Kwas arachidowy C <sub>20:0</sub>	1,50	0,44
<b>Kwas gadoleinowy C<sub>20:1</sub></b>	<b>18,76</b>	<b>0,23</b>
Kwas behenowy C <sub>22:0</sub>	0,38	0,12
Kwas erukowy C <sub>22:1</sub>	3,85	-
Kwas lignocerynowy C <sub>24:0</sub>	0,19	-
Kwas nerwonowy C <sub>24:1</sub>	0,73	-

Kwasy tłuszczowe zawarte w oleju roślinnym występują głównie w postaci związanej jako triglicerydy, w mniejszym stopniu jako diglicerydy, monoglicerydy oraz wolne kwasy tłuszczowe. Dla określenia profilu kwasów tłuszczowych zawartych w badanym oleju lniankowym i lnianym, przeprowadzono je w estry metylowe kwasów tłuszczowych.

Na podstawie danych zawartych w tab. 1 można stwierdzić, że oba stosowane oleje roślinne (lniany i lniankowy) zdecydowanie różnią się zawartością poszczególnych kwasów tłuszczowych, a szczególnie tych zawierających 18 i 20 atomów węgla w cząsteczce. Najważniejszymi kwasami tłuszczowymi wchodzącymi w skład oleju lniankowego oraz oleju

Lnianego są wielonienasycone kwasy C<sub>18</sub>, przy czym dominujący jest kwas linolenowy zawierający w łańcuchu węglowodorowym trzy wiązania nienasycone. Zawartość tego kwasu w oleju Lnianym wynosiła 60,19% m/m i jest prawie dwukrotnie większa, niż w oleju Lniankowym (35,22% m/m). Zawartość kwasu C<sub>18:2</sub> (kwas linolowy) w oleju Lniankowym wynosiła 16,52% m/m, podczas gdy olej Lniany charakteryzował się niższą ilością tego kwasu (11,15% m/m). W oleju Lniankowym oznaczono także ponad 20% m/m kwasów tłuszczowych zawierających więcej niż 18 atomów węgla, podczas gdy w przypadku oleju Lnianego ilość tych kwasów nie przekroczyła 1% m/m.

**Tab. 2 Skład chemiczny badanych próbek oleju Lniankowego i oleju Lnianego**

Charakterystyka	Olej Lniankowy	Olej Lniany
Wolne kwasy tłuszczowe (% m/m)	1,66	1,19
Monoglicerydy (% m/m)	0,00	0,00
Diglicerydy (% m/m)	2,31	2,62
Triglicerydy (% m/m)	95,63	95,81
Woda (% m/m)	0,12	0,13
<b>Zawartość fosforu (ppm)</b>	<b>147,4</b>	<b>120,7</b>

**Tab. 3 Właściwości fizykochemiczne badanych próbek oleju Lniankowego i oleju Lnianego**

Właściwości	Jednostki	Olej Lniankowy	Olej Lniany
Gęstość w 40°C	kg/m <sup>3</sup>	0,909	0,921
Lepkość dynamiczna w 40°C	MPa·s	26,8	26,9
Lepkość kinematyczna w 40°C	mm <sup>2</sup> /s	30,3	30,8
Temperatura płynięcia	°C	- 18,0	-27,0
Temperatura krzepnięcia	°C	- 19,5	-30,0
Barwa (skala Gardnera)	-	9,5	11,1
L <sub>KW</sub>	mg KOH/g	3,50	2,20
L <sub>I</sub>	g I <sub>2</sub> /100 g	151,0	171,6

Na podstawie danych zawartych w tab. 2 można stwierdzić, że badane oleje charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) i małą wartością liczby kwasowej. W przypadku oleju Lniankowego oznaczono wyższą zawartość WKT (1,66%), niż w przypadku oleju Lnianego (1,19%). W surowym oleju Lniankowym oznaczono również wyższą zawartość fosforu (147,4 ppm), niż w oleju Lnianym (120,7 ppm). Obecność wolnych kwasów tłuszczowych, związków fosforu i innych składników nietłuszczowych w oleju stanowiącym potencjalny surowiec do syntezy żywic alkidowych jest niepożądana, gdyż mogą one wpływać negatywnie na jakość otrzymywanej żywicy (powodują jej zmętnienie, opóźniają proces sieciowania, zmniejszają połysk i wodoodporność błon) [12 – 13]. Aby temu zapobiec wszystkie przeszkadzające składniki

nietłuszczowe powinny zostać usunięte z oleju przed jego zastosowaniem do syntezy żywicy alkidowej. Z tego powodu w pierwszym etapie badań podjęto próbę oczyszczenia surowego oleju lniankowego. Oczyszczanie oleju obejmuje procesy jego odśluzowania, odkwaszania oraz odbarwiania.

Jako najefektywniejszy sposób rafinacji oleju lniankowego wytypowano rozwiązanie, w którym w pierwszym etapie zastosowano odśluzowanie wodnym roztworem kwasu cytrynowego. W wyniku czego fosfolipidy uległy hydratacji tworząc gęstą kremowo-żółtą emulsję, którą oddzielono od podstawowej masy próbek. Oczyszczony wstępnie olej lniankowy poddano odkwaszeniu wodnym roztworem wodorotlenku potasu, a następnie odbarwianiu metodą adsorpcyjną z zastosowaniem ziemi bielącej Rafinol. Charakterystykę oczyszczonego oleju lniankowego oraz dla porównania oczyszczonego w analogiczny sposób oleju lnianego przedstawiono w tab. 4.

**Tab. 4 Charakterystyka oczyszczonego oleju lniankowego oraz oleju lnianego**

Charakterystyka	Olej lniankowy	Olej lniany
Barwa (skala Gardnera)	2,1	4,0
WKT (% m/m)	0,60	0,38
L <sub>KW</sub> (mg KOH/g)	0,2	0,1
L <sub>I</sub> (g I <sub>2</sub> /100 g)	150,0	170,0
Woda (% m/m)	0,02	0,02
Fosfor (ppm)	5,8	8,5

Oczyszczone oleje charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością wolnych kwasów tłuszczowych i niską wartością liczby kwasowej (0,1 - 0,2 mg KOH/g). Dla obu badanych próbek olejów uzyskano zmniejszenie zawartości związków fosforu do wartości poniżej 10 ppm.

Kolejnym etapem badań było zbadanie wpływu trzech wybranych sposobów modyfikacji żywic alkidowych, na przebieg syntezy żywic alkidowych oraz na właściwości otrzymanego polimeru.

#### **- Modyfikacja żywic alkidowych poprzez zmianę surowca tłuszczowego**

We wstępnych pracach nad syntezą żywic alkidowych z wykorzystaniem nowego surowca tłuszczowego – oleju lniankowego, badano jego wpływ na poszczególne etapy syntezy. Do oceny przebiegu alkoholizy (1 - wszy etap syntezy żywicy) wykorzystano różnice



w rozpuszczalności mieszaniny reakcyjnej w alkoholu metylowym (tzw. tolerancja z metanolem).

Ustalono, że podczas reakcji alkoholizy oleju lniankowego pentaerytrytolem konwersję pentaerytrytolu na poziomie 84 - 85% uzyskuje się po około dwóch godzinach syntezy. Po upływie około 3,5 godzin (200 - 230 min) stopień konwersji pentaerytrytolu zwiększył się do wartości 87 - 90%, po czasie 230 min uzyskano ponadto pozytywny wynik tolerancji z metanolem i można przyjąć, że jest to optymalny czas trwania tego procesu.

Skład otrzymanego alkoholizatu oraz dla porównania skład alkoholizatu uzyskanego w przypadku zastosowania oleju lnianowego jako surowca tłuszczowego zbadano także stosując metody GC/MS i GC/FID. Uzyskane wyniki zamieszczono w tab. 5.

**Tab. 5 Skład chemiczny produktów pierwszego etapu syntezy żywic alkidowych (pozytywny wynik oznaczenia tolerancji z metanolem) oznaczony metodą GC/FID**

Zawartość składnika (% m/m)	Surowiec tłuszczowy:	
	olej lniankowy	olej lniany
Glicerol	5,19	8,84
Pentaerytrytol	3,76	4,13
Kwasy tłuszczowe	0,71	1,33
<b>Monoglicerydy</b>	<b>14,01</b>	<b>20,42</b>
<b>Monoestry pentaerytrytolu</b>	<b>27,59</b>	<b>26,81</b>
<b>Diglicerydy</b>	34,98*	28,97*
<b>Diestry pentaerytrytolu</b>		
Triglicerydy	13,55	6,97
Inne	0,21	2,53
<b>Σ składników estrowych zawierających co najmniej dwie wolne grupy hydroksylowe</b>	<b>&gt; 41,60</b>	<b>&gt; 47,23</b>

\*suma diglicerydów i diestrów pentaerytrytolu

Dane przedstawione w tab. 5 potwierdzają, że przy pozytywnym wyniku tolerancji z metanolem zawartość triglicerydów w mieszaninie reakcyjnej jest już stosunkowo niska. W przypadku oleju lniankowego pozytywny wynik tego oznaczenia uzyskano dla zawartości triglicerydów wynoszącej 13,55% m/m.

Alkoholizat o składzie przedstawionym w tab. 5 poddano następnie reakcji kondensacji z bezwodnikiem ftalowym i bezwodnikiem maleinowym. Proporcje tych reagentów oraz warunki syntezy były identyczne jak w przypadku syntezy z zastosowaniem oleju lnianowego. Przebieg reakcji polikondensacji – drugiego etapu syntezy żywic alkidowych, monitorowano poprzez oznaczanie lepkości i liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej. Pierwszy pomiar wykonano po upływie 1 godziny od wprowadzenia do alkoholizatu bezwodnika ftalowego i maleinowego. Kolejne pomiary wykonywano w odstępie 15 min, natomiast ostatni pomiar

wykonano po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tab. 6.

**Tab. 6 Lepkość umowna\* oraz liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy żywic alkidowych z zastosowaniem oleju lniankowego lub oleju lnianego i pentaerytrytolu**

Surowiec tłuszczowy	Oznaczenie	Pomiar			
		1 (60 min)	2 (75 min)	3 (90 min)	4 (105 min)
<b>Olej lniankowy</b>	L <sub>KW</sub> [mg KOH/g]	15,4	12,3	10,4	10,2
	Lepkość umowna [s]	60,0	81,0	90,0	120,0
<b>Olej lniany</b>	L <sub>KW</sub> [mg KOH/g]	10,8	8,8	7,0	5,4
	Lepkość umowna [s]	57,0	63,0	67,5	75,0

\*Czas wypływu przez znormalizowaną dyszę - kubek Forda o Ø4 mm, w temperaturze 22°C

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że podczas etapu polikondensacji żywic z użyciem oleju lniankowego jako surowca w miarę postępu reakcji polikondensacji lepkość umowna mieszaniny reakcyjnej zwiększała się zdecydowanie szybciej, a końcowa lepkość żywicy okazała się być znacznie wyższa, niż w przypadku kondensacji żywicy syntezowanej z oleju lnianego. Zjawisko to jest niekorzystne, ponieważ wyższa lepkość żywicy alkidowej wiąże się z koniecznością użycia znacznie większych ilości rozpuszczalników dla otrzymania lakieru o odpowiedniej konsystencji. W konsekwencji przyczynia się to do większej emisji organicznych lotnych składników z otrzymanej powłoki podczas jej schnięcia [36].

Przyczyną wyższej lepkości żywic otrzymanych na bazie oleju lniankowego mogła być odmienna reaktywność wiązań nienasyconych zawartych w olejach lnianym i lniankowym wobec bezwodnika maleinowego. Związek ten przyłącza się do sprzężonych układów nienasyconych wiązań C=C obecnych w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych powodując szybsze sieciowanie żywicy. Może również reagować z obecnym w mieszaninie reakcyjnej pentaerytrytolem, co w konsekwencji prowadzi do powstania dodatkowych rozgałęzień w strukturze żywicy.

Dodatkowo z danych literaturowych wynika, że zastosowanie do syntezy żywicy alkidowej niewielkich ilości bezwodnika maleinowego w miejsce bezwodnika ftalowego zwiększa szybkość reakcji kondensacji, przyczynia się do poprawy barwy i lepkości końcowego produktu, a także szybkości jego utwardzania [70]. Jednak w przypadku zastąpienia bezwodnika ftalowego bezwodnikiem maleinowym w ilości większej niż 5% m/m

żywica może wykazywać tendencję do żelowania. Z tego względu w kolejnej części pracy dokonano weryfikacji proporcji ilościowych stosowanych bezwodników (tab. 7).

**Tab. 7 Lepkość umowna oraz liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej dla różnych wariantów kondensacji**

Stosunek molowy BF do BM	Oznaczenie	Pomiar				
		60 min	75 min	90 min	105 min	120 min
28,1 : 1,0	L <sub>KW</sub> (mg KOH/g)	12,64	9,84	5,98	4,69	4,09
	Lepkość umowna (s)	51,0	57,0	60,0	78,0	90,0
20,9 : 1,0	L <sub>KW</sub> (mg KOH/g)	15,38	12,27	10,42	10,20	-
	Lepkość umowna (s)	57,0	69,0	87,0	120,0	-
18,9 : 1,0	L <sub>KW</sub> (mg KOH/g)	14,14	12,31	10,33	-	-
	Lepkość umowna (s)	69,0	81,0	120,0	-	-

Ustalono, że (tab. 8) optymalną charakterystykę żywicy alkidowej w zakresie lepkości umownej i liczby kwasowej, odpowiednio 78,0 s i 4,69 mg KOH/g, uzyskano po 105 min syntezy przy stosunku molowym BF do BM jak 28,1 : 1,0. Wydłużenie czasu syntezy prowadziło do otrzymania produktu charakteryzującego się wyższą lepkością 90,0 s. Żywice syntezowane według pozostałych wariantów już po 90 min syntezy cechowały się wyższą lepkością i liczbą kwasową, a kontynuowanie syntezy doprowadziło do otrzymania produktu charakteryzującego się lepkością ponad 100 s, znacznie odbiegającą od wymaganej (około 75 s).

Z otrzymanej w optymalnych warunkach żywicy alkidowej oraz dla porównania żywicy syntezowanej z oleju lnianego sporządzono następnie roztwory lakierów i oznaczono ich najważniejsze właściwości (tab. 8).

**Tab. 8 Właściwości lakierów sporządzonych z otrzymanych żywic**

Właściwości	Żywica alkidowa	
	olej lniankowy pentaerytrytol	olej lniany pentaerytrytol
	Właściwości lakieru	
Lepkość dynamiczna (mPa s)	242,8	201,7
Zawartość suchej pozostałości (% m/m)	55,7	55,0
	Właściwości powłoki lakierniczej	
Odporność na zginanie (mm)	2	2
Odporność na zarysowanie (g)	450	350
Czas wysychania (pierwszy stopień) (godz.)	6	6
Czas wysychania (drugi stopień) (godz.)	21	9
Czas wysychania (trzeci stopień) (godz.)	37	17

Roztwory żywic otrzymanych z oleju lniankowego i lnianego charakteryzowały się zbliżoną lepkością i zawartością suchej masy. Badane powłoki lakiernicze wykazywały również analogiczną elastyczność. W zakresie odporności na zarysowanie powłoka żywicy z oleju lniankowego charakteryzowała się nieco lepszą odpornością, niż żywica z oleju lnianego. Natomiast zgodnie z oczekiwaniami żywica otrzymana z oleju lniankowego, ze względu na jego niższy stopień nienasycenia, charakteryzowała się dłuższym czasem sieciowania. Trzeci stopień wyschnięcia uzyskano po 37 godzinach, podczas gdy w przypadku żywicy otrzymanej z oleju lnianego trzeci stopień wyschnięcia uzyskano już po 17 godzinach.

Otrzymane wyniki świadczą o tym, że stopień nienasycenia surowca tłuszczowego ma duży wpływ na właściwości otrzymanych żywic alkidowych.

#### **- Modyfikacja żywic alkidowych poprzez zastosowanie nowego typu polioliu**

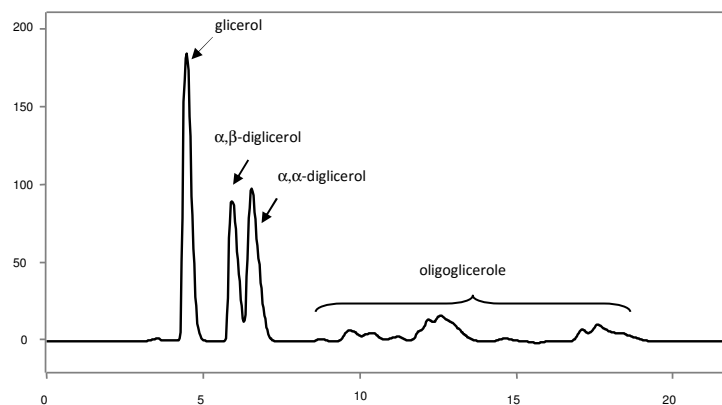
Przedmiotem kolejnej części badań było opracowanie warunków syntezy polioli na bazie surowców odnawialnych, które mogłyby stanowić alternatywę dla standardowo stosowanych do syntezy żywic alkidowych reagentów takich jak np. glicerol czy pentaerytytol. Należy jednak zaznaczyć, że liczba grup hydroksylowych w cząsteczkach polioliu w istotnym stopniu wpływa na proces sieciowania żywicy oraz jej strukturę, a w konsekwencji również na właściwości otrzymanej w wyniku procesu sieciowania powłoki. Estry alkoholi zawierających cztery lub więcej grup hydroksylowych, nawet w warunkach otoczenia, mogą prowadzić do otrzymania nieodwracalnie utwardzonych powłok. Z wymienionych powodów interesujące wydaje się być zastosowanie polioli takich jak np. diglicerol, którego szkielet jest zbudowany z dwóch cząsteczek glicerolu i posiada cztery wolne, zdolne do estryfikacji grupy OH. Czysty diglicerol jest produktem łatwo dostępnym, jednak w tym przypadku bardziej dogodnym rozwiązaniem, ze względu na pominięcie etapu rozdziału na składniki, jest bezpośrednie użycie produktu oligomeryzacji glicerolu o możliwie jak najwyższej zawartości diglicerolu (produkt o średnim stopniu oligomeryzacji  $n_{\text{sr}} = 2$ ). Ukierunkowane badania w tym zakresie zostały włączone do programu badań objętych niniejszą pracą.

Do badań nad oligomeryzacją glicerolu jako katalizator wybrano wodorotlenek litu. Wybór spowodowany był jego wysoką aktywnością i selektywnością do dimerów glicerolu, ale również faktem, że jest on stosowany jako katalizatora alkoholizy, w pierwszym etapie

syntezy żywicy alkidowej. Powoduje to, że otrzymany diglicerol może być bezpośrednio stosowany do syntezy żywicy z pominięciem operacji oczyszczania.

Synteza diglicerolu metodą alkalicznej oligomeryzacji glicerolu nie jest reakcją wysoce selektywną. Oprócz dimerów glicerolu powstają również oligoglicerole charakteryzujące się wyższym stopniem oligomeryzacji. Zasadniczym celem badań było ustalenie wpływu temperatury, stężenia LiOH oraz czasu trwania syntezy na skład oligomeryzatu. Istotne było przede wszystkim określenie optymalnych warunków procesu, przy których uzyskuje się najwyższą zawartość diglicerolu w mieszaninie reakcyjnej.

Przebieg reakcji oligomeryzacji kontrolowano z zastosowaniem metody HPLC. Rys. 4 przedstawia przykładowy chromatogram HPLC mieszaniny posyntezywanej.

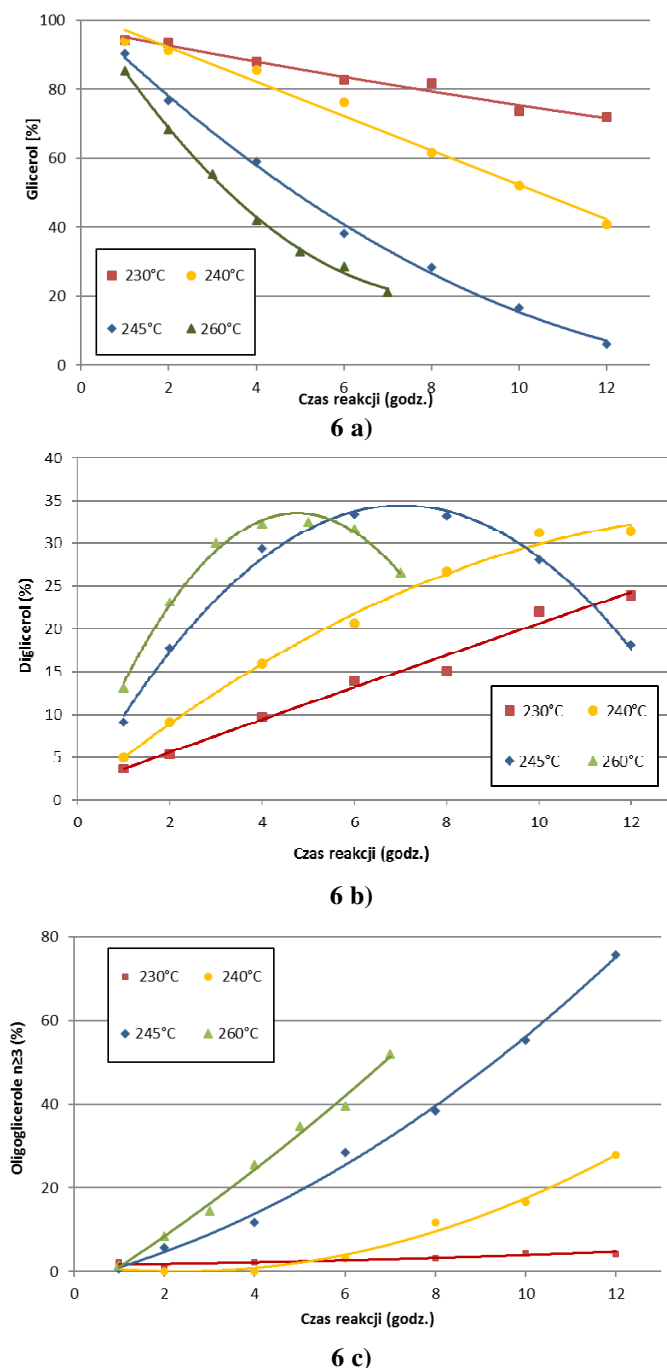


**Rys. 4 Przykładowy chromatogram HPLC produktu oligomeryzacji glicerolu (0,10% m/m LiOH, 240°C, 12 godz.)**

Stosowanie możliwie najmniejszych ilości katalizatora może ułatwić kontrolę procesu oligomeryzacji. Dlatego też w pierwszej kolejności przeprowadzono badania nad wpływem dodatku katalizatora na skład mieszaniny reakcyjnej, w szczególności na zawartość glicerolu, diglicerolu i oligogliceroli o  $n \geq 3$  w funkcji czasu prowadzenia reakcji.

Ustalono że po zastosowaniu LiOH w ilości 0,50% m/m maksymalna zawartość diglicerolu w mieszaninie reakcyjnej wyniosła 33,3% po 3 godz. syntezy, dla 0,25% m/m LiOH wyniosła 33,8% m/m po 4 godz. syntezy, natomiast dla 0,10% m/m LiOH wyniosła 32,2% m/m po 5 godz. syntezy. W miarę postępu reakcji w każdym z badanych wariantów syntezy obserwowano wzrost zawartości oligomerów o stopniu oligomeryzacji  $n > 2$ . Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie katalizatora w ilości 0,10% m/m po 5 godz. syntezy pozwala uzyskać produkt o tylko nieznacznie mniejszej zawartości diglicerolu, niż w przypadku zastosowania wyraźnie większych ilości katalizatora. Stosowanie większej ilości katalizatora pozwala znacznie skrócić proces, jednak wiąże się z ryzykiem tworzenia dużych ilości oligomerów o wyższym niż 2 stopniu oligomeryzacji.

Kolejnym czynnikiem wpływającym znacząco na przebieg oligomeryzacji glicerolu jest temperatura. Na rys. 6 przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury i czasu reakcji na skład mieszaniny reakcyjnej, przy zastosowaniu 0,10% m/m LiOH jako katalizatora.



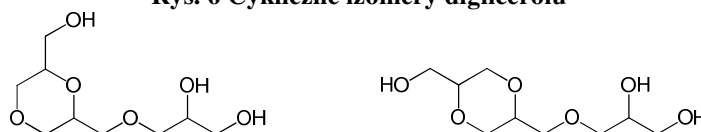
Rys. 5 Zależność ilości (a) glicerolu, (b) diglicerolu oraz (c) oligogliceroli o  $n \geq 3$  w mieszaninie reakcyjnej od czasu trwania oligomeryzacji oraz temperatury reakcji; 0,10% m/m LiOH jako katalizator (oznaczone metodą HPLC)

Porównując przebieg oligomeryzacji dla badanych parametrów (rys. 6) stwierdzono, że najbardziej optymalne warunki dla uzyskania wysokiej zawartości diglicerolu w mieszaninie reakcyjnej to: 0,10% m/m LiOH jako katalizatora, czas syntezy 7 godz. oraz temp. 245°C.

Otrzymane produkty oligomeryzacji, oprócz diglicerolu oraz nieprzereagowanego glicerolu, zawierają również znaczne ilości wyższych oligoglicerol. Z tego względu, przy zastosowaniu metod GC/MS i GC/FID, dokonano szczegółowej analizy jakościowej i ilościowej otrzymanych produktów oligomeryzacji. Wśród otrzymanych produktów na podstawie danych literaturowych [42, 71] oraz analizy widm masowych poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej, oprócz oligomerów liniowych o różnym stopniu oligomeryzacji, zidentyfikowano również oligomery cykliczne oraz częściowo cykliczne charakteryzujące się mniejszą liczbą grup hydroksylowych w cząsteczce, niż ich liniowe odpowiedniki (rys. 6 i 7).



Rys. 6 Cykliczne izomery diglicerolu



Rys. 7 Cykliczne izomery triglicerolu

Obecność tego typu związków, wśród produktów oligomeryzacji glicerolu, jest niekorzystna pod względem zastosowania do syntezy żywic alkidowych ponieważ proces cyklizacji zmniejsza funkcyjność danej cząsteczki polioliu, a tym samym zmniejsza zdolność do sieciowania otrzymanej na jego bazie żywicy. W tab. 9 przedstawiono szczegółowy skład chemiczny oraz wybrane parametry końcowych produktów kondensacji prowadzonej w różnych temperaturach. W tabeli tej zamieszczono także skład produktu otrzymanego w warunkach syntezy, które ustalono jako najkorzystniejsze.

Tab. 9 Charakterystyka produktów oligomeryzacji (kat.: 0,10% m/m LiOH) z zastosowaniem metod GC/MS i GC/FID

Temp. (°C)	Czas reakcji (godz.)	L <sub>OH</sub> (mg KOH/g)	Barwa (Gardner)	Glicerol (%m/m)	Oligoglicerole (%m/m)							
					cyklicz. di-	liniowy di-	cyklicz. tri-	liniowy tri-	tetra-	penta-	n≥6	
230	12	1583	0,5	75,6	0,6	19,0	0,3	3,6	0,7	-	-	
240	12	1425	6,3	53,0	1,8	28,3	0,5	10,0	3,7	1,3	-	
245	12	1048	6,9	14,2	7,1	25,0	2,4	16,4	12,2	8,1	15,4	
260	7	1094	11,2	19,4	6,1	27,5	2,3	18,6	12,5	7,0	6,4	
<b>Charakterystyka produktu otrzymanego w optymalnych warunkach syntezy</b>												
<b>245</b>	<b>7</b>	<b>1358</b>	<b>2,6</b>	<b>32,3</b>	<b>1,7</b>	<b>35,7</b>	<b>0,8</b>	<b>16,7</b>	<b>7,4</b>	<b>3,1</b>	<b>2,0</b>	

W optymalnych warunkach syntezy (245°C, 7 godz., 0,10% m/m LiOH) otrzymano produkt zawierający 2,5% m/m oligogliceroli cyklicznych oraz 35,7% m/m diglicerolu i 16,7% m/m triglicerolu (tab. 9). Produkt ten charakteryzował się jasną barwą, stosunkowo wysoką zawartością diglicerolu i niską zawartością oligogliceroli cyklicznych.

Otrzymany polioli o optymalnym składzie i właściwościach zastosowano w kolejnym etapie badań nad syntezą żywic alkidowych. Dla porównania jako poliole zastosowano również glicerol, diglicerol handlowy oraz pentaerytrytol. Do oceny postępu pierwszego etapu syntezy żywic alkidowych zastosowano metodę oznaczenia tolerancji z metanolem. Zaobserwowano, że alkoholiza oleju lniankowego glicerolem przebiegała znacznie szybciej (140 min), niż w przypadku pozostałych polioli. Proces transestryfikacji oligoglicerolu wynosił 3,5 godziny, a w przypadku alkoholizy pentaerytrytolem i diglicerolem pozytywny wynik oznaczenia tolerancji z metanolem uzyskano dopiero po 4 godzinach syntezy. Z zastosowaniem metod GC/MS oraz GC/FID dokonano następnie analizy składu mieszanin posyntezyzowanych otrzymanych w etapie alkoholizy (tab. 10).

**Tab. 10 Skład chemiczny mieszanin posyntezyzowanych po pierwszym etapie syntezy (alkoholiza) oznaczony metodami GC/MS i GC/FID**

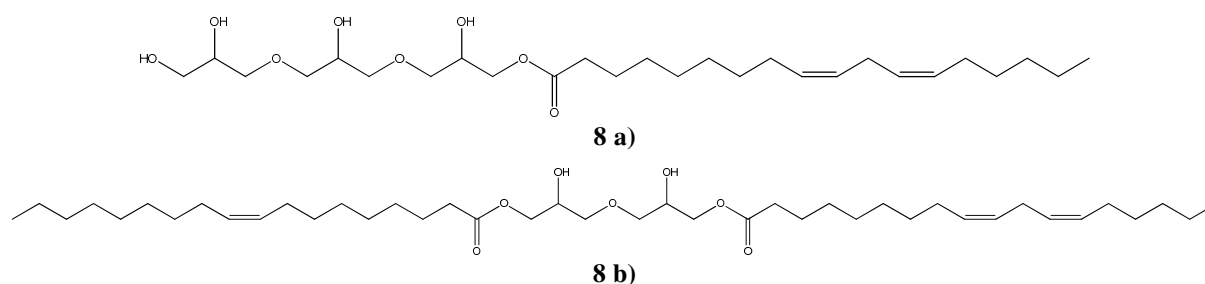
Zawartość składnika % m/m	Poliole zastosowane w syntezie			
	glicerol	diglicerol	oligoglicerol	pentaerytrytol
Glicerol	4,85	3,77	8,85	7,59
Pentaerytrytol	-	-	-	3,94
Diglicerol	0,16	7,24	3,04	-
Triglicerol	-	0,82	2,71	-
Kwasy tłuszczowe	1,10	1,85	0,78	1,95
<b>Monoglicerydy</b>	<b>53,16</b>	<b>17,81</b>	<b>29,52</b>	<b>15,08</b>
<b>Monoestry pentaerytrytolu</b>	-	-	-	<b>28,13</b>
<b>Monoestry diglicerolu</b>	1,73	<b>19,32</b>	<b>8,89</b>	-
<b>Monoestry triglicerolu</b>	-	<b>1,82</b>	<b>1,34</b>	-
<b>Diglicerydy</b>	32,80	23,55	30,58	31,79*
<b>Diestry pentaerytrytolu</b>	-	-	-	-
<b>Diestry diglicerolu</b>	-	<b>12,46</b>	<b>7,84</b>	-
Triglicerydy	6,06	11,35	5,08	11,34
Inne	0,15	0,01	1,37	0,18
<b>Σ składników zawierających co najmniej dwie wolne grupy hydroksylowe</b>	<b>54,89</b>	<b>63,24</b>	<b>62,19</b>	<b>&gt; 43,21</b>

\*suma diglicerydów i diestrów pentaerytrytolu

Przedstawione wyniki (tab. 10) wskazują, że pozytywny wynik testu tolerancji z metanolem dla wszystkich syntezowanych żywic można uzyskać przy zawartości triglicerydów poniżej 11,35% m/m. Niska zawartość triglicerydów w mieszaninie reakcyjnej jest niezwykle istotna i pożądana ponieważ związki te nie biorą udziału w reakcji estryfikacji, czyli nie uczestniczą w procesie wzrostu łańcucha polimerowego.

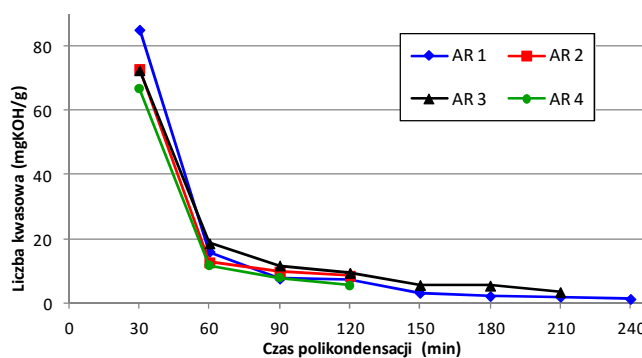


Wśród produktów alkoholizy oleju lniankowego diglicerolem oraz oligoglicerolem otrzymanym w wyniku zastosowania opracowanej procedury zidentyfikowano także monoestry triglicerolu (rys. 8 a) oraz diestry diglicerolu (rys. 8 b). Diestry diglicerolu otrzymane w tych dwóch przykładach, w odróżnieniu od prostych diglicerydów kwasów tłuszczowych, dzięki zawartości nieprzereagowanych grup hydroksylowych są związkami dwufunkcyjnymi i korzystnie wpływają na strukturę żywicy. Monoestry triglicerolu, mimo niskiej zawartości w produktach alkoholizy odpowiednio 1,82% m/m w przypadku diglicerolu oraz 1,34% m/m w przypadku triglicerolu, ze względu na zawartość aż 4 wolnych grup hydroksylowych, mogą stanowić cenne źródło dodatkowych rozgałęzień w strukturze żywicy.

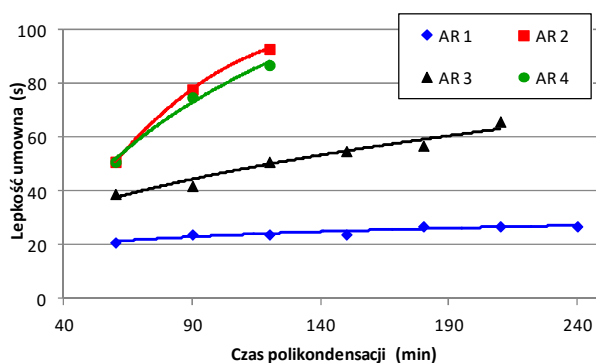


**Rys. 8 Przykładowy monoester kwasu tłuszczowego i triglicerolu (a) oraz przykładowy diester kwasu tłuszczowego i diglicerolu (b)**

Jak wcześniej wspomniano drugim etapem syntezy żywic alkidowych jest polikondensacja. W pierwszym stadium tego etapu bezwodnik ftalowy oraz bezwodnik maleinowy reagują z grupami hydroksylowymi alkoholizatu z utworzeniem niepełnych estrów, a następnie w drugim etapie przebiega właściwy proces polikondensacji prowadzący do wzrostu ciężaru cząsteczkowego żywicy. Przebieg tej reakcji dla poszczególnych syntezowanych żywic różniących się w zakresie stosowanego polioliu: AR1 (glicerol), AR2 (diglicerol), AR3 (oligoglicerole) oraz AR4 (pentaerytrytol), kontrolowano poprzez oznaczanie liczby kwasowej oraz lepkości umownej mieszaniny reakcyjnej. Wyniki prowadzonych analiz przedstawiono na rys. 9 oraz 10.



**Rys. 9 Zależność liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej od czasu kondensacji żywic AR1 (glicerol), AR2 (diglicerol), AR3 (oligoglicerole) oraz AR4 (pentaerytrytol)**



**Rys. 10** Zależność lepkości umownej mieszaniny reakcyjnej od czasu kondensacji żywic AR1 (glicerol), AR2 (diglicerol), AR3 (oligoglicerole) oraz AR4 (pentaerytrytol)

W miarę postępu reakcji masa cząsteczkowa produktu oraz jego lepkość wzrastała (rys. 9), natomiast liczba kwasowa ze względu na stopniowe przereagowywanie kwasowego substratu obecnego w mieszaninie reakcyjnej, stopniowo ulegała zmniejszeniu (rys. 10). Zależność zmiany liczby kwasowej od czasu kondensacji dla żywic syntezowanych z poszczególnych polioli miały podobny przebieg. Dla każdego z badanych wariantów uzyskano produkt charakteryzujący się liczbą kwasową poniżej 10 mg KOH/g.

Rys. 10 pokazuje, że przebieg zmian lepkości umownej mieszaniny reakcyjnej od czasu syntezy (dla poszczególnych wariantów) jest odmienny. Dla żywicy syntezowanej z glicerolu, maksymalna wartość lepkości względnej, którą uzyskano po 240 min reakcji wyniosła 27 s. Podczas kondensacji żywicy z zastosowaniem oligoglicerolu, lepkość mieszaniny reakcyjnej zwiększała się wolniej, a końcowa wartość lepkości uzyskanej żywicy była wyższa (66 s po 210 min syntezy), niż w przypadku zastosowania glicerolu. Najwyższe wartości lepkości uzyskano w przypadku zastosowania diglicerolu oraz pentaerytrytolu. Po 120 min syntezy lepkość umowna dla diglicerolu była równa 90 s oraz 81 s dla pentaerytrytolu.

Przebieg zmiany lepkości od czasu kondensacji w przypadku oligoglicerolu jest więc pośredni w stosunku do wartości uzyskanej dla glicerolu i diglicerolu. Przyczyną tego najprawdopodobniej był skład chemiczny zastosowanego oligoglicerolu. Zawierał on 35,7% m/m diglicerolu, 16,7% m/m triglicerolu oraz 32,3% m/m nieprzereagowanego glicerolu. Obecność znacznej ilości glicerolu miała istotny wpływ na znaczące obniżenie lepkości mieszaniny reakcyjnej w początkowym stadium procesu. Przy większej wyjściowej liczbie grup hydroksylowych w cząsteczce polioliu zastosowanego do syntezy, szybciej wzrasta lepkość mieszaniny reakcyjnej. Z drugiej strony po przekroczeniu pewnej wartości nie jest to już zjawisko korzystne, ponieważ zbyt gwałtowny przebieg reakcji polikondensacji

grozi żelowaniem mieszaniny reakcyjnej. Żelowanie w przypadku użycia do syntezy żywicy polioliu uzyskanego z gliceryny może zachodzić łatwiej, gdyż użyty polioliol zawiera znaczącą ilość digliceroli oraz trigliceroli, których włączenie do struktury żywicy skutkuje uzyskaniem jej dodatkowych rozgałęzień. Zjawisku temu w dużej mierze zapobiega jednak obecność glicerolu w zastosowanej próbce oligoglicerolu, którego włączanie w strukturę polimeru skutkuje uzyskaniem fragmentów struktury o małym stopniu rozgałęzienia analogicznych jak w żywicy otrzymanej wyłącznie z glicerolu jako polioliu.

Przedstawione dane świadczą o tym, że liczba grup hydroksylowych i ich umiejscowienie w cząsteczkach polioliu w istotnym stopniu wpływa zarówno na przebieg procesu kondensacji żywicy jak i na właściwości otrzymanych produktów.

Żywice alkidowe stanowią jeden z głównych składników wielu farb i lakierów. Podstawą oceny ich przydatności do wytwarzania wyżej wymienionych produktów jest ich reaktywność w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza, która prowadzi do usieciowania (schnięcia) żywicy. Im szybciej zachodzi proces sieciowania tym większa przydatność żywicy do wytwarzania produktów lakierniczych. Z tego względu żywice otrzymane na bazie oleju lniankowego oraz oligoglicerolu, a także dla porównania glicerolu, diglicerolu i pentaerytrytolu poddano ocenie pod względem czasu formowania stabilnej powłoki. Oznaczono również inne właściwości istotne do oceny i charakterystyki powłok lakierniczych takie jak: barwa, odporność na zginanie oraz odporność na zarysowanie.

Żywice alkidowe charakteryzują się stosunkowo wysoką lepkością, dlatego też większość analiz wyżej wymienionych właściwości wykonuje się dla ich roztworów sporządzonych w benzynie bezaromatycznej lub innych podobnych rozpuszczalnikach. W niniejszej pracy stosowano 55% roztwory badanych żywic w benzynie lądowej (nazwa handlowa white spirit). Wyniki wykonanych oznaczeń zestawiono w tab. 11.

**Tab. 11 Właściwości lakierów sporządzonych z otrzymanych żywic**

Żywica alkilowa	AR1	AR2	AR3	AR4
Polioliol	glicerol	diglicerol	oligoglicerol	pentaerytrytol
Właściwości roztworu żywicy				
Barwa (Gardner)	8,5	8,1	10,2	6,5
Lepkość dynamiczna (mPa s)	53,5	250,5	116,0	241,7
Zawartość suchej pozostałości (%m/m)	54,6	53,8	52,7	55,7
Właściwości powłok uzyskanych z zsyntezowanych żywic				
Odporność na zginanie (mm)	2	2	2	2
Odporność na zarysowanie (g)	100	350	100	450
Czas wysychania* (pierwszy stopień) (godz.)	8	7	7	6
Czas wysychania* (drugi stopień) (godz.)	27	23	23	21

Roztwór żywicy otrzymanej z oleju lniankowego i pentaerytrytolu charakteryzował się barwą jaśniejszą, niż produkty otrzymane z diglicerolu i glicerolu. Najciemniejszą barwą charakteryzowała się natomiast żywica otrzymana z oligoglicerolu.

Najniższą lepkością charakteryzował się roztwór żywicy otrzymanej z glicerolu (53,5 mPa·s). Dwukrotnie wyższą lepkość oznaczono dla roztworu żywicy otrzymanej z oligoglicerolu. Natomiast najwyższymi wartościami lepkości charakteryzowały się roztwory żywic otrzymanych z diglicerolu (250,5 mPa·s) i pentaerytrytolu (241,7 mPa·s). Następnie, po oznaczeniu lepkości badanych żywic, do każdego z roztworów wprowadzono odważoną ilość sykatywy i każdy z roztworów naniesiono na odpowiednią powierzchnię (płytką szklaną) celem oznaczenia czasu ich sieciowania oraz pozostałych parametrów.

Żywice otrzymane z diglicerolu oraz oligoglicerolu charakteryzowały się większą reaktywnością w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza (schnięcie) w porównaniu do żywicy otrzymanej z glicerolu. Świadczy o tym krótszy czas sieciowania powłoki. W przypadku obu tych żywic drugi stopień wyschnięcia uzyskano po 23 godzinach, podczas gdy dla żywicy otrzymanej z glicerolu po 27 godzinach, a dla żywicy otrzymanej z pentaerytrytolu po 21 godzinach. Najdłuższym czasem wysychania charakteryzowała się żywica otrzymana z glicerolu, czyli polioliu o najmniejszej liczbie grup hydroksylowych w cząsteczce. Interesujące jest również to, że powłoki żywic otrzymanych z pentaerytrytolu oraz diglicerolu różniły się czasem sieciowania, mimo iż poliiole te zawierają taką samą liczbę grup hydroksylowych w cząsteczce. Diglicerol charakteryzuje się budową zbliżoną do liniowej, podczas gdy w przypadku pentaerytrytolu centrum cząsteczki stanowi czwartorzędowy atom węgla, do którego przyłączone są grupy hydroksymetylowe (wszystkie grupy hydroksylowe połączone z I rzędowym atomem węgla). Różnice te miały również wpływ na strukturę chemiczną otrzymanych żywic. Dotyczy to zwłaszcza przestrzennego rozmieszczenia łańcuchów węglowodorowych kwasów tłuszczowych, które w reakcji transestryfikacji tworzą wiązania estrowe z grupami hydroksylowymi tych polioli. Krótszy czas sieciowania żywicy otrzymanej z pentaerytrytolu może świadczyć o tym, że w utworzonej strukturze wiązania nienasycone zawarte w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych znajdują się bliżej siebie. Dlatego też, tworzenie mostków międzycząsteczkowych (sieciowanie) zachodzi łatwiej, niż w przypadku żywicy powstałej po zastosowaniu diglicerolu.

Pod względem elastyczności, powłoki otrzymane z analizowanych żywic charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na zginanie. Odnośnie odporności na zarysowanie żywice

otrzymane na bazie glicerolu oraz oligoglicerolu charakteryzują się gorszą odpornością na zarysowanie w porównaniu do żywic otrzymanych z diglicerolu oraz pentaerytrytolu.

Podsumowując wykonane w tym etapie pracy badania, można stwierdzić, że zastosowanie do syntezy żywicy alkidowej oligoglicerolu jako polioliu umożliwia otrzymanie produktu o jakości wystarczającej do większości zastosowań, charakteryzującego się lepszymi właściwościami użytkowymi (krótszy czas sieciowania), niż żywice otrzymane z glicerolu. Otrzymane produkty charakteryzują się jednak nieco gorszymi właściwościami w porównaniu do żywic otrzymanych z pentaerytrytolu.

### **- Modyfikacja żywic alkidowych - zastosowanie dodatku modyfikatora o zwiększonej funkcyjności**

W ramach niniejszej pracy zbadano również możliwość zwiększenia funkcyjności układu reakcyjnego, która polegała na zwiększeniu funkcyjności oleju roślinnego stosowanego do syntezy żywicy w obrębie łańcucha węglowego. Zastąpienie części oleju lniankowego stosowanego do syntezy żywicy przez olej lniankowy o zwiększonej funkcyjności, powinno przyczynić się do uzyskania produktu, który charakteryzowałby się krótszym czasem sieciowania w porównaniu do żywicy zsyntezowanej bez zastosowania dodatku takiego oleju.

Jedną z najczęściej stosowanych metod zwiększenia funkcyjności olejów roślinnych polega na modyfikacji wiązań podwójnych występujących w resztach kwasów tłuszczowych poprzez utworzenie pierścienia oksiranowego w wyniku reakcji utlenienia (epoksydacji). W pierwszej kolejności przeprowadzono więc badania nad opracowaniem optymalnych warunków syntezy epoksydowanego oleju lniankowego. Wiązania nienasycone znajdujące się w oleju lniankowym utleniało nadkwasem mrówkowym powstającym *in situ* w wyniku reakcji kwasu mrówkowego z nadtlenkiem wodoru.

Badano wpływ ilości stosowanych reagentów, temperatury oraz czasu prowadzenia epoksydacji na konwersję wiązań nienasyconych zawartych w oleju lniankowym. Ocenę przebiegu procesu epoksydacji dokonywano poprzez oznaczanie liczby jodowej oraz liczby epoksydowej.

Ustalono, że parametry epoksydacji zapewniające uzyskanie epoksydowanego oleju lniankowego o wysokiej wartości liczby epoksydowej to: temperatura 70°C; stosunek molowy olej lniankowy : kwas mrówkowy : nadtlenek wodoru jak 1,0 : 3,0 : 12,0; czas reakcji 6 godz. W tab. 12 zamieszczono charakterystykę epoksydowanego oleju

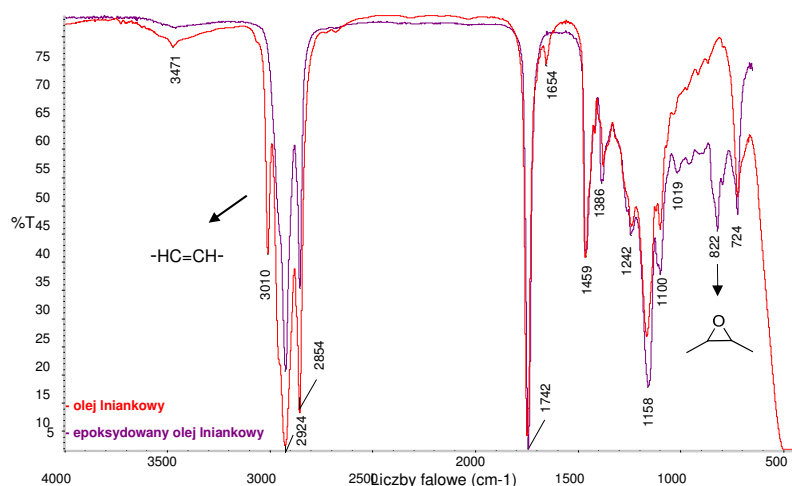
lniankowego otrzymanego w ustalonych parametrach procesu oraz dla porównania epoksydowego oleju lnianego.

**Tab. 12 Charakterystyka epoksydowanych olejów roślinnych**

Właściwości epoksydowanych olejów	Olej lniankowy	Olej lniany
Barwa (skala Gardnera)	0,3	1,2
$L_{KW}$ (mg KOH/g)	1,13	1,47
$L_{EP}$ (mol/100g)	0,45	0,52
$L_{OH}$ (mg KOH/g)	22,6	48,6
$L_I$ (g $I_2$ /100 g)	8,8	8,9

Z danych zestawionych w tab. 12 wynika, że otrzymane oleje epoksydowane charakteryzowały się bardzo jasną barwą oraz wysoką wartością liczby epoksydowej, proporcjonalną do wartości liczby jodowej wyjściowego oleju. Wysoka zawartość grup epoksydowych jest szczególnie pożądana ponieważ zwiększają one funkcyjność oleju roślinnego, a co za tym idzie całego układu reakcyjnego. Otrzymane produkty cechowały się także znaczącymi wartościami liczby hydroksylowej, 22,6 mg KOH/g dla epoksydowanego oleju lniankowego oraz 48,6 mg KOH/g dla epoksydowanego oleju lnianego. Obecność grup hydroksylowych również wpływa na zwiększenie funkcyjności oleju, o czym wspomniano we wcześniejszej części pracy.

Strukturę otrzymanych związków potwierdzono metodą spektroskopii w podczerwieni (rys. 11).



**Rys. 11 Widmo IR/ATR oleju lniankowego oraz epoksydowanego oleju lniankowego**

O uformowaniu pierścieni oksiranowych w oleju lniankowym świadczy pojawienie się sygnału (pasma) przy długości fali  $821\text{ cm}^{-1}$  pochodzącego od drgań rozciągających C–O w pierścieniu oksiranowym oraz zanik sygnału pochodzącego od drgań rozciągających i deformacyjnych wiązań C–H znajdujących się przy wiązaniu nienasyconym C=C ( $3010\text{ cm}^{-1}$ ).

W kolejnym etapie badań część oleju lniankowego w formulacji żywicy zastąpiono epoksydowanym olejem roślinnym, a jako polioliol zastosowano glicerol. Oczekiwano, że zwiększenie funkcyjności całego układu poprzez modyfikację substratów, w tym przypadku substratu tłuszczowego, przyczyni się do uzyskania produktu o krótszym czasie sieciowania w stosunku do żywicy zsyntezowanej bez dodatku oleju epoksydowanego.

Stosowane w badaniach epoksydowane oleje: lniankowy i lniany, charakteryzują się zarówno odmiennym profilem kwasów tłuszczowych jak i różną zawartością reaktywnych grup funkcyjnych (grupy epoksydowe i hydroksylowe). Szczególnie istotna jest tu ilość reaktywnych grup funkcyjnych, epoksydowany olej lniany charakteryzuje się wyższą zawartością pierścieni oksiranowych, niż epoksydowany olej lniankowy. Oczekiwano, że zastosowanie do syntezy żywicy alkidowej oleju charakteryzującego się wyższą zawartością pierścieni oksiranowych przyczyni się do uzyskania żywicy charakteryzującej się bardziej rozgałęzioną strukturą i lepszymi właściwościami użytkowymi.

Alkoholizę wybranych do badań surowców tłuszczowych oraz glicerolu przeprowadzono według wariantów przedstawionych w tab. 13. Postęp reakcji mierzono opisaną już wcześniej metodą tolerancji z metanolem.

**Tab. 13 Procentowy udział składników tłuszczowych zastosowanych w formulacji żywic (sumaryczna masa stosowanych surowców tłuszczowych wynosi 173,5 g)**

Zawartość składnika (% m/m)	Oznaczenie próbek żywicy				
	AR1	AR <sub>Ep</sub> 2	AR <sub>Ep</sub> 3	AR <sub>Ep</sub> 4	AR <sub>Ep</sub> 5
Epoksydowany olej lniany	-	10	20	-	-
Epoksydowany olej lniankowy	-	-	-	10	20
Olej lniankowy	100	90	80	90	80

W każdym z badanych wariantów pozytywny wynik oznaczenia tolerancji z metanolem uzyskano po 140 minutach syntezy. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dodatek epoksydowanego oleju nie wpłynął w istotnym stopniu na czas uzyskania pozytywnego wyniku tolerancji z metanolem.

W tab. 14 zamieszczono wyniki pomiarów liczby epoksydowej mieszaniny reakcyjnej podczas alkoholizy.

**Tab. 14 Liczba epoksydowa mieszaniny reakcyjnej od czasu alkoholizy**

Oznaczenie próbek żywicy	L <sub>EP</sub> (mol/100g)				LOH (mg KOH/g)
	0 min	75 min	105 min	140 min	140 min
AR1	-	-	-	-	259
AR <sub>Ep</sub> 2	0,051	0,040	0,020	0,013	279
AR <sub>Ep</sub> 3	0,092	0,072	0,030	0,021	303
AR <sub>Ep</sub> 4	0,074	0,069	0,031	0,015	285
AR <sub>Ep</sub> 5	0,041	0,038	0,015	0,009	297

Przedstawione w powyższej tabeli wyniki wskazują, że zawartość pierścieni oksiranowych w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych stosowanych w syntezie epoksydowanych olejów roślinnych ulega znacznemu zmniejszeniu. Oznacza to, że podczas alkoholizy ponad 70% pierścieni oksiranowych pierwotnie zawartych w epoksydowanych olejach roślinnych uległa reakjom otwarcia pierścienia. Potwierdzają to wyniki liczby hydroksylowej produktów końcowych alkoholizy. Im większy dodatek epoksydowanego oleju roślinnego wprowadzono do syntezy, tym większą wartością liczby hydroksylowej charakteryzowały się produkty alkoholizy. Mieszanina poreakcyjna uzyskana w wariancie gdzie nie wprowadzono dodatku epoksydowanego oleju roślinnego jako modyfikatora (AR1) charakteryzuje się najniższą wartością liczby hydroksylowej (259 mg KOH/g).

Celem dokładniejszego zbadania wpływu dodatku epoksydowanego oleju, niezbędne było oznaczenie składu chemicznego mieszaniny. Identyfikację składników mieszaniny wykonano metodą GC/MS, a do ilościowego oznaczenia składu produktów alkoholizy wykorzystano analizę GC/FID (tab. 15).

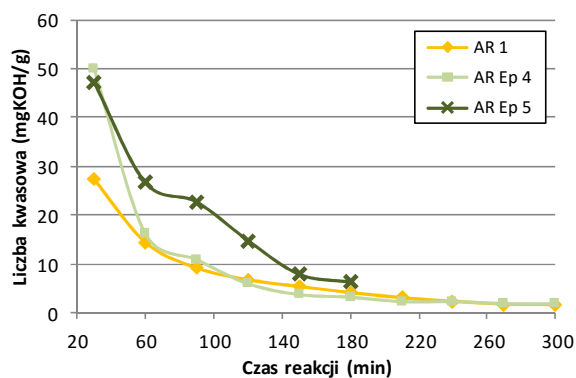
**Tab. 15 Skład chemiczny (% m/m) mieszanin posyntezywych po pierwszym etapie syntezy żywic alkidowych (pozytywny wynik oznaczenia tolerancji z metanolem po 140 min syntezy) oznaczony metodą GC/FID**

Zawartość składnika %/m/m	Oznaczenie próbek żywicy				
	AR1	AR <sub>Ep</sub> 2	AR <sub>Ep</sub> 3	AR <sub>Ep</sub> 4	AR <sub>Ep</sub> 5
Glicerol	4,85	7,43	7,04	3,82	3,73
Diglicerol	0,16	0,26	0,30	0,16	0,07
Kwasy tłuszczowe	1,10	1,07	1,40	1,45	1,40
<b>Monostry glicerolu</b>	53,16	57,29	54,99	48,20	51,55
<b>Monostry diglicerolu</b>	1,73	1,44	1,61	1,51	0,96
Diistry glicerolu	32,80	28,88	30,32	34,96	34,33
Triistry glicerolu	6,06	3,62	4,35	9,87	7,70
Inne	0,15	0,00	0,00	0,04	0,26

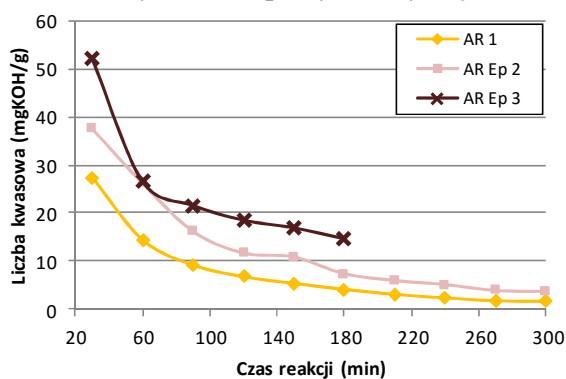
W każdym z przebadanych wariantów analiza mieszanin reakcyjnych wykazała zbliżoną zawartość mono-, di- i triestrów glicerolu oraz kwasów tłuszczowych oleju lniankowego (tab. 15). Przedstawione wyniki są porównywalne do wyników uzyskanych bez wprowadzenia do mieszaniny reakcyjnej epoksydowanego oleju lniankowego. Oznacza to, że dodatek epoksydowanego oleju nie wpływa w sposób istotny na przebieg reakcji alkoholizy.

W drugim etapie syntezy otrzymane alkoholizaty poddano kondensacji z bezwodnikiem ftalowym i bezwodnikiem maleinowym. Przebieg reakcji kontrolowano poprzez oznaczanie lepkości oraz liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej (rys. 12 i 13).



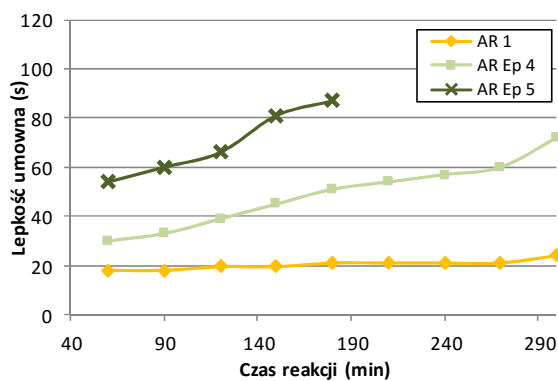


12 a) modyfikator - epoksydowany olej lniankowy

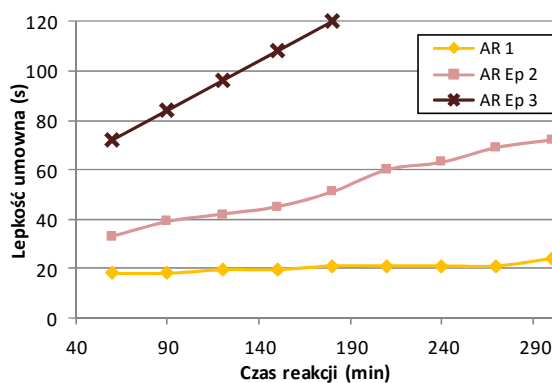


12 b) modyfikator - epoksydowany olej lniany

Rys. 12 Zależność liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej od czasu kondensacji



13 a) modyfikator - epoksydowany olej lniankowy



13 b) modyfikator - epoksydowany olej lniany

Rys. 13 Zależność lepkości umownej mieszaniny reakcyjnej od czasu kondensacji

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w wariancie bez dodatku epoksydowanego oleju lniankowego, maksymalna lepkość umowna mieszaniny reakcyjnej, którą osiągnięto po 300 min syntezy, to 27 s (mimo prawie całkowitego przereagowania składnika kwasowego -  $L_{KW}$  1,6 mg KOH/g). Wprowadzenie dodatku epoksydowanego oleju roślinnego skutkowało zwiększeniem lepkości zarówno mieszaniny reakcyjnej jak i produktu końcowego. Dodatek epoksydowanego oleju lniankowego w ilości 10% m/m spowodował, że lepkość umowna mieszaniny reakcyjnej po 120 min syntezy wyniosła 39 s. W przypadku zastosowania 10% m/m dodatku epoksydowanego oleju lnianowego wyniosła ona 42 s. Kontynuowanie syntezy prowadziło do dalszego zwiększenia lepkości względnej mieszaniny reakcyjnej. W obu analizowanych wariantach po 300 min syntezy lepkość umowna mieszaniny reakcyjnej wyniosła 72 s.

Wprowadzenie większej ilości epoksydowanego oleju skutkowało uzyskaniem wyższej lepkości umownej mieszaniny reakcyjnej. Po upływie 180 min syntezy w przypadku 20% dodatku epoksydowanego oleju lniankowego lepkość umowna mieszaniny reakcyjnej osiągnęła 87 s, natomiast w przypadku 20% dodatku epoksydowanego oleju lnianowego wyniosła aż 120 s.

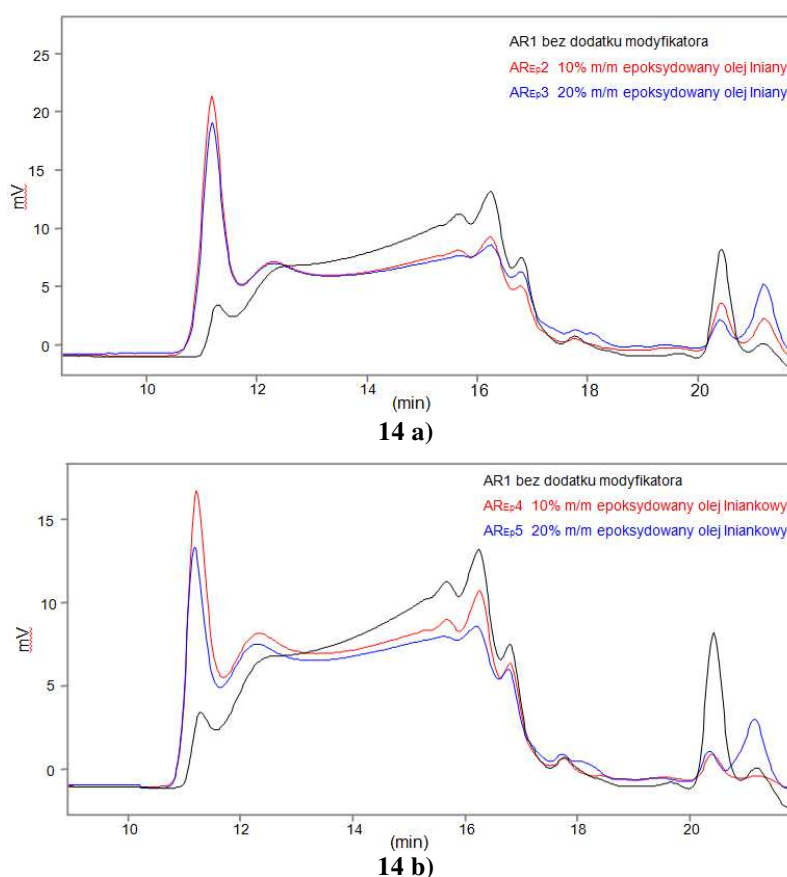
Mieszanina reakcyjna charakteryzowała się wyższą lepkością, gdy zastosowanym modyfikatorem był epoksydowany olej lniany ( $AR_{Ep2}$  oraz  $AR_{Ep3}$ ). Analizując zależność liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej od czasu syntezy należy stwierdzić, że zastosowanie modyfikatora w postaci epoksydowanego oleju roślinnego skutkowało otrzymaniem produktu charakteryzującego się wyższą liczbą kwasową. Większy dodatek epoksydowanego oleju skutkował wolniejszym spadkiem wartości liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej podczas polikondensacji i końcowa liczba kwasowa produktu była wyższa.

W przypadku, gdy w układzie reakcyjnym występuje epoksydowany olej roślinny, podczas polikondensacji wzrost łańcucha polimeru może następować nie tylko poprzez reakcję grup hydroksylowych glicerolu, ale także poprzez reakcję grup karboksylowych stosowanych bezwodników: ftalowego i maleinowego oraz w wyniku reakcji wspomnianych bezwodników z grupami funkcyjnymi obecnymi w łańcuchu węglowodorowym stosowanego modyfikatora. Uzyskana w ten sposób struktura polimeru charakteryzuje się większym stopniem rozgałęzienia i z tego względu grupy karboksylowe stosowanych w syntezie bezwodników kwasów karboksylowych mogą mieć utrudniony dostęp do grup hydroksylowych monoglicerydów kwasów tłuszczowych. Można więc przypuszczać, że z uwagi na większą zawadę steryczną reakcja estryfikacji przebiega wolniej. Znajduje

to odzwierciedlenie w wyższej wartości lepkości oraz wyższej wartości liczby kwasowej produktów zawierających dodatek epoksydowanego oleju.

Uzyskane wyniki potwierdziły także, że ilość stosowanego modyfikatora oraz zawartość pierścieni oksiranowych w zastosowanych epoksydowanych olejach roślinnych wpływa na przebieg polikondensacji. Odmienna budowa stosowanych surowców wpływa na strukturę otrzymanych produktów oraz ich właściwości. Im większa ilość reaktywnych grup funkcyjnych w zastosowanym modyfikatorze, tym liczba kwasowa oraz lepkość końcowego produktu jest wyższa.

Przeprowadzona modyfikacja żywicy opierała się na różnicy w stopniu rozgałęzienia otrzymanej struktury oraz wielkości otrzymanych makrocząsteczek. Potwierdzają to wyniki analizy otrzymanych żywic metodą chromatografii żelowej GPC (rys. 14, tab. 16).



**Rys. 14** Chromatogramy GPC otrzymanych żywic alkidowych a) modyfikator - epoksydowany olej lniany, b) modyfikator - epoksydowany olej lniankowy

Żywice, do syntezy których zastosowano epoksydowane oleje roślinne, zawierały większe ilości frakcji o wyższych ciężarach cząsteczkowych (ostry pik przy czasie retencji odpowiadającym frakcji o wyższej masie cząsteczkowej - około 11,5 min), niż żywica alkidowa bez dodatku modyfikatora. Frakcje o wyższym ciężarze cząsteczkowym wywierają

korzystny wpływ na proces sieciowania, ale zwiększają również lepkość polimeru. Duże ilości oligomerów o niskim ciężarze cząsteczkowym powodują z kolei obniżenie lepkości w początkowym etapie syntezy, ale niekorzystnie wpływają na przebieg procesu sieciowania.

**Tab. 16 Wyniki analizy GPC otrzymanych żywic alkidowych**

Parametry	Oznaczenie próbek żywicy				
	AR1	AR <sub>Ep</sub> 2	AR <sub>Ep</sub> 3	AR <sub>Ep</sub> 4	AR <sub>Ep</sub> 5
Modyfikator	-	epoksydowany olej lniany		epoksydowany olej lniankowy	
		10% m/m	20% m/m	10% m/m	20% m/m
M <sub>n</sub>	2,12 × 10 <sup>3</sup>	3,18 × 10 <sup>3</sup>	3,10 × 10 <sup>3</sup>	3,15 × 10 <sup>3</sup>	2,95 × 10 <sup>3</sup>
M <sub>w</sub>	0,86 × 10 <sup>4</sup>	2,38 × 10 <sup>4</sup>	2,12 × 10 <sup>4</sup>	1,73 × 10 <sup>4</sup>	1,68 × 10 <sup>4</sup>
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	4,06	7,48	6,86	5,49	5,69

Żywice, do syntezy których zastosowano epoksydowane oleje roślinne charakteryzowały się większą polidispersyjnością (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>), niż żywica do której syntezy nie zastosowano takiego modyfikatora. Zastosowanie dodatku epoksydowanego oleju roślinnego do syntezy żywic alkidowych przyczyniło się do otrzymania mieszaniny makrocząstek o większym zróżnicowaniu pod względem rozmiarów oraz ciężarów cząsteczkowych, niż w przypadku standardowych produktów. Żywice AR<sub>Ep</sub>2 - AR<sub>Ep</sub>5 charakteryzowały się także większymi wartościami wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego M<sub>w</sub> oraz liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego M<sub>n</sub>, niż żywica pozbawiona dodatku modyfikatora. W wariantach, gdzie zastosowano dodatek epoksydowanego oleju lnianego (liczba epoksydowa równa 0,52 mol/100g), otrzymano żywice charakteryzujące się wyższymi wartościami wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego M<sub>w</sub>, niż w wariantach gdzie zastosowano dodatek epoksydowanego oleju lniankowego, który charakteryzował się niższą wartością liczby epoksydowej (0,45 mol/100g).

Wyniki analizy GPC otrzymanych żywic wykazały, że dodatek modyfikatora w postaci epoksydowanych olejów roślinnych istotnie wpłynął na rozkład ciężarów cząsteczkowych żywicy oraz przyczynił się do zwiększenia udziału frakcji oligomerów o wyższym ciężarze cząsteczkowym.

W kolejnym etapie niniejszej pracy przeprowadzono badania wpływu zastosowanych modyfikatorów na właściwości użytkowe otrzymanych żywic. W tym celu sporządzono 55% roztwory badanych żywic w benzynie aromatycznej z dodatkiem znanej ilości wytypowanej sykatywy. Układ ten stanowił najprostszy przykład roztworu lakieru, dla którego możliwe było wykonanie kluczowych analiz typowych dla materiałów powłokowych. Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono w tab. 17.

Tab. 17 Właściwości żywic oraz sporządzonych z nich lakierów

Właściwości		Żywica alkidowa				
		AR1	AR <sub>Ep2</sub>	AR <sub>Ep3</sub>	AR <sub>Ep4</sub>	AR <sub>Ep5</sub>
Zawartość modyfikatora	-	epoksydowany olej lniany		epoksydowany olej lniankowy		
	-	10% m/m	20% m/m	10% m/m	20% m/m	
Właściwości lakieru						
Barwa (Gardner)		8,5	8,3	8,6	8,9	9,8
Lepkość dynamiczna (mPa s)		86,7	257,5	580,0	250,0	505,0
Właściwości powłok uzyskanych z zsyntezowanych żywic						
Odporność na zgnanie (mm) <sup>16</sup>		2	2	2	2	2
Odporność na zarysowanie (wahadło Persoza) (s)	po 7 dniach kondycjonowania	25,0	38,5	33,0	34,0	35,0
	po 10 dniach kondycjonowania	28,0	38,5	35,0	38,0	42,0
Czas wysychania* (pierwszy stopień) (godz.)		8,0	4,0	3,5	4,0	5,0
Czas wysychania* (drugi stopień) (godz.)		26,0	7,0	7,5	9,0	9,0

Obecność w kompozycji żywicy alkidowej związków zawierających reaktywne grupy epoksydowe przyczyniła się do otrzymania produktu zawierającego makrocząsteczki o bardziej rozgałęzionej strukturze i większej masie cząsteczkowej. Otrzymany produkt powinien więc charakteryzować się krótszym czasem sieciowania. Z danych zestawionych w tab. 17 wynika, że w niniejszej pracy taki efekt udało się osiągnąć.

Powłoki otrzymane z zastosowaniem epoksydowanego oleju roślinnego, charakteryzowały się znacznie większą reaktywnością w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza, niż żywica bez dodatku modyfikatora. Potwierdza to znacznie krótszy czas sieciowania powłoki. Pierwszy stopień wyschnięcia dla żywicy AR1 uzyskano po 8 godzinach kondycjonowania, natomiast drugi stopień wyschnięcia uzyskano dopiero po 26 godzinach, podczas gdy w przypadku żywic AR<sub>Ep2</sub> - AR<sub>Ep5</sub> pierwszy stopień wyschnięcia uzyskano po 3,5 - 5,0 godzinach kondycjonowania, a drugi stopień wyschnięcia otrzymano dopiero po 7,0 - 9,0 godzinach.

Dla powłok uzyskanych z roztworów żywic AR<sub>Ep2</sub> oraz AR<sub>Ep3</sub>, gdzie jako modyfikator stosowano epoksydowany olej lniany drugi stopień wyschnięcia uzyskano po krótszym czasie kondycjonowania, niż w przypadku żywic AR<sub>Ep4</sub> oraz AR<sub>Ep5</sub>, gdzie jako modyfikator stosowano epoksydowany olej lniankowy. Zastosowanie do syntezy żywic alkidowych modyfikatora o większej zawartości grup epoksydowych (epoksydowany olej lniany) doprowadziło do otrzymania produktu stanowiącego mieszaninę makrocząsteczek o większej masie cząsteczkowej oraz większym stopniu rozgałęzienia, a tym samym produktu charakteryzującego się krótszym czasem sieciowania niż w przypadku stosowania jako modyfikatora epoksydowanego oleju lniankowego.

Na podstawie danych zestawionych w tab. 17 nie można jednak jednoznacznie stwierdzić, że istnieje prosta zależność pomiędzy ilością wprowadzanego modyfikatora a czasem sieciowania otrzymanej żywicy. Im większy dodatek epoksydowanego oleju roślinnego tym lepkość roztworu żywicy jest większa. Produkty tego typu nie mogą charakteryzować się jednak zbyt dużą lepkością, gdyż ich nanoszenie na powierzchnię ścian, mebli itp. byłoby utrudnione. Wynika to z jej przyszłego zastosowania jako głównego komponentu farb czy lakierów. W przypadkach zbyt dużej lepkości producenci wyrobów na bazie żywic alkidowych stosują większe ilości rozpuszczalników, tak by produkt charakteryzował się odpowiednią lepkością. Taki sposób modyfikacji właściwości odbiega jednak od jednego z głównych założeń niniejszej pracy, której celem było uzyskanie produktu opartego o surowce odnawialne. Biorąc pod uwagę aspekt ochrony środowiska korzystniej jest stosować w kompozycji lakieru żywicę charakteryzującą się niższą lepkością, niż taką o lepkości większej. Zwłaszcza w przypadku, kiedy oba produkty charakteryzują się zbliżonym czasem sieciowania. Z przytoczonych względów optymalnie i korzystnie jest stosować niższe niż 20% m/m ilości tego modyfikatora

Wszystkie analizowane żywice charakteryzowały się wysoką i porównywalną elastycznością. Wskazuje na to wynik odporności na zginanie, w którym powłoka uległa pęknięciu przy najmniejszym zastosowanym w tym badaniu sworzniu (2 mm średnicy).

Oznaczono także odporność na zarysowanie powłok na bazie otrzymanych żywic alkidowych. Badania te wykazały, że powłoki otrzymane z żywic, do syntezy których zastosowano epoksydowane oleje roślinne charakteryzowały się znacznie wyższą odpornością na zarysowanie, niż powłoka otrzymana ze standardowej żywicy. Odporność na zarysowanie powłok otrzymanych w wyniku usieciowania żywic  $AR_{Ep2}$  -  $AR_{Ep4}$  wynosiła od 35,0 - 38,5 s po 10 dniach kondycjonowania. Wyższą odpornością na zarysowanie (42,0 s) po 10 dniach kondycjonowania charakteryzowała się powłoka uzyskana z żywicy  $AR_{Ep5}$ .

Właściwości użytkowe powłok lakierowych powiązane są z ich stopniem usieciowania [72]. Powłoki charakteryzujące się wyższym stopniem usieciowania odznaczają się większą twardością i odpornością na zarysowanie [73]. Uzyskane rezultaty świadczą o tym, że żywice otrzymane na bazie epoksydowanych olejów roślinnych charakteryzowały się większym stopniem usieciowania, niż powłoka żywicy pozbawiona dodatku modyfikatora.

Zastąpienie części oleju roślinnego przez chemicznie zmodyfikowany olej lniany lub olej lniany o zwiększonej funkcyjności, skutkowało uzyskaniem produktu o lepszych właściwościach użytkowych, niż w przypadku żywicy pozbawionej dodatku modyfikatora ( $AR1$ ).

## WNIOSKI

1. Zrealizowano podstawowy cel pracy, a mianowicie zsyntezowano nowe typy żywic alkidowych charakteryzujących się zwiększonym udziałem surowców odnawialnych w stosunku do typowych polimerów tego typu.
2. Wykazano, że olej lniankowy może być stosowany jako surowiec tłuszczowy do syntezy żywic alkidowych w miejsce standardowo stosowanego oleju lnianego.
3. Na podstawie glicerolu zsyntetyzowano poliiole i wykazano ich przydatność jako nowego odnawialnego surowca do syntezy żywic alkidowych.
4. Stwierdzono istotne różnice w przebiegu syntezy z użyciem zaproponowanych nowych surowców w porównaniu do powszechnie stosowanych surowców. Wykazano jednak, że możliwe jest takie dobranie warunków syntezy i proporcji reagentów aby otrzymać żywice alkidowe o pożądanych właściwościach.
5. Opracowano oryginalną metodę, która umożliwia, zarówno do syntezy polioliu (oligoglicerol) jak i syntezy żywicy alkidowej, zastosowanie tego samego katalizatora (LiOH), co pozwala prowadzić oba procesy (etapy) w jednym reaktorze (ang. one-pot) bez kosztownego i kłopotliwego wydzielenia produktów.
6. Zastosowanie do syntezy żywicy alkidowej polioli pochodzenia naturalnego zawierających 4 lub więcej grup hydroksylowych, takich jak diglicerol (4 grupy hydroksylowe), czy oligoglicerol (4 lub więcej grup hydroksylowych), skutkowało otrzymaniem produktów charakteryzujących się większą reaktywnością w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza.
7. Opracowano nową metodę oczyszczania oleju lniankowego oraz ustalono warunki jego epoksydacji zapewniające uzyskanie epoksydowanego oleju lniankowego o wysokiej wartości liczby epoksydowej.
8. Do syntezy żywic alkidowych zastosowano nowy, nie stosowany do tej pory typ modyfikatora - epoksydowany olej roślinny (epoksydowany olej lniankowy oraz epoksydowany olej lniany).

9. Wykazano, że epoksydowane oleje roślinne mogą stanowić wartościowy modyfikator struktury żywic alkidowych poprawiający ich właściwości oraz, że mogą być stosowane na etapie ich syntezy.
10. Epoksydowane oleje roślinne modyfikują strukturę żywicy w wyniku tworzenia dodatkowych rozgałęzień poprzez reakcje otwarcia pierścieni oksiranowych zawartych w łańcuchach węglowodorowych kwasów tłuszczowych.
11. Efektem zmiany struktury żywicy alkidowej wynikającej z zastosowania epoksydowanych olejów roślinnych jest zwiększenie ich reaktywności w reakcji polimeryzacji rodnikowej inicjowanej tlenem z powietrza.
12. Żywice alkidowe otrzymane z dodatkiem modyfikowanych (epoksydowanych) olejów roślinnych charakteryzowały się lepszymi właściwościami użytkowymi (krótszy czas sieciowania, większa odporność na zarysowanie), niż standardowa żywica alkidowa otrzymana z zastosowaniem glicerolu jako poliolu.



## BIBLIOGRAFIA

1. J. T. Coe, *Unlikely Victory: How General Electric Succeeded in the Chemical Industry*, John Wiley and Sons, 2010.
2. N. Tuck, *Volume VI Waterborne and solvent based alkyds and their end user applications*, Wiley/SITA Series in Surface Coatings Technology, 2000.
3. US 1 098 777 (1913) Resinous condensation products and process of making the same.
4. US 1 098 728 (1914) Resinous condensation product and process of making the same.
5. R. H. Kienle, Alkyd Resins development of and contributions to polymer theory, *Ind. Eng. Chem.*, 4 (1949) 726 - 729.
6. Hofland, Alkyd resins: From down and out to alive and kicking, *Prog. Org. Coat.*, 73 (2012) 274 - 282.
7. Alkyd Resins: European Union Market Outlook 2013 and Forecast till 2018, Market Publishers Ltd July, 2013.
8. N. N. Hlaing, M. M. Oo, Manufacture of alkyd resin from castor oil, *World Acad. Sci. Eng. Tech.* 24 (2008) 155 - 161.
9. P. Rämänen, S. L. Maunu, Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy, *Prog. in Org. Coat.* 77 (2014) 361 - 368.
10. E. A. Murillo, P.P. Vallejo, B.L. López, Effect of tall oil fatty acids content on the properties of novel hyperbranched alkyd resins *J. Appl. Polym. Sci.*, 120 (2011) 3151 -3158.
11. H. Niewiadomski, *Technologia tłuszczów jadalnych*, Wyd. II, WNT, Warszawa 1993.
12. S. Orchimienko, W. W. Wierchołanecw, *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*, WNT, Warszawa 1982.
13. J. Drinberg, *Technologia substancji błonotwórczych*, PWT, Warszawa 1953.
14. Z. W. Wicks, Alkyd Resins, *Kirk Othmer Encyklopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, 2002.
15. O. I. Ibanga, W. N. Edet, Influence of Polybasic Acid Type on the Physicochemical and Viscosity Properties of Cottonseed Oil Alkyd Resins, *The International Journal of Engineering and Science*, 2 (2013) 1 - 14.
16. A. Nanvae, R. Yahya , S. N. Gan, Alkyd resins are still of major important binders in organic coatings, *Malaysia Polymer International Conference (MPIC 2009)*.
17. M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article, *Arab. J. Chem.*, 7 (2014) 469 - 479.
18. F. N. Jones, Alkyd Resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley and Sons 2003.
19. . Uzoh, J. T. Nwabanne, Investigating the Effect of Catalyst Type and Concentration on the functional Group Conversion in Castor Seed Oil Alkyd Resin Production, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 6 (2016) 190 - 200.
20. P. Deligny, N. Tuck, *Resins for Surface Coatings, Alkyds & Polyesters Volume 2*, Second Edition, Wiley, New York, 2001.
21. F. S. Günera, Y. Yağcıb, A. T. Erciyesa, Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 633 - 670.
22. P. Uschanova, N. Heiskanenb, P. Mononena, S. L. Maunua, S. Koskimiesb, Synthesis and characterization of tall oil fatty acids-based alkyd resins and alkyd-acrylate copolymers, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 92 - 99.
23. R. D. O'Brien, *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, Second Edition, CRC Press, 2004.

24. R. van Gorkum, E. Bouwman, The oxidative drying of alkyd paint catalyzed by metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 1709 - 1728.
25. D. S. Ogunniyi, T. E. Odetoeye, Preparation and evaluation of tobacco seed oil-modified alkyd resins, *Bioresource Technol.*, 99 (2008) 1300 - 1304.
26. M. Boruah, P. Gogoi, B. Adhikari, S. K. Dolui, Preparation and characterization of *Jatropha curcas* oil based alkyd resin suitable for surface coating, *Prog. Org. Coat.*, 74 (2012) 596 - 602.
27. E. E. Essien, S. A. Umoren, E. E. Effiong, Synthesis and characterization of Luffa cylindrical fatty acids-based alkyd resins, *Res. Chem. Intermed.*, 42 (2016) 2177 - 2189.
28. I. Aigbodion, F. E. Okieimen, An investigation of the utilization of African locustbean seed oil in the preparation of alkyd resins *Ind. Crop. and Prod.*, 13 (2001) 29 - 34.
29. E.T. Akintayo, Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes, *Bioresource Technol.*, 92 (2004) 307 - 310.
30. J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, H. Nosal, Olej lniankowy jako nowe źródło surowca do wytwarzania biodiesla, *Przem. Chem.*, 84 (2010) 490 - 494.
31. J. Mosio-Mosiewski, T. Łuczkiwicz, M. Warzała, J. Nawracała, H. Nosal, D. Kurasiak-Popowska, Badania nad zagospodarowaniem lnianki siewnej do wytwarzania biodiesla, *Przem. Chem.*, 3 (2015) 369 - 373.
32. K. Chowdhury, O. Monira, A.L. Sharmin, K. Rezaul, K. Evaluation on edible oil quality parameters as well as nutritional value of flaxseed (linseed) oil in Bangladesh. *J. Chem. Bio. Phy. Sci.* 5 (2015) 401 - 412.
33. V. M. Popa, A. Gruia, D.N. Raba, D. Dumbrava, C. Moldovan, D. Bordean, C. Mateescu, Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18 (2012) 136 - 140.
34. M. A. El-Waseif, H.A. Hashem, H.H. Abd EL-Dayem, Using flaxseed oil to prepare therapeutical fat spreads, *Annals of Agricultural Sciences*, 58 (2013) 5 - 11.
35. S. Haseebuddin, R. Parmar, G. Waghoo, S. K. Ghosh, Study of hexafunctional polyol in high solids air-drying alkyd: Improved film performance, *Prog. Org. Coat.*, 64 (2009) 446 - 453.
36. K. Mańczyk, P. Szewczyk, Highly branched high solids alkyd resins, *Prog. Org. Coat.*, 44 (2002) 99 - 109.
37. H. Wittcoff, J. R. Roach, S. E. Milller, Polyglycerols. I. The Identification of Polyglycerol Mixtures by the Procedures of Allylation and Acetonation: Isolation of Pure Diglycerol, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2655 - 2657.
38. H. Wittcoff, J. R. Roach, S. E. Milller, Polyglycerols. II. Syntheses of Diglycerol, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2666 - 2668.
39. H. Behrens, G. Mieth, Übersichtsartikel. Synthese, Charakterisierung und Applikation von Polyglycerolen und Polyglycerolfettsäureestern, *Die Nahrung*, 28 (1984) 815-835.
40. G. Jacobson, Diglycerin und höhere Oligomere des Glycerins als Synthesebausteine, *Fette, Seifen Anstrichmittel*, 88 (1986) 101 - 106.
41. Martin, M. Richter, Oligomerization of glycerol – a critical review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113 (2011) 100 - 117.
42. Martin, M. P. Checinski, M. Richter, Tuning of diglycerol yield and isomer distribution in oligomerization of glycerol supported by DFT-calculations, *Catal. Commun.*, 25 (2012) 130 - 135.
43. M. Ayoub, M. S. Khayoon, A. Z. Abdullah, Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glicerol, *Bioresource Technol.*, 112 (2012) 308 - 312.
44. F. S. Günera, Y. Yağcıb, A. T. Erciyes, Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 633 - 670.

45. Z. S. Petrović, M. Lonescu, J. Milić, J. Halladay, Soybean oil plasticizer as replacement of petroleum oil in rubber, *Rubber Chem. Technol.*, 86 (2013) 233 - 249.
46. L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier, Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! *Eur. Polym. J.*, 47 (2011) 837 - 852.
47. Y. Li, X. Luo, S. Hu, *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, Springer International Publishing, 2015.
48. N. B. Samarth, P. A. Mahanwar, Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material - Review, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 5 (2015) 1 - 22.
49. D. F. Cadogan, Ch. J. Howick, *Plasticizers*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 2000.
50. HU 9701164 A2 (1999) Adducts of epoxidized vegetable oils and sulfur compounds for modifying alkyd resins for production of binders for coatings with improved corrosion resistance.
51. HU 47622 A2 (1989) Manufacture of oil - modified alkyd resin-based coating material with improved properties.
52. US 4719254 A (1798) Epoxy ester - modified alkyd resin enamel formulations.
53. Campanella, M. A. Baltanas, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Green Chem.*, 6 (2004) 330 - 334.
54. O. Bouh, J. H. Espenson, Epoxidation Reactions with Urea-Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium (VII) on Niobia, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 200 (2003) 43 - 47.
55. R. Mungroo, N. Pradhan, V. Goud, A. Dalai, Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85 (2008) 887-896.
56. J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A*, 318 (2007) 213 - 217.
57. S. Dinda, V. Goud, A. V. Patwardhan, V. Pradhan, Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids. *J. Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 3737 - 3744.
58. V. V. Goud, N. C. Pradhan, A. V. Patwardhan. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83 (2006) 635 - 640.
59. E. Milchert, A. Smagowicz, *Epoxidation of the Rapeseed Oil with Peracetic and Performic Acid*, Wyd. Politech. Krakowskiej, Kraków, 2008.
60. Adhvaryu, S. Z. Erhan, *Ind. Crops. Prod.* Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, 15 (2002) 247 - 254.
61. U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüscher, G. Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 2206.
62. Z. Brojer, Z. Hertz, P. Penczek. *Żywice epoksydowe*, WNT, Warszawa, 1972.
63. R. L. Musante, R. J. Grau, M. A. Baltanás, Kinetic of liquid-phase reactions catalyzed by acidic resins: the formation of peracetic acid for vegetable oil epoxidation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 197 (2000) 156 - 173.
64. L. A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W. F. Hoelderich. Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils, *J. Catal.*, 232 (2005) 19 - 26.
65. T. Vlček, Z. S. Petrović, Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 247 - 252.
66. Z. S. Petrovic, A. Zlatanic, C.C. Lava, S. Sindinovic-Fiser, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 293 - 299.
67. US 6734315 B1 (2004) Thin-film epoxidation of an unsaturated oil or alkyl fatty acid ester.
68. S. Sinadinovic-Fiser, M. Jankovic, Z. S. Petrovic, Kinetics of in situ of epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78 (2001) 725 - 731.

69. J. D. Espinoza Perez, D. M. Haagensohn, S. Pryor, C. Ulven, D. Wiesenborn, Production and characterization of epoxidized canola oil. *ASABE*, 52 (2009) 1289 - 1297.
70. K. Vaso, M. Dema, Preparation of the anticorrosive paints with long oil alkyd resins modified with maleic anhydride and phthalic anhydride, *Zastita Materijala*, 51 (2010) 87-93.
71. R. Nguyen, N. Galy, A. K. Singh, F. Paulus, D. Stöbener, C. Schlesener, S. K. Sharma, R. Haag, Ch. Len, A Simple and Efficient Process for Large Scale Glycerol Oligomerization by Microwave Irradiation, *Catalysts*, 7 (2017) 123 - 135.
72. S. K. Dhoke, T.J.M. Sinhab, P. Dutta, A.S. Khanna, Formulation and performance study of low molecular weight, alkyd-based waterborne anticorrosive coating on mild steel, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 183 - 192.
73. M. Issam, C.Y. Cheun, A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin, *Malaysian Polymer Journal*, 4 (2009) 42 - 49.

## DOROBEK NAUKOWY Z ZAKRESU PRACY

### Publikacje:

- 1) **H. Nosal**, J. Nowicki, M. Warzała, I. Semeniuk, E. Sabura, Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil, glycerol and selected epoxidized vegetable oils as functional modifiers, Prog. Org. Coat., 101 (2016) 553 - 568.
- 2) **H. Nosal**, J. Nowicki, M. Warzała, E. Nowakowska-Bogdan, M. Zarębska, Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol, Prog. Org. Coat., 86 (2015) 59 - 70.
- 3) J. Mosio-Mosiewski, **H. Nosal**, D. Stańczyk „Badania nad odśluzowaniem oleju lniankowego” Środowisko i Rozwój, 24 (2012) 154 - 163.

### Udzielony patent:

**H. Nosal**, J. Nowicki, M. Warzała, J. Mosio-Mosiewski, R. Fiszer, „Sposób otrzymywania żywic alkidowych” PL 222108 (2015).

### Zgłoszony patent:

**H. Nosal**, J. Nowicki, M. Warzała, J. Mosio-Mosiewski, R. Fiszer „Sposoby otrzymywania żywic alkidowych” Zgł. pat. P 409101 (2014).

### Wystąpienia konferencyjne:

- 1) **H. Nosal**, J. Nowicki, J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, Epoxidized vegetable oils as glycerol based alkyd resins modifiers, Conference “8th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry” 29 - 31.03.2015 Karlsruhe, Germany.
- 2) **H. Nosal**, J. Nowicki, M. Warzała, M. Muszyński, "Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerols", The International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering, Barcelona 29 - 31 lipiec 2014.
- 3) **H. Nosal**, J. Nowicki, J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, Synteza żywic alkidowych z użyciem surowców odnawialnych, IX Targi Wiedzy Technologicznej, Opole, 24 - 25 październik 2013.
- 4) **H. Nosal**, J. Nowicki, J. Mosio-Mosiewski; “Synthesis of alkyd resin on the basis of camelina oil” Third Workshop of COST Action CM0903 “UBIOCHEM-III: SUSTAINABLE PRODUCTION OF ENERGY, MATERIALS & CHEMICALS FROM BIOMASS“, Thessaloniki (Greece), 1 - 3 November, 2012.
- 5) **H. Nosal**, J. Mosio-Mosiewski „Badania nad możliwością wykorzystania oleju lniankowego do otrzymywania żywic alkidowych” konferencja podsumowująca projekt pt.: „Wiedza i praktyka 2 - klucz do sukcesu w biznesie ” 23 kwietnia 2012.
- 6) M. Warzała, **H. Nosal**, J. Mosio-Mosiewski, „Camelina seed oil-raw material for the synthesis of chemicals and engine fuels biocomponent”. Międzynarodowa konferencja ”Resource Camelina oil: from the night cream to aviationfuel”, Lipsk, 16 March 2012.

### Stypendia

- 1) Projekt „Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego II” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, 1.10.2014 - 30.09.2015.
- 2) Projekt „Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, 1.10.2013 - 30.09.2014

3) Projekt „Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, 1.10.2012 - 30.09.2013.

4) Program stypendialny „Wiedza i praktyka 2 – klucz do sukcesu w biznesie”. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, 1.10.2011 - 31.03.2012.

## **DOROBEK NAUKOWY SPOZA ZAKRESU PRACY**

### **Publikacje:**

- 1) J. Nowicki, **H. Nosal**, M. Muszyński, Hydroxy-Functionalized Basic Ionic Liquids-An Unexpected “Hydroxy” Effect on the Transesterification of Glycerides with Methanol, *ChemPlusChem*, 80 (2015) 648 - 651.
- 2) J. Mosio-Mosiewski, T. Łuczkiwicz, M. Warzała, J. Nawracała, **H. Nosal**, D. Kurasiak-Popowska, Badania nad zagospodarowaniem lnianki siewnej do wytwarzania biodiesla, *Przem. Chem.*, 3 (2015) 369 - 373.
- 3) S. W. Kruczyński, K. Kołodziejczyk, M. Owczuk, P. Orliński, J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, **H. Nosal**, Ocena zastosowania estrów metylowych różnego pochodzenia w silnikach o zapłonie samoczynnym, *Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów Politechniki Warszawskiej*, 88 (2012) 49 - 61.
- 4) J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, **H. Nosal**, Olej lniankowy jako nowe źródło surowca do wytwarzania biodiesla, *Przem. Chem.*, 84 (2010) 490 - 494.

### **Udzielone patenty:**

- 1) J. Nowicki, **H. Nosal**, M. Warzała, J. Mosio-Mosiewski, „Sposób otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych”, PL 218663 (2014).
- 2) J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, **H. Nosal**, J. Pajor, R. Fiszer, „Sposób otrzymywania estrów metylowych z surowych olejów roślinnych”, PL 217413 (2013).
- 3) J. Mosio-Mosiewski, **H. Nosal**, R. Fiszer, Sposób oczyszczania fazy estrowej z procesu transestryfikacji trójglicerydów tłuszczowych niskocząsteczkowymi alkoholami alifatycznymi, PL 216247 (2013).

### **Wystąpienia konferencyjne:**

- 1) J. Nowicki, J. Łuczak, D. Stańczyk, **H. Nosal**, Amphiphilic ionic liquids with dual functions surfactant and catalyst, Conference “8th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry” 29 - 31.03.2015 Karlsruhe, Germany.
- 2) J. Nowicki, **H. Nosal**, J. Mosio-Mosiewski „Hydroxyalkylimidazolium hydroxide ionic liquids – new highly active catalysts for transesterification of rapeseed oil”. Conference ICCOS-2012 „Catalysis in organic chemistry” Moskwa 15 - 20 09.2012.
- 3) **H. Nosal**, J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, “Badania nad zastosowaniem oleju lniankowego do wytwarzania biodiesla”, Wystąpienie na XXIX Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Inżynieria procesowa w ochronie środowiska” Opole - Pokrzywna 2011.
- 4) **H. Nosal**, J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, Olej lniankowy jako nowy surowiec tłuszczowy do wytwarzania biodiesla, V Targi wiedzy Technologicznej, Opole, 22 - 23 października 2009.
- 5) J. Mosio-Mosiewski, M. Warzała, **H. Nosal**, Development of technology to manufacture biofuels using \*Camelina Sativa\* oil as new raw material base. International Conference "Research and experimental development of biofuel and biolubricant production and usage". Kowno (Litwa) 07 - 08 października 2008.