

# EPOKSYDOWANE OLEJE ROŚLINNE – ZASTOSOWANIE W NOWOCZESNYCH MATERIAŁACH POLIMEROWYCH

## EPOXIDIZED PLANT OILS - APPLICATION IN THE NOVEL POLYMER MATERIALS

**Ewa Janus\*, Marlena Musik,  
Katarzyna Wilpiszewska, Łukasz Sałaciński,  
Eugeniusz Milchert**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział  
Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej  
Organicznej i Materiałów Polimerowych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
\*e-mail: ejanus@zut.edu.pl*

*Niniejszą pracę autorzy dedykują Panu Profesorowi Bogdanowi Burczykowi,  
specjaliście i autorytetowi w obszarze chemii związków powierzchniowo  
czynnych i układów zdyspergowanych oraz autorowi kluczowych podręczników  
akademickich „Zielona Chemia” oraz „Biomasa. Surowiec do syntez  
chemicznych i produkcji paliw”.*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Epoksydowane oleje roślinne jako substraty żywic
2. Poliiole i poliuretany
3. Cykliczne węglany i polihydroksyuretany
4. Epoksydowane oleje roślinne w modyfikacji polimerów/termoplastów
5. Epoksydowane oleje roślinne w powłokach sieciowanych UV

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr hab. inż. Ewa Janus** jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie ZUT w Szczecinie). W 1999 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych, a w 2014 r. stopień doktora habilitowanego na macierzystej uczelni. Obecnie pełni funkcję Kierownika Katedry Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych. Specjalność - technologia chemiczna organiczna.



<https://orcid.org/0000-0002-7396-9424>

**Dr inż. Marlena Musik** w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2019 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie pracuje jako asystent w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych tej uczelni. Jej zainteresowania naukowe związane są z procesami epoksydacji.



<https://orcid.org/0000-0001-5521-2893>

**Dr hab. inż. Katarzyna Wilpiszewska** jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w 2002 roku (obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie). Stopień doktora nauk technicznych otrzymała w 2007 r., a doktora habilitowanego w roku 2019 na tym samym Wydziale. Pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych ZUT w Szczecinie. Specjalizuje się w polimerach naturalnych, polimerach hydrofilowych i biokompozytach.



<https://orcid.org/0000-0003-2756-3471>

**Mgr inż. Łukasz Sałaciński** w roku 2016 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Obecnie jest doktorantem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych tej uczelni.



<https://orcid.org/0000-0002-1968-1323>

**Prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert** jest obecnie emerytowanym profesorem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (wcześniej Politechnika Szczecińska). Przez wiele lat sprawował funkcję Dziekana i Prodzekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej tej uczelni oraz Dyrektora Instytutu Technologii Chemicznej Organicznej. Jednym z najważniejszych Jego zainteresowań badawczych są technologie otrzymywania epoksydów, które w ostatnich latach zdominowały procesy epoksydacji surowców odnawialnych, w tym olejów roślinnych.



<https://orcid.org/0000-0002-4727-0425>

---

**ABSTRACT**

The growing, global concern for the natural environment contributes to the intensive research on at least partial replacing of petroleum-based raw materials with bio-renewable resources on an industrial scale. The chemical composition and oligomeric nature of plant oils make them a promising bio-renewable base for development of new polymer materials.

The conversion of plant oils and fats to epoxidized plant oils (EO) and polyols are the processes intensively studied. Epoxides based on soybean oil, i.e. one of the most easily available vegetable oils, have a high potential for polymeric materials preparation. In addition, linseed and castor oils are of great importance in this area as well.

This article presents the latest achievements in the production of novel polymer materials based on epoxidized vegetable oils and their derivatives. The importance and application of EO for polymer materials should be considered multidirectional.

Epoxidized plant oils are the platform chemicals for polyethers, polyesters, polyurethanes and polyhydroxyurethanes, but also can act as modifiers for natural and synthetic polymers. Polymers based on epoxidized vegetable oils in combination with filler – including more and more popular natural fibers, allow to obtain biocomposites. Applying bioresin and natural reinforcement reduces the carbon footprint. Moreover, such materials may exhibit competitive properties against petrochemical polymer products and meet the requirements of the automotive, packaging, furniture, and construction industries. Additionally, obtaining materials showing functional properties, including shape memory and self-healing ability is also possible.

Keywords: epoxidized plant oil, (bio)composites, bio-based epoxy resins, polyols, polyurethanes, cyclic carbonates

Słowa kluczowe: epoksydowane oleje roślinne, (bio)kompozyty, biożywice epoksydowe, polirole, poliuretany, cykliczne węglany

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

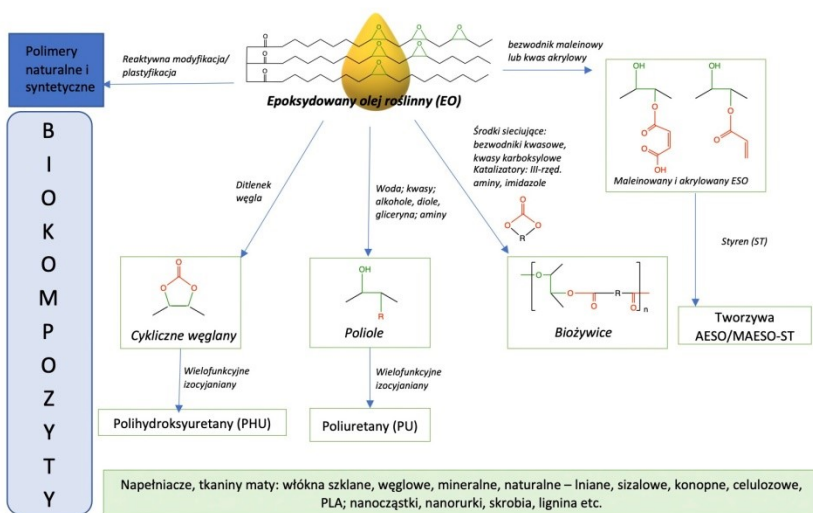
|       |  |
|-------|--|
| AESO  | – akrylowany epoksydowany olej sojowy (ang. Acrylated Epoxidized Soybean Oil)                        |
| BC    | – celuloza bakteryjna (ang. Bacterial Cellulose)   |
| CLO   | – cyklowęglanowany olej lniany (ang. Cyclocarbonated Linseed Oil)                                    |
| CNT   | – nanorurki węglowe (ang. Carbon Nanotubes)  |
| DTBA  | – kwas 2,2'-ditiodibenzoowy (ang. 2,2'-Dithiodibenzoic Acid)   |
| EO    | – epoksydowany olej roślinny (ang. Epoxidized Plant Oil)   |
| ELO   | – epoksydowany olej lniany (ang. Epoxidized Linseed Oil)   |
| ESO   | – epoksydowany olej sojowy (ang. Epoxidized Soybean Oil)   |
| FF    | – włókna lniane (ang. Flax Fibers)   |
| MA    | – bezwodnik maleinowy (ang. Maleic Anhydride)  |
| MAESO | – maleinowany akrylowany epoksydowany olej sojowy (ang. Maleinized Acrylated Epoxidized Soybean Oil) |
| MWCNT | – wielościenne nanorurki węglowe (ang. Multiwall Carbon Nanotubes)                                   |
| NC    | – nanoceluloza (ang. Nanocellulose)  |
| PANI  | – polianilina (ang. Polyaniline)   |
| PHB   | – poli(3-hydroksymaślan) [ang. Poly(3-Hydroxybutyrate)]  |
| PHU   | – polihydroksyuretan (ang. Polyhydroxyurethane)  |
| PLA   | – poli(kwas mlekowy) (ang. Poly(Lactic Acid))  |
| pTSA  | – kwas p-toluenosulfonowy (ang. p-Toluenesulfonic Acid)  |
| PU    | – poliuretan (ang. Polyurethane)   |
| RTM   | – formowanie z prasowaniem (ang. Resin Transfer Molding)   |
| ST    | – styren (ang. Styrene)  |
| VARTM | – formowanie niskociśnieniowe z prasowaniem (ang. Vacuum Assisted Resin Transfer Molding)            |

## WPROWADZENIE

Konwersja olejów i tłuszczów roślinnych do epoksydowanych olejów roślinnych (EO) [1,2] i polioli [3] stanowi jeden z głównych procesów prowadzących do wytwarzania nowych materiałów polimerowych opartych na surowcach bioodnawialnych. Wykazują one szereg przydatnych przemysłowo właściwości termofizycznych i mechanicznych, dzięki którym znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Epoksydowane oleje roślinne można polimeryzować wg mechanizmu kationowego, za pomocą utajonych katalizatorów termicznych lub sieciować aminami lub bezwodnikami w celu wytworzenia żywic termoutwardzalnych [4]. Natomiast z polioli uzyskanych na bazie oleju roślinnego, w wyniku reakcji z diizocyjanianami, otrzymuje się poliuretany [5-7] również w postaci wodnych dyspersji [8-12].

Wysoki potencjał do wykorzystania w syntezie materiałów polimerowych posiadają epoksydy na bazie oleju sojowego, będącego jednym z najłatwiej dostępnych na świecie olejów roślinnych. Poza tym duże znaczenie w tym obszarze mają także oleje lniane i rycynowe.

Niniejszy artykuł przedstawia najnowsze osiągnięcia dotyczące otrzymywania nowoczesnych materiałów polimerowych na bazie epoksydowanych olejów roślinnych (EO) i ich pochodnych (Rys. 1). Ich znaczenie w otrzymaniu materiałów polimerowych należy rozpatrywać wielokierunkowo. Stanowią one zasadniczy składnik biożywic, stosowanych także w materiałach kompozytowych lub służą do modyfikacji właściwości polimeru, np. jego uplastycznienia. Zastosowanie takiej biożywicy i naturalnego wzmocnienia, m.in. na bazie włókien pozwala na redukcję śladu węglowego. Ponadto biokompozyty i włókna roślinne zyskują coraz większą popularność, między innymi w przemyśle motoryzacyjnym, opakowaniowym, meblarskim, budowlanym itp. [13].



Rysunek 1. Kierunki przemiany epoksydowanych olejów roślinnych i zastosowanie w materiałach polimerowych

Figure 1. Transformation directions of the epoxidized plant oils and their application in polymer materials

## 1. EPOKSYDOWANE OLEJE ROŚLINNE JAKO SUBSTRATY ŻYWIC

Żywice epoksydowe, to jedne z najważniejszych substancji stosowanych do otrzymywania duroplastów wykazujących doskonałe właściwości wiążące, dobre właściwości mechaniczne i odporność chemiczną. W ostatnich dziesięcioleciach wytwarzano i badano monomery epoksydowe na bazie surowców bioodnawialnych mogących stanowić alternatywę do tych, pozyskiwanych z surowców ropopochodnych. Alifatyczne żywice epoksydowe z epoksydowanych olejów roślinnych, nie wydawały się początkowo atrakcyjnymi materiałami ze względu na gorsze właściwości mechaniczne i termiczne niż materiały otrzymywane z żywic epoksydowych na bazie nowolaku lub bisfenolu A, np. eteru diglicydyowego bisfenolu A. Kluczowym dla szerszego wykorzystania biożywic epoksydowych okazał się dobór odpowiedniego środka sieciującego i dodatek włókien naturalnych [14, 15].

Epoksydowany olej lniany (ELO) jest jednym z bardziej intensywnie badanych związków pod kątem uzyskania nowych żywic epoksydowych. Opracowano metodę otrzymywania termoutwardzalnych sieci polimerowych opartych na ELO

i bezwodnikach kwasów dikarboksylowych, jako związkach sieciujących. Zbadano wpływ bezwodnika, a także różnych typów katalizatorów, takich jak trzeciorzędowe aminy i imidazole, na mechanizm sieciowania, strukturę i właściwości termomechaniczne uzyskanego materiału [16]. Ponadto, zastosowano mieszaniny ELO z epoksydowanym olejem sojowym (ESO), stosując, bezwodnik ftalowy i bezwodnik maleinowy jako środek sieciujący oraz benzyldimetyloaminę jako katalizator. Właściwości uzyskanych produktów porównano z materiałami na bazie wyłącznie ELO lub ESO. Najkorzystniejsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne wykazywały materiały otrzymane z ELO i z mieszaniny ELO:ESO (80:20 %wag) [17]. Przeprowadzono również szerokie badania nad zastosowaniem aromatycznego kwasu 2,2'-ditiobenzoesowego (DTBA), zawierającego w strukturze mostki disiarczkowe, jako utwardzacza różnych epoksydowanych olejów roślinnych, m.in. rzepakowego, sojowego, lnianego, rycynowego, z krokosza barwierskiego. Wykazano, że uzyskane tworzywa nadawały się do recyklingu chemicznego. Materiały wytworzone z recyklatu charakteryzowały się podobnymi właściwościami do oryginalnych, nawet po 10 cyklach przetwórczych. Żywicze te wykazywały właściwości fizykochemiczne i mechaniczne wskazujące na możliwość zastosowania ich jako materiału powłokowego lub kompozytowego w sektorze motoryzacyjnym [18-20].

W innej pracy otrzymano kompozyty z biożywic na bazie pięciu epoksydowanych olejów roślinnych, sieciowanych DTBA, a jako wzmocnienie włókniste zastosowano włókna lniane (FF) i włókna z poli(kwasu mlekowego) (PLA). Dodatek FF i PLA skutkował poprawą właściwości termicznych i mechanicznych produktów. Ponadto, wykazano dobrą kompatybilność żywic z włóknami lnianymi, ale obniżoną w przypadku włókien z PLA [21].

Spoivo na bazie ELO sieciowane bezwodnikami kwasowymi w obecności amin zastosowano do otrzymania laminatu z włóknami i matami z włókna lnianego [22]. Materiały takie wykazywały korzystniejsze właściwości mechaniczne i termiczne w porównaniu z podobnymi na bazie żywic pochodzenia petrochemicznego [23].

Epoksydowany olej lniany wykorzystano również do otrzymania kompozytu z ligniną, wprowadzoną w ilości 30% wag., która pełniła rolę napelnacza i komonomera [24]. Jako środki sieciujące testowano różne bezwodniki kwasowe. Otrzymane materiały wykazywały bardzo dobre właściwości termomechaniczne i niską absorpcję wody.

W kilku pracach opisano otrzymywanie kompozytów z ESO i włókien szklanych, węglowych, mineralnych lub naturalnych, metodą wytlaczania lub poprzez prasowanie. Zależnie od substratów i parametrów procesu, tj. rodzaju żywicy epoksydowej, środków sieciujących, temperatury sieciowania, materiały

wykazywały szeroki zakres właściwości: od elastycznych po sprężyste [25-27]. Przedstawione przez autorów zdjęcia skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) potwierdziły doskonałą adhezję włókien do matrycy polimerowej.

Wysoką wytrzymałość mechaniczną uzyskano w przypadku biokompozytów na bazie ESO i bezwodnika maleinowego (MA) wzmocnionych włóknem lnianym [28]. W innej pracy [29] wykazano, że wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości wzrastają, gdy do matrycy ESO i kwasu taninowego dodaje się włókna celulozowe o rozmiarach mikrometrycznych.

Przedstawiono także sposób otrzymania żywicy z epoksydowanego oleju lnianego i poliamidu na bazie oleju talowego z udziałem włókien rośliny *Typha latifolia*. Już 10% zawartości włókien skutkowało znaczną poprawą wytrzymałości na zginanie oraz obniżeniem chłonności wody otrzymanych materiałów kompozytowych [30].

W innych układach ELO sieciowano dikwasem karboksylowym i dodano napełniacz naturalny: skrobię natywną, żelowaną oraz retrogradowaną [31]. W przypadku kompozytów zawierających skrobię żelowaną nie zaobserwowano widocznego rozdziału faz. Pomimo, że obecność skrobi skutkowałą opóźnieniem sieciowania, uzyskano materiał o większej gęstości sieciowania, a tym samym zwiększonej stabilności termicznej. Ponadto dodanie 20% skrobi żelowanej pozwoliło na poprawę właściwości mechanicznych kompozytu, tj. wzrost wytrzymałości na rozciąganie o 227% i modułu Younga o 166% w stosunku do analogicznego układu bez skrobi.

Opracowano także przewodzące prąd elektryczny kompozyty hybrydowe z użyciem ELO jako matrycy oraz z dodatkiem napełniaczy przewodzących różnego typu, tj. polianiliny (PANI) z kwasem p-toluenosulfonowym (pTSA) i nanorurek węglowych (CNT). Maksymalną wartość przewodności zanotowano dla układów zawierających 0,1% i 0,4% CNT, odpowiednio  $1,0 \times 10^{-5}$  i  $4,5 \times 10^{-5}$  S/cm, potwierdzając synergizm między napełniaczami. Dzięki wprowadzeniu CNT do kompozytu ELO/PANI poprawiono właściwości mechaniczne, tj. wytrzymałość na rozciąganie i moduł sprężystości, a także odnotowano wzrost temperatury zeszklenia. Badania te są przykładem możliwości wytwarzania kompozytów przewodzących prąd elektryczny o modyfikowanej przewodności z materiałów opartych na surowcach odnawialnych [32].

Interesujący biokompozyt, otrzymano poprzez modyfikację ekstrudowanego włókna sizalowego, prepolimerem powstałym przez usieciowanie epoksydowanego oleju sojowego kwasem cytrynowym. Wysoka zawartość żywicy (40-50%) skutkowałą lepszą adhezją włókien oraz zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i wodoodpornością [33].



Całkowicie naturalny kompozyt uzyskano także z epoksydowanego oleju sojowego, sieciowanego kationowo, na bazie poliestru bakteryjnego poli(3-hydroksymaślanu) (PHB). Porowaty materiał charakteryzował się większą sztywnością i wytrzymałością oraz stosunkowo dobrą przezroczystością w porównaniu do homopolimeru ESO [34].

Jedną z pochodnych ESO szeroko stosowanych w obszarze materiałów polimerowych, jest produkt jego reakcji z kwasem akrylowym, zwany akrylowanym ESO (AESO) [35]. Istnieją również doniesienia o AESO modyfikowanym bezwodnikiem maleinowym – MAESO [36, 37]. Zwykle AESO jest rozcieńczany styrenem (ST), a po polimeryzacji otrzymuje się tworzywa AESO-ST. Wartości  $T_g$ , modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych materiałów rosły liniowo ze wzrostem zawartości styrenu od 0 do 40% wag. Wraz ze wzrostem zawartości grup akrylanowych zwiększała się gęstość sieciowania powstałych materiałów, co skutkowało znaczną poprawą jego właściwości mechanicznych [35]. Zastępując styren, nowym reaktywnym rozcieńczalnikiem, tj. produktem reakcji kwasu akrylowego z epoksydowanym estrem metylowym kwasu tłuszczowego (AFAME), uzyskano jeszcze bardziej biodegradowalne materiały polimerowe na bazie AESO, bezpieczniejsze dla zdrowia i środowiska [38].

Ciekawym przykładem wykorzystania AESO jest utworzenie kompozytu z celulozą bakteryjną (BC). Celuloza bakteryjna zaimpregnowana została poprzez zanurzenie w emulsji, zawierającej w składzie AESO, glikol polietylenowy, polidimetylosiloksan i perfluorowęglowodory. Wyniki skaningowej mikroskopii elektronowej i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera wykazały, że badane składniki efektywnie wnikały w masę BC, a otrzymane kompozyty były hydrofobowe i stabilne termicznie do 200°C i mogą być wykorzystane jako sztuczna skóra [39].

W innej pracy [40] AESO wykorzystano do otrzymania laminatu z matą lub tkaniną jutową, matą z regenerowanej celulozy (Lyocell i wiskoza) oraz tkaniny z włókna szklanego. Wytworzony materiał hybrydowy wykazywał obniżoną tendencję do absorpcji wody i zwiększoną wytrzymałość na rozciąganie, zginanie oraz udurowienie.

Żywice AESO-ST zastosowano także do otrzymania kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi, takimi jak włókno lniane i konopne [41], celulozowe [42] i keratynowe [43]. Biokompozyty formowane metodą przesycania ciśnieniowego RTM lub próżniowego (VARTM), wykazywały znacznie lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z żywicami bez włókien [44]. Dla przykładu wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości na zginanie układu zawierającego 34% wag. włókien lnianych wynosiły odpowiednio 64 MPa i 4,2

GPa [45]. Materiały takie mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w przemyśle samochodowym, meblarskim i budowlanym.

Nanokompozyty polimerowe to materiały zawierające napełniacz o rozmiarach nanometrycznych, często wykazujące korzystniejsze właściwości barierowe i mechaniczne w porównaniu do kompozytów z cząstkami mikrometrycznymi. Interesujące prace w obszarze nanokompozytów przedstawiono dla układów AESO i MAESO, kopolimeryzowanych ze styrenem w obecności organofilizowanego montmorylonitu (z czwartorzędowymi grupami amoniowymi) [46]. Uzyskane materiały wskazywały na interkalację i częściową eksfoliację glinokrzemianu, co skutkowało 30% wzrostem modułu sprężystości, przy zawartości nanonapełniacza 4%. Oprócz glinokrzemianów warstwowych, jako nanonapełniacze stosowano również wielościenne nanorurki węglowe (MWNT) [47].

Oprócz akrylowanego ESO znany jest także akrylowany epoksydowany olej z jatroyfy, który w połączeniu z nanocelulozą (DNC) poddaną obróbce utleniającej jodanem(VII) sodu, został użyty, jako środek natłuszczający do skór zwierzęcych. Skóra natłuszczona środkiem zawierającym 1,5% wag. DNC wykazywała najwyższe właściwości mechaniczne i stabilność termiczną [48].

Innym interesującym wykorzystaniem epoksydowanych olejów roślinnych jest modyfikacja właściwości klejów na bazie białka sojowego lub mąki sojowej. W tym celu otrzymano prepolimer [49, 50] z ESO i hydrolizowanej enzymatycznie ligniny (EHL) lub pochodną ESO [51], będącą produktem częściowego otwarcia pierścienia ESO kwasem fosforowym. Oba te modyfikatory pełniły rolę wielofunkcyjnego środka sieciującego, o wysokiej reaktywności. Ich dodatek skutkowało utworzeniem mostków sieciujących między grupami epoksydowymi ESO i grupami hydrofilowymi białka sojowego lub mąki sojowej, a w konsekwencji poprawą stabilności termicznej i wytrzymałości na ścinanie na mokro otrzymanego kleju w porównaniu z klejem bazowym.

## 2. POLIOLE I POLIURETANY

Epoksydowane oleje roślinne są coraz szerzej dostępnymi surowcami do syntezy polioli i mogą stanowić zamienniki surowców pochodzenia petrochemicznego w produkcji pianek poliuretanowych. Grupy epoksydowe mogą być otwierane przez wiele różnych odczynników, m.in. wodę w obecności kwasów mrówkowego lub octowego, alkohole, w tym di- i wodorotlenowe, kwasy, np. fosforowy lub mlekowy. Rodzaj odczynnika wpływa na zawartość grup OH oraz charakter chemiczny otrzymanego polioliu, który może być poliestrem lub polieterem z grupami hydroksylowymi. Najczęściej otwarcie pierścienia epoksydowego prowadzi się wrzącym metanolem w obecności kwasu tetrafluoroborowego, jako katalizatora. Poliole pochodzące z epoksydacji, a następ-

nie otwarcia pierścienia epoksydowego zawierają przeważnie drugorzędowe grupy hydroksylowe, które są znacznie mniej reaktywne z izocyjanianami niż pierwszorzędowe grupy hydroksylowe. Dodatkowo liczba grup hydroksylowych w polioliach jest uważana za parametr wpływający na właściwości termiczne i mechaniczne poliuretanów [52]. Oleje roślinne, o wysokim stopniu nienasylenia, poddane hydroformylowaniu a następnie uwodornieniu, prowadzą do otrzymania polioli o wysokiej zawartości grup OH. Powoduje to wzrost gęstości sieciowania łańcuchów poliuretanowych (PU), co może ograniczyć lub uniemożliwić ich stosowanie do pianek elastycznych, stanowiących dwie trzecie wszystkich zastosowań poliuretanów. Z tego względu badania ukierunkowane są na opracowanie warunków i komponentów gwarantujących odpowiednie właściwości uzyskanego polimeru.

Korzystnie, poliiole z olejów roślinnych stosowane do syntezy PU, powinny zawierać średnio ponad 2,5 grup OH w cząsteczce. Poliiole pochodzące z olejów rzepakowego, sojowego, słonecznikowego i kukurydzianego, otrzymane poprzez epoksydację, a następnie otwarcie pierścienia wrzącym metanolem, wykazywały zawartość 3-3,5 grup OH na cząsteczkę, a poliiole z oleju lnianego wykazywały najwyższą funkcjonalność, około 5,2 grup OH na cząsteczkę [7].

Do otrzymania elastycznych PU, polioli powinien zawierać 3 grupy OH i posiadać masę cząsteczkową 3000-6000 g/mol, co odpowiada liczbie hydroksylowej w zakresie 56-28 mg KOH g<sup>-1</sup>. Natomiast do sztywnych PU wymagana jest liczba hydroksylowa >200 mg KOH g<sup>-1</sup>, co charakteryzuje poliiole o wyższej funkcjonalności OH (3-6 gr OH) i niższej masie cząsteczkowej (<1000 g/mol) [53].

Bio-poliiole otrzymane z epoksydowanych olejów sojowego i lnianego oraz kwasów kaprylowego i 3-fenylomasłowego metodą bezrozpuszczalnikową, z zastosowaniem trietyloaminy (TEA), jako zasadowego katalizatora Lewisa, cechowała wąska polidispersyjność (1,1-1,4) i stosunkowo mała masa cząsteczkowa 1600-2400 g/mol. Wykorzystano je do przygotowania elastycznych pianek poliuretanowych o otwartej strukturze komórkowej, które charakteryzowały się nieznacznie mniejszymi wartościami ugięcia przy ścisaniu niż pianka wzorcowa [54].

Otwartokomórkowe pianki poliuretanowe otrzymano także z polioli na bazie epoksydów oleju palmowego: rafinowanego, nierafinowanego i przepracowanego oleju posmażalniczego. Wykazano, że dodatek bio-polioliu z oleju nierafinowanego i przepracowanego oleju posmażalniczego wpłynął korzystnie na wytrzymałość mechaniczną powstałych pianek [55].

W celu poprawy właściwości mechanicznych, wodoodporności i stabilności termicznej PU na bazie epoksydowanych olejów roślinnych, do układu można

wprowadzić nanonapełniacze. Przykładowo folie PU otrzymane z epoksydowanego oleju jatrofa w reakcji z 4,4'-diizocyjanianem difenylometylu, z dodatkiem nanowłókien celulozowych wykazywały istotnie zwiększone właściwości mechaniczne [56].

W innej pracy wykazano, że poliuretan na bazie polioliu z oleju rzepakowego z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu funkcjonalizowanego długołańcuchowymi aminami, cechował się znacznie wyższą stabilnością termiczną i wytrzymałością na rozciąganie, zmniejszeniem pochłaniania wilgoci oraz przepuszczalności pary wodnej, w porównaniu z nienapełnionym PU [57].

Jednym z kierunków rozwoju poliuretanów, mającym na celu zmniejszenie użycia lotnych związków organicznych w syntezie tych polimerów, są wodorozcieńczalne dyspersje poliuretanowe do zastosowań powłokowych.

Ważnym surowcem w takich dyspersjach jest olej rycynowy, z uwagi na obecność grupy hydroksylowej w łańcuchu tłuszczowym. Jednakże mała liczba grup hydroksylowych w tym surowcu powodowała, że aby uzyskać odpowiednie właściwości mechaniczne i termiczne końcowych materiałów, modyfikowano powłoki otrzymane na bazie wodnych dyspersji poliuretanowych poprzez dodatek do dyspersji napełniacza, którym były między innymi mikrowłókna modyfikowanej celulozy [58] i alginian sodu [59].

Ostatnio do wytworzenia wodnych dyspersji poliuretanowych wykorzystano olej rycynowy oraz poliiole otrzymane w oparciu o ESO, z przeznaczeniem głównie do powlekania powierzchni materiałów łatwopalnych, takich jak drewno, skóra i tkaniny, w celu zwiększenia ich ogniochronności. Za ogniochronność odpowiadało wbudowanie w strukturę poliuretanu estru dimetylowego kwasu [bis-N,N-(2-hydroksyetylo)-amino]-metylofosfonowego [60].

### 3. CYKLICZNE WĘGLANY I POLIHYDROKSYRETANY

Zastąpienie polioliu na bazie ropy naftowej polioliolami opartymi na naturalnych olejach było pierwszą drogą do opracowania PU na surowcach biodegradowalnych. Druga strategia obejmuje syntezę PU, bez konieczności stosowania szkodliwego izocyjanianu, tj. poprzez nukleofilową poliaddycję poliamin do cyklicznych węglanów. W pracy [61] przedstawiono opis otrzymywania cyklicznych węglanów na bazie epoksydowanego oleju sojowego i ditlenku węgla, które znaleźć mogą zastosowanie do wytwarzania bezizocyjanianowych poliuretanów tj. polihydroksyuretanów (PHU).

Bezizocyjanianowe poliuretany wykazują wyższą stabilność termiczną i odporność chemiczną oraz wodoodporność niż tradycyjne PU [62, 63]. Cykliczne węglany otrzymane na bazie epoksydowanego oleju sojowego poddano reakcji

z aminą będącą pochodną terpentyny. Powstające wiązania karbaminianowe okazały się dynamicznymi wiązaniami kowalencyjnymi, które mogą być odwracalnie zrywane i ponownie tworzone w odpowiedzi na bodźce [64]. Daje to możliwość samonaprawy a także recyklingu i ponownego przetwarzania otrzymanych materiałów polimerowych PHU.

Termoutwardzalne nanokompozyty PHU, otrzymane na bazie cyklicznych węglanów z epoksydowanego oleju sojowego, okazały się także obiecującą alternatywą dla konwencjonalnych klejów poliuretanowych. Dodatek funkcjonalizowanego napełniacza krzemionkowego lub tlenku cynku w połączeniu z cyklicznymi grupami węglanowymi pozwolił na znaczną poprawę adhezji klejów do podłoża aluminiowego i stali [65].

Epoksydowany olej lniany i cyklowęglanowany olej lniany (CLO) okazały się skutecznymi reaktywnymi rozcieńczalnikami do stosowania w kompozycjach, powłokach i klejach na bazie żywic epoksydowych [66]. W przeciwieństwie do epoksydowanego oleju sojowego najczęściej badanego reaktywnego biorozcieńczalnika, ELO i CLO nie wykazywały negatywnego wpływu na właściwości mechaniczne uzyskanych materiałów termoutwardzalnych. Ich dodatek skutkował poprawą wytrzymałości na rozciąganie, odporności na pękanie i adhezji do aluminium.

#### **4. EPOKSYDOWANE OLEJE ROŚLINNE W MODYFIKACJI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH/TERMOPLASTÓW**

Epoksydowane oleje (EO) mogą być stosowane również jako plastyfikatory lub kompatybilizatory tworzyw polimerowych. Poli(kwas mlekowy) jest materiałem dość kruchym i zastosowanie plastyfikatorów na bazie surowców naturalnych stwarza możliwość szerszego wykorzystania PLA do produkcji opakowań do żywności [67]. Plastyfikacja PLA epoksydowanym olejem zachodzi poprzez wiązania wodorowe powstające pomiędzy grupą karboksylową z PLA a epoksydową EO. Wprowadzenie 20% wag. ESO do PLA skutkowało obniżeniem temperatury zeszklenia, wzrostem wydłużenia do zerwania z 4% do 112% i wzrostem udarności w stosunku do wyjściowego PLA.

W literaturze dostępne są doniesienia dotyczące układów na bazie PLA plastyfikowanego ESO, które zawierały dodatek funkcjonalizowanych MWCNT. Materiały takie wykazywały efekt pamięci kształtu. Najkorzystniejsze właściwości mechaniczne, termiczne i barierowe zanotowano dla nanokompozytu PLA zawierającego 20% wag. ESO i 3% wag. MWCNT [68].

Z kolei stosując modyfikację PLA epoksydowanym olejem z nasion Chia, cechującym się wysoką zawartością grup epoksydowych, uzyskano wzrost wydłużenia przy zerwaniu o 700% [69].

Przedstawiono także metodę otrzymania kompozytu na bazie PLA i skrobi szczepionej bezwodnikiem maleinowym z udziałem ESO jako reaktywnego plastyfikatora. Uzyskano materiał o większym wydłużeniu przy zerwaniu i udarności w porównaniu z układami bez ESO [70].

W innym przykładzie zastosowano ESO do modyfikacji skrobi termoplastycznej. Potwierdzono reakcję między pierścieniem epoksydowym a grupami hydroksylowymi skrobi. Uzyskano materiał o zwiększonej hydrofobowości i znacznie wyższym module Younga oraz wytrzymałości na rozciąganie (przy zawartości 3% wag. ESO wytrzymałość na rozciąganie wzrosła o 300%). Przetwórstwo takiego materiału okazało się jednakże utrudnione [71].

## 5. EO W POWŁKOACH SIECIOWANYCH UV

Interesujący jest przykład zastosowania epoksydowanego oleju rycynowego i sojowego do otrzymania hybrydowych powłok, sieciowanych za pomocą promieniowania UV. Składnikiem nieorganicznym w badanym materiale powłokowym był 3-glicydoksypropylotrimetoksylosilan. Otrzymane powłoki wykazywały właściwości hydrofobowe i samoczyszczące oraz doskonałą twardość i odporność na kwasy [72].

W innej pracy epoksydowany olej sojowy został użyty do otrzymania oligomerów poliestrowych w reakcji z kwasami monokarboksyłowymi – abietynowym, benzoesowym i kwasem itakonowym, jako bazowych składników żeli do paznokci utwardzanych UV [73].

## UWAGI KOŃCOWE

Z uwagi na rosnącą, globalną troskę o środowisko naturalne, intensywnie poszukuje się możliwości całkowitego lub częściowego zastąpienia surowców kopalnych, a tym samym wprowadzenie w skali przemysłowej materiałów opartych o surowce odnawialne. Skład chemiczny i oligomeryczny charakter olejów roślinnych daje możliwość ich epoksydacji i sprzyja opracowaniu nowych materiałów polimerowych o różnym charakterze chemicznym i zróżnicowanych właściwościach. Epoksydowane oleje są bazowymi chemikaliami do polieterów, poliestrów, poliuretanów i polihydroksyuretanów, ale także stanowią reaktywne modyfikatory polimerów naturalnych i syntetycznych. Polimery na bazie epoksydowanych olejów roślinnych w połączeniu z napelniającymi, które coraz częściej są włóknami naturalnymi, pozwalają na otrzymanie biokompozytów i tworzą zarówno usieciowane materiały termoplastyczne, jak i liniowe termoplasty. Ostateczna konkurencyjność takich materiałów wynika nie tylko z wykorzystania surowców odnawialnych, ale wie-

lokrotnie porównywalnych właściwości do produktów z polimerów petrochemicznych lub korzystniejszych od nich, które spełniają wymagania różnych gałęzi przemysłu. Niektóre mają właściwości funkcjonalne, w tym pamięć kształtu i zdolność samonaprawy, inne, jak kleje, charakteryzują się lepszą adhezją do podłoża.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Lewandowski, M. Musik, K. Malarczyk-Matusiak, Ł. Sałaciński, E. Milchert, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2019, **16**, 1.
- [2] S.M. Danov, O.A. Kazantsev, A.L. Esipovich, A.S. Belousov, A.E. Rogozhin, E.A. Kanakov, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 3659.
- [3] Ł. Sałaciński, G. Lewandowski, E. Milchert, *Przem. Chem.*, 2017, **96(11)**, 2291.
- [4] Ł. Sałaciński, E. Milchert, *Przem. Chem.*, 2017, **96(5)**, 1156.
- [5] L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail, *OCL*, 2016, **23(5)**, D508.
- [6] A. Zlatanić, Z.S. Petrović, K. Dusek, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 1048.
- [7] A. Zlatanić, C. Lava, W. Zhang, Z. S. Petrović, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, **42**, 809.
- [8] Y. Lu, R. C. Larock, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 3108.
- [9] Y. Lu, R. C. Larock, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 3332.
- [10] Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin, S. Rondot, *Carbohydr. Polym.*, 2005, **61**, 174.
- [11] O. Turunc, M.A.R. Meier, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2013, **115**, 41.
- [12] A. Gandini, T.M. Lacerda, A.J.F. Carvalho, E. Trovatti, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1637.
- [13] J. Müssig (ed), *Industrial applications of natural fibres. Structure, properties and technical applications*, Wiley, UK Chichester, 2010.
- [14] M. Shibata, *Biocomposites composed of bio-based epoxy resins, bio-based polyphenols and lignocellulosic fibers*, w V.K. Thakur, M.R. Kessler (edytorzy), *Green Biorenewable Biocomposites*, CRC Press, Oakville, 2015, s.111.
- [15] Y. Xia, R. C. Larock, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1893.
- [16] N. Boquillon, C. Fringant, *Polymer*, 2000, **41**, 8603.
- [17] M. D. Samper, V. Fombuena, T. Boronat, D. García-Sanoguera R. Balart, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2012, **89**, 1521.
- [18] C. Di Mauro, A. Genua, A. Mija, *Mater. Adv.*, 2020, **1**, 1788.
- [19] C. Di Mauro, S. Malburet, A. Genua, A. Graillot, A. Mija, *Biomacromolecules*, 2020, **21**, 3923.
- [20] C. Di Mauro, T.-N. Tran, A. Graillot, A. Mija, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 7690.
- [21] C. Di Mauro, A. Genua, M. Rymarczyk, C. Dobbels, S. Malburet, A. Graillot, A. Mija, *Compos. Sci. Technol.*, 2021, **205**, 108678.
- [22] M. Fejös, J. Karger-Kocsis, S. Grishchuk, *J. Reinforc. Plast. Compos.*, 2013, **32**, 1879.
- [23] D. Bertomeu, D. García-Sanoguera, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, *Polym. Compos.*, 2012, **33**, 683.
- [24] R. Dinu, A. Mija, *Cell. Chem. Technol.*, 2020, **54 (9-10)**, 925.
- [25] Z. Liu, S.Z. Erhan, D.E. Akin, F.E. Barton, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, **54**, 2134.
- [26] Z.S. Liu, S.Z. Erhan, J. Xu, P.D. Calvert, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 2100.
- [27] Z. Liu, S.Z. Erhan, P.D. Calvert, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2004, **81**, 605.
- [28] P. Tran, D. Graiver, R. Narayan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**, 69.
- [29] M. Shibata, N. Teramoto, K. Makino, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, 273.
- [30] G. Wuzella, A.R. Mahendran, A. Kandelbauer, *J. Renew. Mater.*, 2020, **8(5)**, 499.
- [31] N. Supanchaiyamat, A.J. Hunt, P.S. Shuttleworth, C. Ding, J.H. Clark, A.S. Matharu, *RSC Adv.*, 2014, **4(44)**, 23304.

- [32] V. Khandelwal, S. K. Sahoo, A. Kumar, S. K. Sethi, G. Manik, *Compos. Part B–Eng.*, 2019, **172**, 76.
- [33] B. Lei, Y. Liang, Y. Feng, H. He, Z. Yang, *Materials*, 2018, **11(9)**, 1731/1.
- [34] N. Hosoda, T. Tsujimoto, H. Uyama, *Polym. J.*, 2014, **46(5)**, 301.
- [35] J. La Scala, R. P. Wool, *Polymer* 2005, **46**, 61–69.
- [36] S.N. Khot, J.J. Lascala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82(3)**, 703.
- [37] J. Lu, S. Khot, R. P. Wool, *Polymer*, 2005, **46**, 71.
- [38] A. Campanella, J. J. La Scala and R. P. Wool, *Polym. Eng. Sci.*, 2009, **49**, 2384.
- [39] M. Fernandes A. P. Souto M. Gama F. Dourado, *Nanomaterials*, 2019, **9(12)**, 1710.
- [40] S.K. Ramamoorthy, Q. Di, K. Adekunle, M. Skrifvars, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 2012, **31(18)**, 1191.
- [41] G.I. Williams, R.P. Wool, *Appl. Compos. Mater.*, 2007, **7**, 421.
- [42] M.A. Dweib, B. Hu, H. W. Shenton III, R. P. Wool, *Compos. Struct.*, 2006, **74**, 379.
- [43] C.K. Hong, R.P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **95**, 1524.
- [44] M.A. Dweib, B. Hu, A. O'Donnell, H. W. Shenton, R.P. Wool, *Compos. Struct.*, 2004, **63**, 147.
- [45] A. O'Donnell, M.A. Dweib, R.P. Wool, *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**, 1135.
- [46] J. Lu, C.K. Hong, R.P. Wool, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2004, **42**, 1441.
- [47] W. Thielemans, I. M. McAninch, V. Barron, W.J. Blau, R.P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**, 1325.
- [48] J. Ma, T. Wang, S. Yu, Y. Zhang, L. Bin, *Cellulose*, 2021, **28(1)**, 331.
- [49] S. Chen, Y. Chen, Z. Wang, H. Chen, D. Fan, *RSC Adv.*, 2021, **11(19)**, 11724.
- [50] C. Xia, L. Wang, Y. Dong, S. Zhang, S.Q. Shi, L. Cai and J. Li, *RSC Adv.*, 2015, **5(11)**, 82765.
- [51] S. Zhao, Z. Wang, H. Kang, J. Li, S. Zhang, C. Han, A. Huang, *Ind. Crop. Prod.*, 2018, **122**, 366.
- [52] L. Poussard, J. Lazko, J. Mariage, J.-M. Raquez, P. Dubois, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **97**, 175.
- [53] B. Nohra, L. Candy, J.-F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul and Z. Mouloungui, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3771.
- [54] A. Cifarelli, L. Boggioni, A. Vignali, I. Tritto, F. Bertini, S. Losio, *Polymers*, 2021, **13(4)**, 612.
- [55] K. Polaczek, M. Kuranska, M. Auguscik-Krolikowska, A. Prociak, J. Ryszkowska, *J. Clean. Prod.*, 2021, **290**, 125875.
- [56] S.O. A. Saiful, T.G. Chuah, M.T. Paridah, M.M. Aung, M.A. Ridzuan, C.H. Lee, S. Sariah, S.H. Lee, A.H. Juliana, *Mater. Res. Express*, 2021, **8(1)**, 015003.
- [57] M. Majdoub, Y. Essamlali, O. Amadine, I. Ganetri, M. Zahouily, *New J. Chem.*, 2019, **43(39)**, 15659.
- [58] Y. Lu, P. Zhang, M. Fan, P. Jiang, Y. Bao, X. Gao, J. Xia, *Polymer*, 2019, **182**, 121832.
- [59] X. Wang, Y. Zhang, H. Liang, X. Zhou, C. Fang, C. Zhang, Y. Luo, *Carbohydr. Polym.*, 2019, **208**, 391.
- [60] C. Wang, J. Zhang, J. Huang, H. Wang, M. He, L. Ding, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2021, **123**, 2000248.
- [61] X. Liu, X. Yang, S. Wang, S. Wang, Z. Wang, S. Liu, X. Xu, H. Liu, Z. Song, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2021, **9(11)**, 4175.
- [62] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, R. Brkljaca, B. Adhikari, *Carbohydr. Polym.*, 2020, **246**, No. 116656.
- [63] C. Wulf, M. Reckers, A. Perechodjuk, T. Werner, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 1651.
- [64] D.J. Fortman, J.P. Brutman, C.J. Cramer, M.A. Hillmyer, W.R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14019.
- [65] S. Panchireddy, B. Grignard, J.M. Thomassin, C. Jerome, C. Detrembleur, *Polym. Chem.*, 2018, **9(19)**, 2650.



- 
- [66] N.G. Rad, Z. Karami, M.J. Zohuriaan-Mehr, A. Salimi, K. Kabiri, *Polym. Advan. Technol.*, 2019, **30(9)**, 2361.
- [67] F. Ali, Y. W. Chang, S. C. Kang, J. Y. Yoon, *Polym. Bull.*, 2009, **62**, 91.
- [68] S. Raghunath, S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty, S.K. Nayak, *J. Polym. Res.*, 2018, **25(5)**, 1.
- [69] I. Dominguez-Candela, J. M. Ferri, S. C. Cardona, J. Lora, V. Fombuena, *Polymers*, 2021, **13(8)**, 1283.)
- [70] Z. Xiong, Y. Yang, J. Feng, X. Zhang, C. Zhang, Z. Tang, J. Zhu, *Carbohydr. Polym.*, 2013, **92**, 810.
- [71] R. Belhassen, F. Vilaseca, P. Mutjé, S. Boufi, *Ind. Crops Prod.*, 2014, **53**, 261.
- [72] B. Liang, J. Chen, X. Guo, Z. Yang, T. Yuan, *Ind. Crops Prod.*, 2021, **163**, 113331.
- [73] F. Zareanshahraki, V. Mannari, *Prog. Org. Coat.*, 2021, **153**, 106168.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 czerwca 2021 r.

