

7. STRESZCZENIE

W związku z postępującą degradacją środowiska naturalnego oraz wyczerpywaniem się dostępnych zasobów paliw kopalnych, podejmowane są wielokierunkowe inicjatywy badawcze, zwrócone na opracowanie nowych, skutecznych metod wykorzystania oraz przetwarzania surowców odnawialnych, w tym biomasy lignocelulozowej, w celu otrzymywania bezpiecznych dla środowiska materiałów o sprecyzowanych właściwościach użytkowych.

W nurt powyższych rozważań idealnie wpasowuje się lignina, jeden z głównych składników biomasy lignocelulozowej, obok celulozy i hemicelulozy. Na szczególną uwagę zasługuje budowa chemiczna tego biopolimeru, oparta na związkach aromatycznych oraz obecność w strukturze różnych grupy funkcyjnych. Lignina stanowi także wielkotonażowy odpad przemysłu celulozowo-papierniczego, co decyduje o jej szerokiej dostępności oraz niskiej cenie.

Powyższe cechy decydują o tym, iż lignina wykazuje ogromny potencjał w syntezie materiałów polimerowych, uzasadniając tym samym podjęcie przeze mnie tej tematyki badawczej w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Celem rozprawy, na którą składa się cykl ośmiu publikacji o spójnej tematyce badawczej, była chemiczna modyfikacja struktury ligniny oraz zastosowanie otrzymanej pochodnej w syntezie polimerowych mikrosfer oraz biokompozytów, wnikliwa analiza właściwości otrzymanych materiałów oraz ocena ich możliwości aplikacyjnych.

W pierwszym etapie badań, lignina poddana została modyfikacji z użyciem chlorku metakryloilu w celu zwiększenia jej reaktywności chemicznej, skutkującej wprowadzeniem do struktury wiązań nienasyconych, co umożliwiło jej wbudowanie się do sieci polimerowej. Następnie, zastosowano otrzymaną pochodną w syntezie hybrydowych mikrosfer, opartych na DVB i TEVS. Otrzymane materiały charakteryzowały się rozwiniętą strukturą porowatą ($S_{BET}=434-522 \text{ m}^2/\text{g}$). Pomimo, iż wzrost udziału ligniny powodował nieznaczny spadek wartości powierzchni właściwej, to dodatek biopolimeru wiązał się z wprowadzeniem do struktury mikrosfer nowych grup funkcyjnych, co odgrywa istotną rolę z uwagi na możliwość ich zastosowania w procesach sorpcyjnych. Dodatkowo, wprowadzenie ligniny powoduje otrzymanie materiałów bardziej proekologicznych w porównaniu do ich w pełni syntetycznych odpowiedników.

Zbadano wpływ jednorodności materiału ligninowego na proces modyfikacji oraz syntezy mikrosfer. Wykorzystano w tym celu niskocząsteczkową frakcję ligniny, otrzymaną na drodze frakcjonowania za pomocą ultrafiltracji membranowej (KTH, Sztokholm, Szwecja). Dokonano charakterystyki otrzymanej frakcji oraz ligniny handlowej (referencyjnej) pod względem rozkładu mas cząsteczkowych (GPC/SEC) oraz udziału odpowiednich grup funkcyjnych (^{31}P NMR). Następnie przeprowadzono serie syntez mikrosfer opartych na St i/lub DVB na drodze polimeryzacji suspensyjno-emulsyjnej, stosując ligninę niemodyfikowaną oraz metakrylową pochodną. Scharakteryzowano właściwości otrzymanych materiałów ze szczególnym uwzględnieniem ich struktury porowatej. Zastosowanie wyselekcjonowanej frakcji o zdefiniowanych właściwościach zapewniło większą powtarzalność wyników oraz umożliwiło dokładniejszą ocenę wpływu dodatku ligniny na właściwości mikrosfer.

Spektrum aplikacyjne niskocząsteczkowej frakcji ligniny poszerzono również o syntezę biopolimerowych kompozytów opartych na St lub MMA na drodze polimeryzacji w masie. Zbadano ich odporność na działanie promieniowania UV oraz wilgoci podczas przyspieszonych laboratoryjnych testów starzeniowych. Wykazano wyższą odporność, pod względem właściwości termicznych (DSC, TG/DTG) oraz mechanicznych (twardość), biokompozytów opartych na St. Ligninę zastosowano również do syntezy biokompozytów na drodze fotopolimeryzacji, oceniając wpływ wzrastającego udziału biopolimeru na właściwości otrzymanych materiałów.

Celem oceny zdolności sorpcyjnych biopolimerowych mikrosfer zastosowano technikę SPE. W charakterze związków testowych użyte zostały związki fenolowe, zawierające fluor. Przeprowadzone badania potwierdziły wysoki potencjał mikrosfer z ligniną w procesach sorpcyjnych.

Ze względu na bardziej rozwiniętą strukturę porowatą i korzystniejsze właściwości sorpcyjne mikrosfer hybrydowych, przeprowadzono syntezę tego typu materiałów, z zastosowaniem jednolitej frakcji ligniny, która otrzymana została na drodze frakcjonowania rozpuszczalnikowego (KTH, Sztokholm, Szwecja). Zastosowano w tym celu polimeryzację suspensyjną, celem otrzymania produktu o większej średnicy ziarna z uwagi na dalsze badania sorpcyjne. Dokonano szczegółowej analizy właściwości fizykochemicznych oraz elektrokinetycznych mikrosfer z zastosowaniem nowoczesnych technik badawczych. Potwierdzono właściwości użytkowe otrzymanych materiałów w kierunku sorpcji barwników.

Z uwagi na obiecujące wyniki, jakie zostały uzyskane, w dalszym etapie pracy poddano wnikliwej analizie wpływ frakcjonowania rozpuszczalnikowego oraz pochodzenia ligniny na jej modyfikację oraz właściwości mikrosfer. Zaobserwowano poprawę właściwości w przypadku materiałów, do syntezy których zastosowano frakcje ligniny o wyższej masie cząsteczkowej oraz wyższej zawartości grup hydroksylowych sugerując, iż w przypadku tych frakcji proces modyfikacji mógł skutkować bardziej jednorodnym rozkładem grup metakrylowych, co prawdopodobnie warunkowało poprawę właściwości finalnie otrzymanych mikrosfer.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego wykazano ogromny potencjał ligniny w zastosowaniach przemysłowych do pozyskiwania fenolu, DMSO, BTX, waniliny, jak również jako prekursora do otrzymywania włókna węglowego oraz do syntezy szerokiej gamy materiałów polimerowych.

Podsumowując, wyniki badań, przedstawione w niniejszej dysertacji potwierdzają ogromny potencjał ligniny w syntezie materiałów polimerowych. Zastosowanie ligniny do produkcji materiałów funkcjonalnych, a równocześnie bardziej bezpiecznych dla środowiska w porównaniu do ich całkowicie syntetycznych odpowiedników, idealnie wpisuje się w myśli koncepcji zrównoważonego rozwoju oraz stanowi innowacyjny wkład w rozwój nauk chemicznych.

Marta Goliszek