

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

LUKAS JASIŪNAS

ATLIEKINĖS BIOMASĖS TERMOCHEMINIS
SUSKYSTINIMAS IR AUKŠTESNĖS VERTĖS
BIOPRODUKTŲ SINTEZĖ

Daktaro disertacijos santrauka
Technologiniai mokslai, chemijos inžinerija (T 005)

2020, Kaunas

Disertacija rengta 2016–2020 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Organinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Linas MIKNIUS (Kauno technologijos universitetas, technologiniai mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo:

lietuvių kalbą - Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla „Technologija“);
anglų kalbą - Brigita Brasienė (Leidykla „Technologija“).

Chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. Dr. Raimundas ŠIAUČIŪNAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005) – **pirmininkas**;

Prof. Dr. T. Richard HULL (Centrinio Lankašyro universitetas, Jungtinė Karalystė, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. Dr. Vytautas MICKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

Dr. Birutė SAPIJANSKAITĖ-BANEVIČ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005);

Dr. Nerijus STRIŪGAS (Lietuvos Energetikos Institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija, T 006).

Disertacija bus ginama viešame chemijos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2021 m. sausio 25 d. 10 val. Disertacija bus ginama nuotoliniu būdu.

Tel. (370) 37 30 00 42; faks. (370) 37 32 41 44; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2020 m. gruodžio 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Poliuretanas (PU) – labai universalių polimerų, kurie iki šiol yra didžiąja dalimi gaminami iš naftos žaliavų, grupė. Poliuretano produktai gali būti klasifikuojami į elastomerus, adhezyvus, dangas ir putas. Pastarieji sudaro daugiau kaip 75 % viso pasaulyje sunaudojamo poliuretano kiekio. Galutinis PU putų panaudojimas taip pat platus – nuo šilumos ir garso izoliacijos, baldų ir automobilių salonų sėdynių iki įprasto vartojimo prekių, tokių kaip avalynė. Kaip Otto Bayer ir kolegų buvo parodyta 1937-aisiais, PU susidaro vykstant reakcijoms tarp poliolių (t. y. kelias hidroksigrupes turinčių junginių) ir polifunkcinių izocianatų. Įprastai naudojami polieterio arba poliesterio polioliai. Tačiau mokslininkai jau parodė, kad įmanoma sumažinti pernelyg didelį iš naftos gaminamų polihidroksilių alkoholių suvartojimą pasaulyje, juos pakeičiant biopolioliais. Iš visų termocheminės konversijos metodų, gaminant biopoliolius iš biomasės, suskystinimas – daugiausiai žadantis. Solvoterminis suskystinimas (STS) yra sudėtingas procesas, medijuojamas organiniais tirpikliais, kai jie išlieka galutiniame produkte. Jis apima daugybę vienu metų vykstančių ir tarpusavyje konkuruojančių solvolizės reakcijų, kurios švelniomis arba vidutinėmis sąlygomis (t. y. atmosferos slėgyje, 80–200 °C) su homogeniniu katalizatoriumi (t. y. naudojant rūgštį arba šarmą) skaido cheminius ryšius biomasėje.

Priklausomai nuo pradinės žaliavos, biopolioliuose, gaminamuose STS technologija, gausu aromatinių ir alifatinių junginių, turinčių hidroksigrupių, paprastai pasižyminčių dideliu reaktyvumu ir tinkamų pakeisti naftos chemikalus gaminant PU produktus. Daugybė ankstesnių tyrimų parodė pažangą skystinant įvairias lignoceliuliozės atliekas. Šiame darbe buvo tiriamas trijų Lietuvoje gausių pramoninių biomasės šaltinių produktų skystinimas:

- suardytas nuotekų dumblas (SND) – problemiška biomasės atlieka, kurią sunku utilizuoti, kuri yra nuosekliai generuojama nepriklausomai nuo metų laiko ir didele sparta tankiai apgyvendintose vietovėse;
- kanapių (*Cannabis sativa*) stiebų šerdys (KSŠ) – vis labiau plintanti kelių pramonės šakų, naudojančių kanapes pluoštui, sėkloms ar aukštos vertės ekstraktams (pvz., kanabidioliui) gaminti, likutis;
- cukrinių runkelių (*Beta vulgaris*) išspaudos (CRI) – šalutinis cukraus gamybos produktas.

Idealiu atveju tokių atliekų, likučių ir šalutinių produktų panaudojimas galėtų technologiškai pažangias pramonės šakas (pvz., biodyzelino, vandenvals pramonės) priartinti prie efektyviu išteklių naudojimu pasižyminčios biorafinavimo koncepcijos ir pramonės simbiozės (t. y. žiedinės ekonomikos) principų.

Neapaisant didelių biomasės atliekų suskystinimo perspektyvų, daugumoje ankstesnių tyrimų naftos polihidroksiliai alkoholiai buvo naudoti kaip tirpikliai. Neapdorotas, žaliavinis glicerolis (ŽG) yra šalutinis biodyzelino

gamybos produktas, kurio išsiskiria 1 kg kiekvieniems 10 kg pagaminamo biodyzelino. Šiuo metu ŽG utilizavimas ir ekonomiškasis panaudojimas tapo finansine ir aplinkosaugine atsakomybe biodyzelino pramonei, todėl efektyvus ŽG panaudojimas komerciniu mastu neabejotinai galėtų teikti dvigubą naudą tiek biodyzelino, tiek biopoliuretano gamintojams. ŽG sudėtyje esančių priemaišų kiekis priklauso nuo perdirbimo įmonėje taikomos gamybos technologijos, naudojamų žaliavų ir proceso parametrų, tačiau kiti tyrėjai įrodė, kad kai kurie šalutiniai junginiai turi teigiamą poveikį ŽG naudojant tiesiogiai kaip suskystinimo tirpiklį atliekinės biomasės STS procese. Be tirpiklio, ŽG-medijuojamo STS efektyvumui daug įtakos turi ir daugybė apdorojimo parametrų, tokių kaip reakcijos temperatūra ir trukmė, katalizatoriaus rūšis ir naudojamas kiekis, taip pat biomasės ir tirpiklio santykis.

Vien tai, kad STS gali būti sėkmingai pritaikytas tokiam plačiam atliekinių žaliavų spektrui, rodo konversijos metu vykstančių reakcijų universalumą skystinant biomasę. Tačiau dviejų pakopų STS proceso pritaikomumas nebuvo tirtas atsižvelgiant į žaliavos miltelių dalelių dydžio ir žaliavos drėgmės kiekio pokyčius. Šiame darbe ŽG medijuojamam STS metodui tirti buvo naudojami trys skirtingo išankstinio apdorojimo laipsnio (t. y. po mechaninio ir biologinio skaidymo, vien po mechaninio apdorojimo ir po ekstrakcijos) ir trijų skirtingų kilmų (t. y. nuotekų, kanapių ir cukrinių runkelių) pramoniniai šalutiniai produktai.

Biopolioliai, pagaminti ŽG medijuojama STS technologija, buvo sėkmingai panaudoti sintetinant didelės atsinaujinančios frakcijos standžias PU putas ir adhezyvus, naudojant komercinius izocianatus ir polimerizacijos priedus.

Darbo tikslas: ištirti trijų gausių atliekinės biomasės žaliavų solvoterminės konversijos žaliaviniu gliceroliu potencialą išgauti aukštos kokybės biopoliolius. Įvertinti gautų produktų tinkamumą tolimesnei standžių poliuretano putų ir adhezyvų sintezei bei nustatyti jų sudėtį ir savybes.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti technologijos efektyvumą skystinant cukrinių runkelių išspaudas, kanapių stiebų šerdis ir suardytą nuotekų dumblą;
2. Įvertinti pagamintų biopoliolių tinkamumą standžių poliuretano putų sintezei;
3. Nustatyti susintetintų putų mechanines, termines, stabilumo ir toksiškumo charakteristikas, įvertinti pakartotinio panaudojimo potencialą;
4. Įvertinti pagamintų biopoliolių tinkamumą biopoliuretano adhezyvų sintezei;
5. Nustatyti susintetintų adhezyvų mechanines, termines, stabilumo ir toksiškumo charakteristikas, įvertinti pakartotinio panaudojimo potencialą.

Disertacijos ginamieji teiginiai:

1. Solvoterminis suskystinimas žaliaviniu gliceroliu yra efektyvus termocheminės konversijos metodas pramoniniams biomasės šalutiniams produktams ir atliekoms suskaidyti, išgaunant aukštos kokybės biopoliolius, tinkamus poliuretano produktų sintezei;

2. Susintetintos standžios poliuretano putos ir adhezyvai yra artimų savybių komerciniams naftinės kilmės analogams ir pasižymi perspektyva pakeisti mažiau tvarius produktus.

Mokslinio darbo naujumas:

1. Atliktame moksliniame darbe parodomas dviejų naujų atliekinės biomasės rūšių (kanapių stiebų šerdžių ir suardyto nuotekų dumblo) potencialas biopoliolių gamyboje ir ištiriama žaliavos dalelių dydžio ir sausųjų medžiagų kiekio įtaka vykdant solvoterminę biomasės konversiją žaliaviniu gliceroliu, gamybą vykdant esant švelnioms sąlygoms;

2. Biopoliolių, turinčių kanapių stiebų šerdžių ir suardyto nuotekų dumblo darinius, naudojimas poliuretano putų ir adhezyvų sintezėje yra beprecedentis. Buvo tirtas ir nustatytas teigiamas biomasės biopoliolių ir vien žaliavinio glicerolio biopoliolio maišymo metodo poveikis. Pirmą kartą buvo įvertintas taip susintetintų putų ir adhezyvų prastai ventiliuojamo degimo metu išsiskiriančių medžiagų toksiškumas, leidžiantis reikšmingai palyginti produktus su naftinės kilmės analogais;

3. Nustatytas biopoliolių pagrindu susintetintų standžių poliuretano putų ir adhezyvų ekotoksiškumas, atliktas išsamus naujų produktų palyginimas su naftinės kilmės analogais;

4. Standžių poliuretano putų ir adhezyvų, pagamintų biopoliolių pagrindu, glicerolizė žaliaviniu gliceroliu buvo tirta pirmą kartą, o gauti suskystinimo laipsniai – aukšti, daugiau nei 92 %.

Praktinė vertė

Po į pramonę orientuotos optimizacijos solvoterminio suskystinimo žaliaviniu gliceroliu technologija turi didelį potencialą kaip perspektyvus termocheminės konversijos metodas aukštos kokybės biopolioliams gaminti, naudojant mažos vertės ir kainos atliekinę biomasę su minimaliu išankstiniu žaliavos apdorojimu. Taip pat biopoliolių pagrindu susintetinti poliuretano produktai gali būti efektyviai perdirbami glicerolizės žaliaviniu gliceroliu metodika į poliolius, tinkamus pakartotinei standžių poliuretano putų ir adhezyvų sintezei.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos rezultatai buvo publikuoti 3 mokslinėse publikacijose (straipsniuose), įtrauktose į Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazę, šiuose žurnaluose:

- „Waste and Biomass Valorization“;
 - „Journal of Polymers and the Environment“;
 - „International Journal of Adhesion and Adhesives“.
- Rezultatai buvo pristatyti 4 tarptautinėse konferencijose:
- 10-asis Pasaulio chemijos inžinerijos kongresas (WCCE10, 2017, Ispanija);
 - 11-asis Europos biochemijos inžinerijos mokslų asociacijos simpoziumas (ESBES 2018, 2018, Portugalija);
 - 12-asis Europos chemijos inžinerijos kongresas (ECCE12, 2019, Italija);
 - 28-oji Europos biomasės konferencija ir paroda (EUBCE 2020, 2020, Prancūzija).

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, rezultatai ir diskusija, išvados, literatūros ir publikacijų disertacijos tema sąrašai. Literatūros sąrašas yra 242 unikalūs bibliografiniai šaltiniai. Pagrindiniai rezultatai aptarti 172 puslapiuose ir iliustruoti 27 lentelėse bei 71 paveiksle.

Autoriaus ir bendraautorių mokslinis indėlis

Autorius atliko visą šiame tyrime pateiktą eksperimentinį darbą. Vadovas dr. Linas Miknius patarė eksperimentų eigos ir rankraščių ruošimo klausimais. Dr. Raminta Skvorčinskienė padėjo atliekant biomasės žaliavų ir pagamintų biopoliolių termogravimetrinę analizę. Prof. dr. Richardas Hullis suteikė žinių ir įžvalgų apie medžiagų degumą ir gaisro metu išsiskiriančių dujų toksiškumą. Gabrielle Peck ir dr. Seanas T. McKenna padėjo tiriant pagamintų putų ir adhezivų toksiškumą simuliuojant gaisro sąlygas. Dr. Danguolė Bridžiuvienė konsultavo ir padėjo atlikti kompozitų biologinio ardymo tyrimus.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

Darbe naudotos medžiagos

Visos tyrimuose naudotos biomasės žaliavos buvo gautos iš gerai žinomų technologškai pažangių pramonės objektų:

- žaliavinis glicerolis (ŽG) buvo gautas iš vietinio rapsų sėklų aliejaus biodyzelino gamintojo UAB „Mestilla“, jo mėginių vidutinė sertifikuota

sudėtis buvo: glicerolis: 82,5 %, vanduo: 12,6 %, organinės medžiagos be glicerolio (angl. *Matter Organic Non Glycerol*, MONG): 2,55 %, pelenai: 2,36 %, metanolis: 0,02 %. O nesusidėjęs žaliavinis glicerolis buvo gautas iš kito analogiško biodyzelino gamintojo UAB „Rapsoila“. Jį sudarė: 79,1 % glicerolio, 9,5 % pelenų 7,4 % vandens ir 4 % MONG. Šie šalutiniai produktai buvo naudojami kaip tirpikliai be papildomo apdorojimo.

- Suardytas nuotekų dumblas (SND) buvo surinktas vietiniuose nuotekų valymo įrenginiuose Kaune, iš UAB „Kauno vandenys“ įrengimų. Laboratorijoje dumblas buvo džiovinamas 105 °C temperatūroje mažiausiai 24 val., tuomet susmulkinamas elektriniu malūnu-smulkintuvu ir patalpintas sandariose talpose, kambario temperatūroje ir tamsoje.
- „Endoca ApS“ laukuose džiovintus kanapių stiebus tiekė iš vienos savo augaviečių Lietuvoje. Kanapių stiebai buvo analogiškai išdžiovinti ir susmulkinti. Tuomet pluoštinė dalis buvo pašalinta, imituojant daugiapakopio biofinavimo proceso likučius. Taip išgauta žaliava – kanapių stiebų šerdys (KŠ) – sausų miltelių pavidalu buvo naudota viso tyrimo metu.
- Cukrinių runkelių išspaudos (CRI), kurios buvo gautos iš cukraus gamintojo AB „Nordic Sugar Kedainiai“, buvo džiovinamos, smulkinamos ir saugomos analogiškai, kaip ir SND.

Iš visų biomasės rūšių, naudojant vibracinę purtyklę „EML Digital Plus“ su standartiniais Haver and Boecker sietais, buvo išskirti trys miltelių dalelių dydžiai (<0,2 mm, 0,2–0,5 mm ir 0,5–1 mm).

Žaliavų charakterizavimas

Drėgmės kiekis gautų žaliavų ėminiuose buvo nustatomas gravimetriniu metodu, džiovinant bandinius 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Džiovintų ir smulkintų žaliavų terminio irimo profiliai buvo nustatyti atliekant termogravimetrinę analizę (TGA) NETZSCH STA 449F3 įrenginiu. Žaliavų peleningumas buvo nustatytas matuojant kietos fazės likutį po 2 val. oksidacijos krosnyje, 575 °C temperatūroje. Matavimai buvo atlikti tris kartus, pateikiamos vidutinės vertės. Žaliavinio glicerolio ir pagamintų biopoliolių klampos buvo matuojamos naudojant Brookfield DV-II+ pro viskozimetrą. Pateikiama klampa buvo užfiksuota matuojant 50 Nm sukimo momentu. Aukštesnės šiluminės vertės buvo nustatytos bombos kalorimetrijos metodu, IKA C2000 kalorimetru, kalibravimui naudojant benzenkarboksirūgšties granules. Žaliavų pelenų sudėtis buvo nustatytos naudojant ICP-OES spektrometriją specializuotoje laboratorijoje. Analizei buvo naudojami 1–6 g mėginiai ir paruošti 250 ml praskiedimai. Žaliavinio glicerolio ir pagamintų biopoliolių mėginiai buvo

analizuojami ir chromatografiškai, naudojant Shimadzu GC-2010 Plus ir QP2010 Ultra GCMS sistemas. Analizės buvo atliktos naudojant Rxi®-5ms koloną (29 m x 0,25 mm 0,25 µm, pagaminta iš 5 % difenil- ir 95 % dimetilpolisiloksano). Smalių identifikavimas buvo pagrįstas kompiuteriniu masių spektrų suderinimu su NIST 08 duomenų bazės biblioteka. Prieš analizę mėginiai buvo ištirpinami metanolyje ir filtruojami. Buvo atsižvelgta tik į sėkmingai identifikuotus junginius (t. y. mažiausiai 60 % signalų ir NIST standartinių spektrų atitikimas).

Biomasės skystinimo eksperimentai

Biopolioliams gaminti buvo pasirinkta dviejų pakopų suskystinimo metodika, pritaikyta iš S. Hu & Y. Li išvystyto metodo (Hu & Li, 2014). Pirmą, nuolat maišant reaktorių, 100 g ŽG yra sumaišoma su 3 g H₂SO₄ (97 %) ir 10 g specifinės sausos arba drėgnos žaliavos. Tada reagentai yra kaitinami iki pirmosios pakopos reakcijos temperatūros (t. y. 110–130 °C). Reakcija trunka 60 min., palaikant atmosferinį slėgį ir kaitinant su grįžtamuju kondensatoriumi. Tuomet reakcija yra greitai sustabdoma nutraukiant kaitinimą ir reaktorių atvėsinant. Tarpiniam biopoliolio rūgščių skaičiui nustatyti paimamas 2 g poliolių mėginys. Nustatymas atliekamas pagal ASTM D4662 08: mėginys ištirpinamas 50 ml etanolio ir mišinys (jeina ir netirpūs žaliavos likučiai) yra titruojamas 0,1 N NaOH tirpalu iki neutralios terpės, nustatomos naudojant elektroninį pHep pH matuoklį iš „Hanna Instruments“. Nustatyta, kad šio metodo tikslumas yra ~ 1,5 mgKOH/g.

Atsižvelgiant į nustatytą rūgščių skaičių, į reaktorių pridedama tiek NaOH, kad tarpiniai polioliai būtų neutralizuoti, o galutinis NaOH kiekis mišinyje pasiektų 0,5 masės procentų nuo neutralių biopoliolių. Sistemoje esant šarminiam katalizatoriui, reaktorių dar kartą kaitinamas. Antroji suskystinimo pakopa prasideda reagentams pasiekus 170 °C temperatūrą ir tęsiasi 45 min., esant inertinei nuolat tekančių N₂ dujų atmosferai. Pasibaigus eksperimentui, kaitinimas išjungiamas, o reaktorių ataušinamas. Reakcijos metu išsiskiriančios lakiosios medžiagos kondensuojamos stikliniu kondensatoriumi, sujungtu su viena reaktoriaus išleidimo anga, ir surenkamos kolboje. Eksperimento metu pasiekiamas kaitinimo greitis buvo 1,5–4,2 °C/min.

Parametrų tyrimas

Šio tyrimo metu buvo tirtas žaliavos dalelių dydžio poveikis STS efektyvumui; buvo naudojamos trys skirtingos dalelių dydžio frakcijos: <0,2 mm, 0,2–0,5 mm ir 0,5–1 mm. Šio tyrimo metu taip pat buvo tirtas žaliavos sausųjų medžiagų frakcijos poveikis procesui; čia buvo naudotos trijų skirtingų sausųjų medžiagų kiekių žaliavos: sausos, 50 masės % ir 20 masės %.

Į pramonę orientuotas optimizavimas

Pradinė SND žaliava (0,5–1 mm dalelių dydžio frakcija, 100 % sausos medžiagos) buvo tiriami kelių kintamųjų į pramonės poreikius orientuota optimizavimo procedūra. Buvo tirti šie kintamieji:

- inertinės atmosferos poveikis antrosios STS pakopos metu (inertinė arba atmosferinė);
- rūgštinio katalizatoriaus įkrova (2, 3 arba 4 % ŽG kiekio);
- pirmosios pakopos reakcijos trukmė (60, 120 arba 180 min.);
- antrosios pakopos reakcijos trukmė (0, 45 arba 90 min.);
- ŽG sudėtis (tirti du skirtingi pramoniniai ŽG mėginiai).

Visos trys biomasės žaliavos buvo suskystintos optimaliomis sąlygomis (t. y. be N_2 , naudojant 2 % H_2SO_4 , esant 60 min. I pakopos, 0 min. II pakopos ir naudojant mažiau neorganinių priemonių turintį ŽG). Be šių parametrų, buvo naudojama ta pati įranga ir palaikomi kiti ar tokie pat parametrai, kaip ir anksčiau aprašytuose baziniuose STS eksperimentuose.

PU putų ir adhezyvų perdirbimas

D20 putų, 202.5 izocianato ir hidroksi grupių santykio (ISO) bioPU adhezyvų mišinys buvo paveikti ŽG-medijuojamo STS reciklatams išgauti. Buvo naudojama ta pati įranga, kaip ir skystinant biomasę. Dibutilalavo dilauratas (DBTL) buvo naudotas kaip glicerolizės katalizatorius, įkraunant 0,5 % nuo PU žaliavos masės. Buvo taikytas 10:1 tirpiklio su žaliava tūrio santykis. Analogiškai buvo tiriamas tarpinių reciklatų rūgščių skaičius ir išeiga po reakcijos esant 130 °C temperatūrai, o galutinių – po antrosios suskystinimo pakopos, pasiekus atitinkamai 170 arba 220 °C, arba 220 °C putų ir adhezyvų perdirbimo eksperimentų metu. Bendrąją procedūrą pirmieji pasiūlė Jutrzenka Trzebiatowska ir kt. (Jutrzenka Trzebiatowska, Beneš, & Datta, 2019). Reciklatai buvo naudojami tolesnėje PU sintezėje neapdoroti arba filtruoti pasitelkiant tirpinimą distiliuotame vandenyje ir filtraciją vakuumu.

Biopoliuretano putų sintezė

Standžios PU putos buvo gaminamos naudojant ŽG pagrindu pagamintus biopoliolius ir komercinį difenilmetano diizocianatą (pMDI, Desmodur 44 V 70 L iš Covestro). Vanduo buvo naudojamas kaip tvarus pūtinimo agentas, o Kosmos 29 ir Tegostab B 8465, pagaminti „Evonik“, buvo naudojami atitinkamai kaip putojimo katalizatorius alavo pagrindu ir porų stabilizatorius silicio pagrindu.

Putos buvo sintetinamos vienos pakopos metodu iš dviejų komponentų sistemų, o tirti trys ISO santykiai (t. y. laisvų –NCO ir –OH grupių santykiai) buvo 115, 172,5 ir 230. Pirmuosius mišinio komponentus sudarė biopolioliai, distiliuotas vanduo (fiksuotas 18 % kiekis nuo biopoliolio masės), katalizatorius

(fiksuotas 2 % kiekis nuo biopoliolio masės) ir paviršinio aktyvumo medžiagos (fiksuotas 3 % kiekis nuo biopoliolio). Reagentai buvo pirmiausia įdėti į 350 ml popierinius puodelius. Gerai sumaišius reagentus, buvo įpiltas iš anksto nustatytas antrojo komponento, pMDI, kiekis. Tuomet mišinys 60 sekundžių maišomas esant 2200 aps./min maišyklės greičiui ir dedamas į 50 °C temperatūros krosnį. Putoms iškilus, puodeliai buvo laikomi kambario temperatūroje mažiausiai 24 val. prieš imant putų bandinius.

Biopoliuretano adhezyvų sintezė

Kompoziciniai PU adhezyvai buvo gaminami naudojant ŽG pagrindu pagamintus biopoliolius ir prekyboje esantį 1,5-pentametileno diizocianatą (PDI, Desmodur eco N7300 iš „Covestro“), kurio atsinaujinančios anglies kiekis yra įvertintas 71 %. Kaip kietėjimo katalizatorius ir putojimo inhibitorius buvo naudojami atitinkamai dibutilalavo dilauratas („Sigma Aldrich“) ir FoamStop Neutral („Kärcher“).

Adhezyvai taip pat buvo gaminami vienos pakopos metodu iš dviejų komponentų sistemų, kurių trys tirti ISO santykiai buvo 130, 202,5 ir 270. Pirmuosius komponentus sudarė biopolioliai, katalizatorius (0,5 % biopoliolio masės) ir putojimą slopinantis agentas (2 % bendros biopoliolio ir PDI masės), kurie pirmiausia buvo maišomi stiklinėse. Gerai išmaišius reagentus, buvo įpilamas ir iš anksto nustatytas antrojo komponento, PDI, kiekis. Tada mišinys buvo kruopščiai maišomas 60 sekundžių ir supilamas į silikonines mikro „šuns kaulo“ (angl. dog bone, 40x10x1 mm) formas. Taip suformuoti adhezyvai buvo laikomi kambario temperatūroje 3 dienas prieš bandinius išimant.

Biopoliolių analizės

Atlikus suskystinimo reakcijas, po abiejų pakopų buvo matuojama biomasės konversijos išeiga: 2 g produktų mėginys paimamas iš reaktoriaus ir gerai sumaišomas su 30 ml etanolio. Mišinys centrifuguojamas 10 min., supernatantas pašalinamas. Likusios kietosios medžiagos nuplaunamos papildomais 30 ml etanolio ir dar kartą vykdomas centrifuginis dekantavimas. Galiausiai kietosios medžiagos sumaišomos su 50 ml distiliuoto vandens. Gerai išmaišoma, kad ištirptų sulfatai ir kiti rūgštinės reakcijos metu susidarę vandenyje tirpūs junginiai. Tuomet mišinys vakuumu filtruojamas naudojant kiekybinės analizės popieriaus filtrus (porų dydis apie 15 μm) ir distiliuotą vandenį, kol filtratas tampa bespalvis. Likusios kietosios medžiagos buvo džiovinamos, tuomet buvo apskaičiuotos STS išeigos.

Gaminamų biopoliolių hidroksilų skaičius buvo nustatomas reflukso ftalavimu. Iš anksto nustatytas mėginio kiekis buvo sumaišytas su 25 ml ftalio rūgšties anhidrido ir piridino reagento ir 1 val. laikomas aliejaus vonelėje, esant 115 °C (±2 °C) temperatūrai, su grįžtamuju kondensatoriumi. Tada

kondensatorius nuplaunamas 50 ml piridino, o atvėsęs mišinys (iki kambario temperatūros) titruojamas 0,5 N NaOH tirpalu iki neutralios terpės. Nustatyta, kad metodo tikslumas yra atitinkamai 5 mgKOH/g ir 15 mgKOH/g, esant mažiausiai ir didžiausiai eksperimentinei vertei. Šarmingumo korekcijos nebuvo atliktos, nes nustatyta, kad vertės atitiko matavimo nuokrypius.

Cheminė suskystintų produktų struktūra buvo apibūdinta infraraudonosios spinduliuotės (ATR-IR) spektroskopija, matuojant tiesioginį pralaidumą Perkin Elmer Frontier spektrometru. Pralaidumo spektrai buvo užfiksuoti iš 5 nuskaitymų, bangos ilgio diapazone nuo 4000 iki 600 cm^{-1} . O suskystinimo likučių FT-IR spektrai buvo užfiksuoti naudojant Bruker Tensor 27 IR įrangą. Bandinių pavyzdžiai buvo gaminami su FT-IR grynumo laipsnio kalio bromidu, maišymo masės santykiu 100:1.

Vandens kiekis biopoliolių mėginiuose buvo nustatytas Karlo Fišerio titravimu naudojant Aquamax KF kulonometrinį prietaisą iš „GRScientific“. Prieš analizę mėginiai buvo ištirpinti, atskiesti metanoliu ir filtruojami. Biopoliolių bendrinis tirpumas buvo tirtas bandant ištirpinti mėginius įvairiuose tirpikliuose, tirpiklio ir biopoliolio santykiu 5:1.

Standžių PU putų ir bioPU adhezyvų savybių nustatymas

Pagamintų putų tankis buvo apskaičiuotas pagal ISO 845:2000 kaip mėginio masės ir tūrio santykis. Tūriai buvo apskaičiuojami matuojant 0,1 mm tikslumo „Vernier“ slankmačiu. Mėginio svoris buvo nustatytas naudojant elektronines analitines svarstyklės 0,1 mg tikslumu. Visiems bandymams ir matavimams atlikti buvo naudojami 4x4x4 cm putų šerdžių bandiniai.

Putų morfologija buvo stebima ir SEM nuotraukos buvo daromos naudojant Phenom ProX skenuojamąjį elektroninį mikroskopą, esant 15 kV pagreičio įtampai ir 1150x didinimui. Suskystinimo likučių SEM vaizdai buvo užfiksuoti naudojant QUANTA 200 FEG iš FEI mikroskopą. Čia buvo naudojama 20 kV pagreičio įtampa, o veikimo atstumas tarp mėginio ir paskutinio optinio lęšio krašto buvo lygus 10,1 mm. Galiausiai produktai taip pat buvo stebimi naudojant Leica DM 500 optinį mikroskopą, esant įvairiam didinimo santykiui.

Putų stipris gniuždant buvo matuojamas pagal EN ISO 604:2006. Kubo formos mėginių matmenys buvo matuojami slankmačiu. Suspaudimo bandymas buvo atliktas universaliu Zwick / Roell testeriu, pastoviu 10 proc. mėginio aukščio per minutę greičiu, o stipris gniuždant buvo užfiksuotas esant 15 % deformacijai.

Adhezyvų pradinis (t.y. 3 dienas kambario temperatūroje kondicionuotų produktų) stipris tempiant buvo matuojamas Zwick / Roell įrenginiu, pastoviu 10 mm/min greičiu, iš anksto apkraunant 1 MPa, iki lūžio. Mikro „šuns kaulo“ (angl. *dog bone*) adhezyvų mėginių matmenys prieš kiekvieną bandymą buvo tiksliai matuojami slankmačiu ($\pm 0,1$ mm). Produktų

stabilumo bandymai buvo atlikti su mėginiais, kurie vieną mėnesį buvo laikomi anaerobinėmis sąlygomis kambario temperatūroje, be šviesos. Hidrolizinis stabilumas buvo nustatytas tiriant išmirkusius ir išdžiovintus bandinius.

Vandens lašų absorbcija buvo nustatyta lašinant atskirus distiliuoto vandens lašus ant statmeno putų kilimui paviršiaus. Buvo registruojami laikai, kai lašai buvo visiškai absorbuoti. Kiekvienam mėginiui buvo išbandyta mažiausiai 10 lašų skirtingose paviršių vietose ir nurodomos vidutinės jų vertės. Adhezyvų vandens absorbcija buvo įvertinta panardinus sausus mėginius į distiliuotą vandenį kambario temperatūroje. Mėginiai buvo išimti, išdžiovinti, sveriami iš anksto nustatytais intervalais, vėl nardinami į vandenį. Bendra bandymo trukmė buvo 14 dienų. Vėliau 48 val. džiūvimo kinetika buvo nustatyta pasvertus išmirkytus mėginius dedant į 50 °C temperatūros džiovyklą. Mėginiai buvo išimami, sveriami iš anksto nustatytais intervalais ir nedelsiant sugrąžinami į džiovyklą.

Putų bandinių TGA-FTIR analizės buvo atliktos naudojant sinchroninį termoanalizatorių Stanton-Redcroft STA 1500, šildoma perdavimo linija, sujungta su FTIR Nicolet Magna IR Spectrometer 550 spektrometru. Spektrų analizė buvo atlikta programine įranga OMNIC v9.3.

Mikroskalės degimo kalorimetrijos (MCC) bandymai buvo atlikti naudojant FAA MCC įrenginį. Pagal ASTM D 7309, 3–4 mg miltelių pavidalo mėginiai buvo kaitinami iki 700 °C, 1 °C/s greičiu azoto atmosferoje (80 ml/min.). Tada, prieš patekdami į 900 °C degimo krosnį, pirolizės produktai buvo sumaišyti su deguonimi (20 ml/min.). Degiųjų pirolizės produktų specifiniai šilumos išsiskyrimo greičiai buvo matuojami deguonies suvartojimo principu.

Putų elementinė CHN analizė buvo atlikta naudojant CE440 Elemental Analyzer iš „Exeter Analytical Inc.“. Bendras mėginių oksidavimas (~5 mg) buvo atliekamas esant 975 °C temperatūrai. Kibirkšties inicijuotas liepsnojančias adhezyvų degimas gerai vėdinamomis sąlygomis buvo stebimas Govmark kūgio kalorimetru, kaip aprašyta ISO 5660-1:2015. Tiriamieji adhezyvai buvo paruošti ir supjaustyti į 100 x 100 x 3 mm dydžio bandinius. Kompozitai buvo bandomi esant pastoviam 50 kW/m² šilumos srautui su viršutiniu bandinį laikančiuoju rėmu pagal standartą, kiekvieną bandymą kartojant du kartus.

Pastoviosios būsenos vamzdelinė krosnis (SSTF) buvo naudojama degimui atvira liepsna įvertinti esant skirtingoms ventiliacijos sąlygoms. Metodas pasirinktas dėl jo žinomo tikslumo numatant didelio masto gaisrų toksiškumą (Stec, Hull, Purser, & Purser, 2014). Matavimai buvo atlikti pagal modifikuotą ISO TS 19700 procedūrą, t. y. dėl mažo putų miltelių tankio buvo imama 2 kartus mažesnė mėginio masė – 10 g. Mėginiai buvo kraunami į kvarcines valteles, kurios vėliau buvo tiekiamos į krosnį esant 650 °C arba 825 °C temperatūrai, paduodant 1 g mėginio per minutę. Atskiri detektoriai buvo

naudojami deguonies trūkumui, anglies dioksidui, anglies monoksidui ir dūmų koncentracijoms nustatyti 50 l maišymo kameroje. Gausiai ventiliuojant, pirminio ir antrinio oro srautai buvo pastovūs ir atitinkamai 10 ir 40 l/min, o, esant prastai vėdinamoms sąlygoms, atitinkamai 2 ir 48 l/min. Tiriant adhezyvus, matavimai buvo atlikti pagal modifikuotą ISO TS 19700 procedūrą. Modifikacijos metu buvo naudojami kompozitiniai bandiniai: 2 pušies medienos juostos (38 mm pločio ir 5 mm storio) buvo klijuojamos specifiniu adhezyvu taip, kad bendras adhezyvo kiekis būtų 3,7 % viso mėginio svorio. Tada 80 cm ilgio mėginiai buvo kraunami į kvarcines valteles pagal standartą, po to tiekiami į krosnį, esant 700 °C (medienos mėginių liepsnojimas buvo nestabilus esant 650 °C) ir 825 °C temperatūrai, 1 g mėginio/min. greičiu.

Putų matmenų stabilumas buvo nustatytas tiksliai išmatuotus bandinius laikant 24 val. 70 °C temperatūros krosnyje. Po tokio kondicionavimo mėginiai buvo pakartotinai įvertinti, o matmenų stabilumas apskaičiuotas pagal ISO 2796-1986.

PU produktų biologinis skaidumas buvo matuojamas bandinius paveikus sijotame (dalelių dydis <3 mm) miško viršutiniame dirvožemyje (pH 6,5, drėgmės kiekis 20 %, celiulazės aktyvumas 663 µg gliukožės ekvivalentų g⁻¹ sausojoje medžiagoje 24 h⁻¹, organinių medžiagų: 7 %), 5 l talpos kameroje, 5 cm gylyje, laboratorijos sąlygomis (25 °C). Sausi putų (10 x 10 x 10 mm³) ir adhezyvų (10 x 10 x 1 mm³) bandiniai buvo pasverti, sudėti į plastikinius maišelius, kurių akučių skersmuo 5 mm, ir užkasami į dirvą iki 5 mėnesių. Mėginių rinkiniai kas mėnesį buvo pašalinami, nuplaunami distiliuotu vandeniu, džiovinami 50 °C temperatūroje ir tiksliai pasveriami. Procedūra atitiko ISO 846:1997. Putų biologinis skaidumas buvo nustatytas kaip santykinis masės kritimas, lyginant masės nuostolius per tam tikrą laikotarpį su pradiniu mėginių svoriu, išreikštas procentais. Putų trapumas buvo nustatytas matuojant putų mėginio masės nuostolius įdedant papildomus identiškus mėginių rinkinius į tinklinius maišelius ir užkasant juos į dirvą. Ant produktų augę grybai buvo išskirti ant salyklo ekstrakto agaro terpės (*Liofilchem S.r.l.*) ir identifikuoti pagal mikromorfologinius ir kultūrinius požymius.

Neorganinių medžiagų, esančių suskystinimo likučiuose, kiekis buvo apskaičiuotas naudojant ICP-AES spektroskopiją, naudojant Perkin Elmer Optima 8000 DV optinės emisijos spektrofotometrą.

Karšto vandens soksleto ekstrahavimas buvo naudojamas siekiant nustatyti PU putų jautrumą hidrolizei ir surinkti mėginius tolesnei tirpalų analizei atlikti. Ekstrahavimas buvo vykdomas su 1 g džiovintų miltelių pavidalo putų mėginiu, suspendavus jį sukepinto stiklo filtre virš 700 ml distiliuoto vandens. Ekstrahavimas po 24 val. buvo sustabdomas, mėginys išdžiovinamas ir pasveriamas, apskaičiuojami masės nuostoliai. Tirpalai buvo laikomi šaldytuve, hermetiškose kolbose ir tamsoje iki tolesnių bandymų.

Bandinių ekstraktai ir komercinis analogas buvo ištirti dėl jų ekologinio toksiškumo, naudojant „Microbiotests inc.“ testus, matuojančius 24 val. gėlavandens pirmuonio *Tetrahymena thermophila* augimo slopinimą, parodantį lėtinį toksiškumą vandens organizmams. Be to, buvo atlikta minėtų ekstraktų metanolyje tirpios frakcijos GC-MS analizė. Tuo tikslu išdžiovinti 25 ml buvo sumaišomi su 10 ml analitinės kokybės metanolio. Po kruopštaus maišymo mėginys filtruojamas naudojant švirkštinius filtrus (porų dydis: 8 μm) ir iki analizės laikomas tamsaus stiklo GC-MS buteliukuose. Buvo sudaryta benzeno kiekio kalibracinė kreivė, kad šis junginys galėtų būti išbandytas siekiant įvertinti bioPU ekotoksikologinį potencialą GC-MS metodu.

Biofinavimo gamyklos modeliavimas buvo atliktas naudojant Aspen Plus V9 (35.0.0.270). Čia augalinio aliejaus atliekų transesterifikavimo biodyzelino įrenginio modelis, pagrįstas Y. Zhang ir kt. darbu, buvo sujungtas su pristatomuoju atliekinės biomasės (suardyto nuotekų dumblo) biopoliolio gamybos moduliu, naudojant žaliavinį glicerolį kaip solvoterminio suskystinimo proceso tirpiklį (Zhang, Dubé, McLean, & Kates, 2003). Rezultatas buvo lyginamas su dviem neintegruotais pastarosios technologijos variantais, siekiant nustatyti galimas sinergijos sritis ir siūlomos pramoninės simbiozės techninę naudą. Neapdoroto glicerolio ir suardyto nuotekų dumblo medžiagų srauto kompozicijos buvo nustatytos pagal bazinį modelį ir atsižvelgiant į atliktą C. Abbott ir kt. metodiką vykdant SND dujinimą tyrimuose (Abbott, Fedors, Lee, Malka, & Okwemba, 2015).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Biomasės savybės

Šiems tyrimams pasirinktos žaliavos labai skiriasi pagal kilmę ir pradinio apdorojimo tipą. Nenuostabu, kad skiriasi ir jų sudėtis. Sausųjų medžiagų kiekis svyravo nuo 20,56 % iki 87,84 %: KŠŠ – mažiausiai vandens, o CRI – daugiausiai. SND drėgmės kiekis skiriasi ir gali būti labai didelis, atsižvelgiant į tai, kad biomasė gali būti džiovinama nuotekų valymo įrenginiuose. Šiame tyrime naudotų SND sausųjų medžiagų (SM) kiekis buvo 93,96 %. Siekiant ištirti žaliaviniu gliceroliu medijuojamo solvoterminio suskystinimo proceso jautrumą drėgmės kiekiui, eksperimentinis intervalas buvo nustatytas nuo drėgnų (t. y. 20 % SM) iki sausų žaliavų (t. y. ~100 % SM). Kalbant apie supiltinį tankį, žaliavos taip pat labai skyrėsi. SND pasižymėjo didžiausiu (707 kg/m³) tankiu, o CRI ir KŠŠ buvo lengvesni: atitinkamai 492 kg/m³ ir 99 kg/m³.

Žaliavos taip pat labai skyrėsi ir pelenų kiekiais. Nors lignoceliuliozės žaliavų KŠŠ ir CRI neorganinių medžiagų buvo palyginti mažai (atitinkamai 4,07 ir 7,80 % sausoje medžiagoje), neorganiniai junginiai yra pagrindinė SND

sudedamoji dalis (40,68 % pelenų). ICP-AES elementų analizė parodė, kad skirtingų neorganinių sudedamųjų dalių kiekiai taip pat priklausė nuo žaliavos. Visais atvejais didžiąją dalį pelenų sudarė šarminiai ir šarminių žemių metalai (ŠŠŽM), tačiau SND pelenuose taip pat buvo daug aliuminio ir geležies. SND, kur neorganinių medžiagų koncentracija yra didžiausia, ŠŠŽM sudaro iki 10 % visos sausos masės. Tyrimais buvo siekiama patikrinti, ar dėl tokio reikšmingo kiekio reikia naudoti papildomą kiekį rūgšties katalizatoriaus, kad būtų pasiektas aukštas suskystinimo laipsnis.

Kalbant apie biochemines sudedamąsias dalis, celiuliozė ir ligninas yra pagrindinės KSS sudedamosios dalys, įprastai sunkiai skystinamos. Be neorganinių junginių, SND yra didelis kiekis hemiceliuliozės, lignino ir lipidų. Atlikta CHN analizė rodo, kad šiame darbe naudojamoje specifinėje SND partijoje taip pat yra nemažas kiekis baltymų. Galiausiai hemiceliuliozė ir celiuliozė yra dvi pagrindinės CRI sudedamosios dalys. Dėl mažo lignino ir pelenų kiekio ši biomasė turėtų būti suskystinama lengviausiai.

3.2. Biomasės suskystinimas

1 lentelėje pateikiami suskystinimo eksperimento parametrai ir pagrindiniai rezultatai, įskaitant suskystinimo laipsnius (SL), nustatytus rūgščių ir hidroksilo skaičius. Gauti rezultatai patvirtina hipotezę, iškeltą remiantis naudojamų žaliavų sudėtimis, kur CRI suskystinimas pasižymi aukščiausiu galutiniu SL (~80 %), po to seka KSS (~55 %) ir SND (~44 %). Ankstesni tyrimai patvirtina išvadą, kad didelis pelenų kiekis reikšmingai prisideda prie žemo SL (Briones, Serrano, & Labidi, 2012). Lyginant rūgščių skaičius, du lignoceliuliozės darinių sudėtyje turintys tarpiniai biopoliooliai pasižymėjo panašiomis vertėmis, kaip ŽG produktai be biomasės (B0), atitinkamai ~25 mgKOH/g, ~25 mgKOH/g ir ~27 mgKOH/g. O SND biopolioolių rūgščių skaičiai buvo daug mažesni: ~16 mgKOH/g. Manoma, kad šarminiai neorganiniai junginiai, SND esantys didesnėmis koncentracijomis, palaipsniui patekdami į skystą fazę, iš dalies neutralizuoja mišinį.

Analizuojant hidroksilo skaičius, SND biopoliooliai buvo panašiausi į bazinį biopolioolį (B0) – jų vidutinė vertė buvo 252 mgKOH/g, palyginti su 236 mgKOH/g žaliavinio glicerolio biopolioolių. Tai logiška, nes SND biopoliooliuose yra skystų ŽG darinių, kurių santykis su biomasės dariniais yra didesnis dėl riboto SND SL. Kita vertus, nustatyta, kad KSS ir CRI biopolioolių hidroksilo vertės yra mažesnės – atitinkamai 85 mgKOH/g ir 99 mgKOH/g. Tai atitinka ankstesnių tyrimų duomenis, rodančius, kad didelis SL gali nulemti mažesnius hidroksilo skaičius (Briones, Serrano, & Labidi, 2012).

1 lentelė Biomasės suskystinimo eksperimentų apžvalga, nurodanti svarbiausius kintamuosius ir rezultatus

Žaliava	Eksperimento ID	Dalelių dydis [mm]	SM [%]	I pakopos SL [%]	II pakopos SL [%]	I pakopos RS [mgKOH/g]	II pakopos HS [mgKOH/g]
ŽG	B0	-	-	-	-	27,42	236
SND	D1	<0.2	100	49,08	41,41	16,32	259
	D2	0.2–0.5	100	50,59	41,19	15,9	252
	D3	0.5–1	100	49,16	41,96	16,31	282
	D4	0.5–1	50	47,28	39,12	17,01	271
	D5	0.5–1	20	44,07	46,54	15,54	254
CRI	S1	<0.2	100	74,34	77,24	24,93	86
	S2	0.2–0.5	100	78,78	79,9	24,42	104
	S3	0.5–1	100	79,23	79,99	23,93	121
	S4	0.5–1	50	78,12	78,77	26,56	90
	S5	0.5–1	20	73,98	82,32	24,65	95
KSŠ	H1	<0.2	100	53,53	57,6	22,45	82
	H2	0.2–0.5	100	51,79	55,31	24,03	84
	H3	0.5–1	100	51,04	56,42	25,34	107
	H4	0.5–1	50	39,03	51,01	27,33	111
	H5	0.5–1	20	22,4	49,42	25,55	77

3.2.1. Dalelių dydžio ir sausos medžiagos kiekio poveikis

Palyginami SL buvo užfiksuoti tiriant skirtingas dalelių dydžių grupes. Pastebimos išimtyms buvo ribinis konversijos efektyvumo sumažėjimas (~3 %) S1 ir padidėjimas (~1 %) H1 bandymuose, o tai rodo, kad intensyvus biomasės smulkinimas nebuvo naudingas. Tačiau sausųjų medžiagų kiekis turėjo reikšmingą poveikį biomasės SL. Nors, esant 50 % SM, nebuvo ryškaus pokyčio, didelis drėgmės kiekis turėjo nedidelį teigiamą poveikį šių dviejų žaliavų SL. Manoma, kad hidrolizė ir konkurencija tarp jos ir glicerolizės reakcijų paveikė biomasę kaip papildomo išankstinio apdorojimo žingsnis, siek tiek pagerindamas šarmu katalizuojamos suskystinimo pakopos efektyvumą. O KSŠ biomasei drėgmė turėjo neigiamą poveikį – žemesnį galutinį SL. Galima teigti, kad teigiamas poveikis KSŠ nepastebimas dėl didelio kristalinės celiuliozės kiekio

žaliavoje. Šių biopolimerų atsparumas irimui žemoje temperatūroje yra gerai apibrėžtas literatūroje (Jiang, Kumar, & Adamopoulos, 2018).

Nebuvo pastebėta nuoseklių pokyčių vertinant biopoliolių rūgščių skaičius. Nedideli H1, H4 ir S4 atvejų skirtumai pranoko eksperimentinę klaidą, tačiau priežastinis ryšys nebuvo nustatytas. Kita vertus, galutinis biopoliolių šarmingumas šiek tiek neigiamai priklausė nuo žaliavos SM. Nustatyta, kad 20 % SM, 50 % SM ir sausų žaliavų galutiniai biopolioliai yra atitinkamai pH 9,0 ($\pm 0,1$), 8,7 ($\pm 0,1$) ir 8,4 ($\pm 0,3$). Didesnis dalelių dydis ir SM turėjo nedidelį teigiamą poveikį ir galutiniams produktų hidroksilo skaičiams. Kai reakcijos trukmė didėja naudojant drėgną žaliavą (vidutinis bendras šildymo laikas 215 min. esant 20 % SM, palyginti su 185 min. esant 100 % SM), manoma, kad HS mažėja dėl tolesnių reakcijų tarp tirpiklio ir depolimerizuotų junginių, taip pat ir dėl pailgintos trukmės esant sąlygoms, tinkamoms rekondensacijos reakcijoms vykti (Jo, Ly, Kim, Kim, & Lee, 2015).

3.2.2. Antros reakcijos pakopos efektyvumas

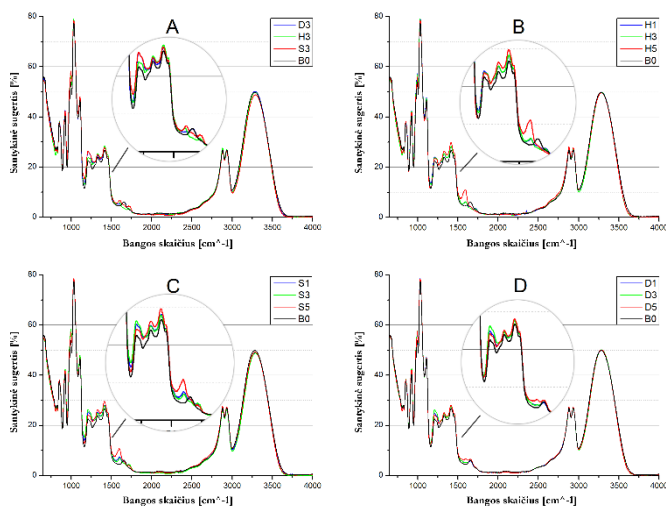
Be biopoliolių neutralizavimo ir dehidratacijos, antroji suskystinimo pakopa turėjo skirtingą poveikį trijų rūšių biomasės tipams. CRI atveju antruoju etapu SL nebuvo smarkiai pagerinti, išskyrus S5 eksperimentus, kurių metu buvo pasiektas >8 % padidėjimas. Sausieji KSŠ tyrimai taip pat turėjo ribotą šarmu katalizuojamos pakopos efektyvumą, tačiau padėjo pasiekti 49–51 % SL esant žemesniam SM. SND žaliavų suskystinimas turėjo visiškai kitokią tendenciją – šarmu katalizuojamas apdorojimas paprastai nulėmė žemesnius galutinius SL. Manoma, kad, esant šioms sąlygoms, skatinamos kondensacijos reakcijos. Todėl galima teigti, kad antroji suskystinimo pakopa yra tinkama įvairioms žemų SM biomasės žaliavoms. Tačiau, apdorojant sausą biomasę vietoje to gali būti naudojamas rūgštinti katalizuotas suskystinimas vien su neutralizavimu ir džiovinimu antrojoje pakopoje.

3.2.3. Biopoliolių savybės

Biopoliolių produktų FT-IR spektrai yra pateikti 1 paveiksle. Pastebėtos polioliams būdingos smailės, o smailės, būdingos celiuliozės struktūrai, parodo, kad šios makromolekulės ištis yra tarp dalinai suskystintų biomasės darinių. Nors analizė buvo atlikta kokybiškai, santykiniai smailių intensyvumo pokyčiai rodo skirtingas biopoliolių chemines struktūras. Pavyzdžiui, smailės intensyvumo svyravimai 1250–1500 cm^{-1} ir 1500–1750 cm^{-1} rodo skirtingą lignoceliuliozės junginių kiekį pradinėse žaliavose ir koreliuoja su nustatytais atitinkamų žaliavų SL. Produktai taip pat labai skyrėsi klampomis, tačiau buvo bendros SL tendencijos: SND biopolioliai pasižymėjo žemiausiomis: 11,19 ($\pm 3,5$) Pa·s

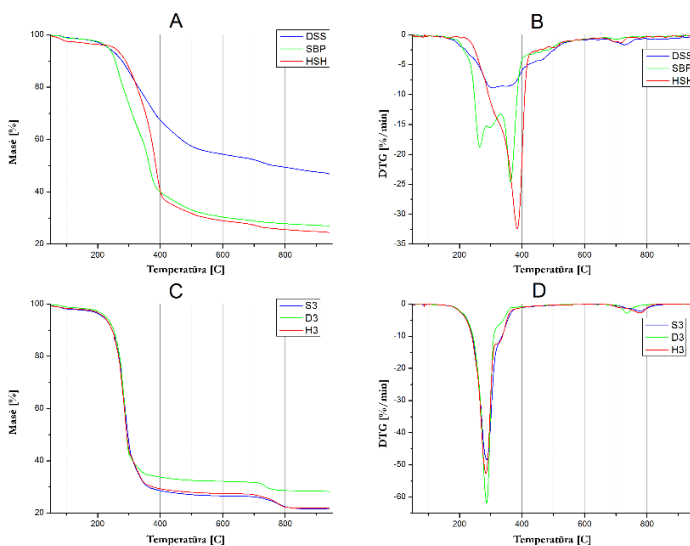
esant 20 °C, KŠS biopolioliai: 70,42 (± 11,9) Pa·s esant 50 °C ir CRI – aukščiausiomis: ~500 Pa·s 50 °C temperatūroje. Palyginkime: ŽG biopoliolių klampa buvo 2,3 (± 0,1) Pa·s. Galima teigti, kad daug didesnė CRI biopoliolių klampa yra dėl aukšto SL ir dėl pektinų, koaguluojančių polisacharidų frakcijos sudėtyje. Tiesioginis tokių KŠS ir CRI biopoliolių panaudojimo įgyvendinimas pramoninėje PU sintezėje būtų labai sudėtingas būtent dėl didelės klamos. Vandens kiekis galutiniuose produktuose svyravo, tačiau buvo nustatytas ~1 % lygio.

Sausų žaliavų ir pagamintų biopoliolių terminio irimo profiliai buvo nustatyti atliekant termogravimetrijos analizę, kelios produktų TG ir DTG kreivės yra parodytos 2 paveiksle. Terminis glicerolio irimas pastebimas ties smaile, esančia maždaug ties 285 °C temperatūra. D3 ir H3 kreivėse mažosios smailės, esančios maždaug ties 350 °C temperatūros, žyma yra priskiriamos suskystinimo likučių – makromolekulių pradinėse žaliavose – irimui. Dėl smailių persidengimo sudėtinga įvertinti ir atskirti kitų lignoceliuliozės darinių smailes. Kalbant apie bendrą masės kritimą, terminio SND biopoliolio irimo metu susidaro daugiausia likučių – matavimo pabaigoje prarasta 72 % pradinės masės; po to sekė KŠS ir CRI, netekę ~78 % pradinės masės. Biomasės biopolioliuose, gaminamuose naudojant įvairaus tipo biomasę, miltelių dalelių dydžius ir sausųjų medžiagų kiekį, kitų reikšmingų skirtumų nebuvo pastebėta.



1 pav. Biopoliolių FI-IR spektrai. Paveikslai A–D lygina biopoliolių, pagamintų naudojant visas žaliavas, spektrus ir atskirai SND (D), KŠS (H) ir CRI (S) žaliavų produktus

Kalbant apie cheminę sudėtį, žinoma, glicerolis buvo pagrindinis visų tiriamų biopoliolių komponentas – matavimai tiksliai atspindėjo naudojamą tirpiklio santykį su skystinama biomase. Taip pat aptikti pėdsakai piranozidų, kitų sacharidų darinių (pvz., ksilofuranozido, deoksiribozės, poligalitolio ir kt.), riebalų rūgščių (heksadekano, oktadekano ir kt.) bei riebalų rūgščių metilo esterių (RRME). Iš nustatytų junginių, pasižyminčių hidroksi grupėmis, dauguma turėjo 2–5 hidroksi grupes, kas rodo potencialą sėkmingai reaguoti su diizocianatais PU sintezės metu (Xu, Jiang, Hse, & Shupe, 2014). Natūralu, kad SND biopolioliai reikšmingiausiai skyrėsi nuo kitų dviejų biomasės darinių, kaip tai buvo parodyta ir pagal kitas savybes. Sulfidų ir junginių, būdingų biomasės pirolizės produktams, tokių kaip levogliukozanas, pėdsakų buvo nustatyta SND biopolioliuose. Įvairūs aminorai buvo ryškiau pastebėti KSS ir CRI biopoliolių chromatogramose. Fenolinių junginių smailių nebuvo daug, o ir aptiktos – mažai intensyvios. Mažas identifikuotų aromatinių junginių, kylančių iš dalinai suskystinto lignino, kiekis gali būti paaiškinamas GCMS chromatografinės analizės metodika – per didelių molekulinį masių dariniai nebuvo identifikuoti. O tam tikri nepoliniai junginiai taip pat galėjo būti neidentifikuoti dėl nešimtaprocentinio biopoliolių tirpumo metanolyje.



2 pav. Žaliavų (A ir B) ir biopoliolių (C ir D) TGA ir DTG kreivės, užrašytos kaitinant bandinius 50–950 °C diapazone, azoto atmosferoje. Čia S, D ir H yra atitinkamai CRI, SND ir KSS

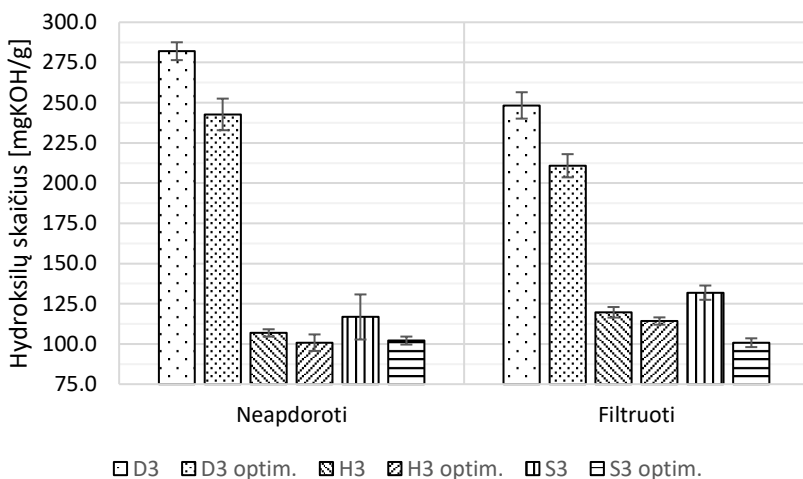
Nors SND biopolioliai tarpusavyje skyrėsi labai nedaug, ryškiausi skirtumai buvo pastebėti lyginant sausų ir drėgnų žaliavų biopoliolius. Butantriolis ir eritritolis, pagal savo struktūrą panašūs į glicerolį, buvo aptikti tik su drėgnu SND pagamintuose produktuose. Tiek suskystinimo SL, tiek biopoliolių savybės ir aptikti junginiai rodo, kad didesnis vandens kiekis tarp reagentų gali sukelti konkurenciją tarp praskiestos rūgšties hidrolizės ir rūgšties katalizuojamos glicerolizės. O pastebėtas ryškesnis riebalų rūgščių esterių kiekis SND biopolioliuose atsiranda dėl didesnės lipidų frakcijos šioje pradinėje žaliavoje. Pastebėta daugiau skirtumų aptiktuose junginiuose tarp KŠS produktų. Daug mažiau junginių buvo aptikta esant mažam SM, ypač esant 20 % SM lygiui. Tai gerai atitinka prastesnį šių bandymų suskystinimo efektyvumą (žr. 1 lentelę). Šiuose produktuose buvo aptikti baltymų dariniai ir aromatiniai lignino skilimo produktai, priskiriant specifines guanozino ir siringaldehido smailes atitinkamai šioms dviem makromolekulių grupėms. Nuosekliai su aukštais SL, CRI biopolioliai taip pat pasižymėjo gausiausiai aptiktais junginiais GCMS analizės metu. Čia buvo akivaizdūs baltymų dariniai ir tolimesni jų irimo produktai sudėtyse – daug amino grupėmis pasižyminčių junginių (pvz., ciklodiglicino, 3-butil-2,5-dimetilpiperazino) smailių. Nors ryškių tendencijų nepastebėta, drėgnų CRI biopolioliuose buvo galima aptikti daug mažiau (17, palyginti su 23 vidurkiu) junginių, kaip buvo ir ankstesnių biomasės tipų atvejais. Įdomu tai, kad visuose biomasės biopolioliuose mažas žaliavos dalelių dydis nesukėlė didesnių aptiktų junginių kiekių, kaip parodyta anksčiau, kai nebuvo teigiamos koreliacijos su SL (žr. 1 lentelę).

Nagrinėjant biopoliolių oksidacinį stabilumą, pastebimų laidumo smailių neatsirado – jis stabiliai kilo. O, matuojant ŽG stabilumą, buvo priešingai – čia bandymai atskleidė tiksliai apibrėžtą 1,18 val. indukcijos trukmę. To buvo tikėtasi, nes deguoniui jautrių funkcinių grupių kiekis mažėja, kai biomasė sąveikauja su tirpikliu, suskystėja, o dariniai – stabilizuojasi. Galiausiai dėl glicerolio ir jo darinių dominuojančių sudėčių buvo nustatyta, kad pagaminti biopolioliai geriausiai tirpsta poliniuose tirpikliuose, o nustatyta seka: vandenyje > metanolyje > etanolyje > acetone > THF > heksane.

Norint ištirti suskystinimo likučių poveikį gaminamų biopoliolių sudėčiai ir savybėms, produktai buvo filtruojami. Jų filtratams buvo atlikta GCMS analizė ir nustatyti hidroksilo skaičiai. Be to, patys likučiai buvo tiriami atsižvelgiant į jų organines frakcijas, morfologinius pokyčius SEM metodu ir sudėtį atliekant FT-IR analizę.

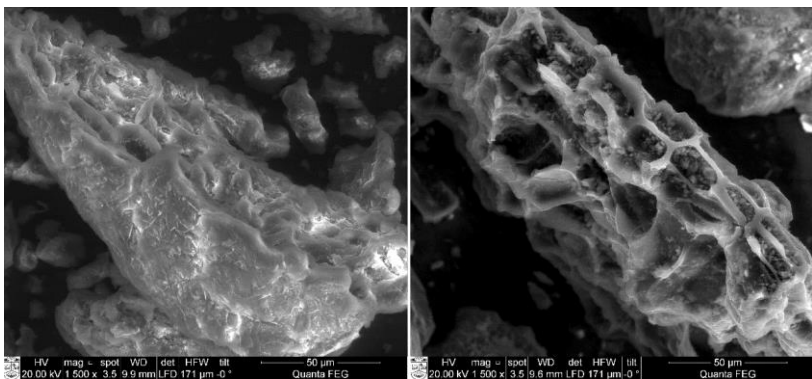
Nustatyti skirtumai sudėtyse – nedideli, daugiausia susiję intensyvesnėmis cukraus alkoholių smailėmis filtruotuose biopoliuose ir daugiau riebalų rūgščių esterių nefiltruotuose produktuose. Filtravimas

vandeniui paaiškina pirmąjį skirtumą, kur poliniai angliavandenių dariniai išstumiami iš išorinių dalinai suskystintos biomasės sluoksnių. Pastarasis skirtumas aiškinamas tuo, kad filtravimas pašalina visus muilus, susidariusius suskystinimo proceso metu. Suskystinimo likučių pašalinimas turėjo reikšmingą įtaką daugeliui tirtų biopoliolių, specifiniais atvejais netgi atskleistas antagonistinis poveikis. Aiškiausiai tai matoma SND biopolioliuose, kaip parodyta 3 paveiksle. Čia filtruojant hidroksilo skaičius sumažėja net 15,1 %. Priešinga tendencija buvo pastebėta KSŠ atveju, kai, pašalinus likučius, hidroksilo skaičius vidutiniškai padidėjo 13,2 mgKOH/g. Panašu, kad suskystinimo efektyvumas nėra lengvai nuspėjamas, nes aukšti SL CRI biopolioliuose neatskleidė reikšmingų hidroksilo skaičiaus skirtumų po filtravimo. Galima teigti, kad šie santykiai labiausiai priklauso nuo žaliavos.



3 pav. Hidroksilų skaičių pokyčiai lyginant neapdorotus ir filtruotus biopoliolius. Optimizuotų eksperimentų rezultatai taip pat pavaizduoti. Čia, D, H ir S yra atitinkamai SND, KSŠ ir CRI

Dalinį tirtų biomasės žaliavų suskystinimą gerai iliustruoja ir SEM analizė. 4 pav. parodyta, jog, nepaisant to, kad lignoceliuliozės struktūros išoriniai sluoksniai yra aiškiai apirę, lieka patvarus celiuliozės ir lignino skeletas, todėl biomasė yra atspari konversijai perdirbimo sąlygomis, tirtomis šiame tyrime.



4 pav. D3 (SND, kairėje) ir H3 (KSS, dešinėje) eksperimentų suskystinimo likučiai, užfiksuoti SEM nuotraukose, vaizduojantys dalinį suardymą

3.2.4. Į pramonę orientuota procesų optimizacija

Pramonės optimizavimo tyrimas buvo atliktas naudojant perspektyviausią žaliavą – SND. Tačiau taip pat buvo patikrintas optimalių sąlygų tinkamumas ir efektyvumas skystinant ir kitas dvi žaliavas. Bendri rezultatai pateikti 2 lentelėje. Tirti parametrai buvo:

Inertinė atmosfera – dėl didelio gaminamų biopololių oksidacinio stabilumo (žr. poskyrį apie biopololių savybes) antrasis – aukštos temperatūros suskystinimo etapas buvo atliktas ir be nuolatinio azoto dujų srauto. Svarbiausia, atlikus kokybinę GCMS analizę, nebuvo aptikta didelių skirtumų, kaip sprendžiama pagal aptiktus ir identifikuotus junginius. Panašumą rodo ir glaudus SL (pvz., galutiniai SL: 45,27 %, palyginti su 41,96 %, D3 atveju) ir tarpinių produktų rūgščių skaičių (t. y. 18,30 mgKOH/g, palyginti su 16,31 mgKOH/g) atitikimas. Statistiškai nereikšmingas galutinių biopololių hidroksilo skaičių skirtumas ribotą azoto atmosferos poveikį dar kartą patvirtino. Čia ore apdorotos biomasės rezultatas buvo vos mažesnis: 278,6 mgKOH/g, palyginti su prieš tai užfiksuotu 282,0 mgKOH/g. Žinoma, tai yra teigiamas atradimas, galintis palengvinti proceso pritaikymą pramonėje.

2 lentelė Į pramonę orientuotos STS optimizacijos eksperimentų pagrindinių kintamųjų ir rezultatų apžvalga

Eksperimento ID	Dalelių dydis [mm]	SM [%]	I pakopos SL [%]	II pakopos SL [%]	I pakopos RS [mgKOH/g]	II pakopos HS [mgKOH/g]
B0	-	-	-	-		236,0
BRŽG0	-	-	-	-		139,7

D3 II pakopa 0 min.	0,5–1	100	49,16	40,60	13,67	265,1
D3 2 % rūgštis			42,42	45,95	12,75	239,7
D3			49,16	41,96	16,31	282,0
D3 II pakopa 90 min.			49,16	42,56	14,73	262,4
D3 4 % rūgštis			52,31	44,32	21,64	256,5
D3 RŽG			27,62	29,02	37,40	182,3
D3 I pakopa 120 min.	0,5–1	100	51,59	45,37	17,19	184,8
D3 I pakopa 180 min.			51,1	50,24	19,30	191,5
D3 Be N ₂			49,16	45,27	18,30	278,6
D3 Optim.			42,38	42,84	10,63	242,7
H3			51,04	56,42	25,34	106,8
H3 Optim.	0,5–1	100	49,31	53,15	15,48	100,8
S3	0,5–1	100	79,23	79,99	23,93	116,8
H3 Optim.			80,21	79,56	17,27	102,1

Katalizatoriaus kiekis – dėl intensyvaus fizinio ir biologinio apdorojimo buvo įtarta, kad didelis katalizatoriaus kiekis gali turėti tik ribotą poveikį suskystinimo efektyvumui. Įvertinus rezultatus, aiški tendencija nebuvo nustatyta. Naudojant mažą katalizatoriaus kiekį (2 %), buvo gautas didžiausias galutinis SL (45,95 %), tačiau tarpiniai SL rodo aiškią tiesinę teigiamą koreliaciją su pirmojo suskystinimo etapo efektyvumu ($R^2 = 0,958$). Čia 4 % rūgšties sukėlė 9,89 % didesnę SL nei naudojant 2 % H₂SO₄. Galimas paaiškinimas, kodėl galutinis paskaičiavimas labiau atitinka atvirkštinę tendenciją, yra tai, kad, artėjant prie aukštų SL, susidaro palankios sąlygos rekondensacijos reakcijoms organinių medžiagų suskystinimo metu. Kita vertus, buvo parodyta, kad hidroksilo skaičių neigiamai paveikė didesnis rūgšties kiekis, o tai rodo, kad, šiomis sąlygomis apdorojant SND, didesnis skystinimo efektyvumas nėra pasiekiamas.

Pirmos proceso pakopos trukmė – tiek vertinant tarpinius, tiek galutinius SL, esant ilgai trukmei buvo geresnė konversija, o maksimalūs 51,59 ir 50,24 % buvo pasiekti atitinkamai po 120 ir 180 min. pirmoje pakopoje. Natūralu, kad dėl aukštesnių SL susidarė ir didesnių rūgščių skaičių tarpiniai biopolioliai: atitinkamai 17,19 ir 19,30 mgKOH/g, palyginti su 16,31 mgKOH/g D3 atveju. Tai reikšmingai padidino neutralizavimo ir vėlesnės katalizės šarmu poreikį. Vis dėlto svarbiausia, kad, naudojant

ilgesnius reakcijų laikus, hidroksilo skaičiai smarkiai sumažėjo ir pasiekė $184,8 \pm 11$ mgKOH/g minimumą. Tai nėra palanku standžių PU produktų sintezei, kur pirmenybė teikiama didesniems hidroksilo skaičiams, kad būtų užtikrintas didelis reaktyvumas ir trumpas kietėjimo laikas. Šį sumažėjimą pagrindžia kompleksinė dehidratacijos, kondensacijos ir esterifikacijos reakcijų progresija, kurią pastebėjo ir kiti lignoceliuliozės biomasę skystinantys tyrėjai (Hu & Li, 2014).

Antros proceso pakopos trukmė – dėl bendros galutinių SL mažėjimo tendencijos skystinant SND buvo įtariama, kad antroji, NaOH katalizuojama pakopa kenkia suskystinimo efektyvumui ir galėtų būti sutrumpinta iki neutralizavimo ir dehidratacijos. Įdomu tai, kad šis parametras neturėjo reikšmingo poveikio galutiniam SND SL, o vidutinė vertė buvo $41,71 \pm 1,0$ %. Tai gerai atitinka kitų tyrėjų paskelbtus duomenis tiriant šarmu katalizuojamą lignoceliuliozės solvoterminį suskystinimą, kai reikšmingi konversijos rodikliai buvo pasiekti tik esant aukštesnei temperatūrai (220–240 °C) (Hu & Li, 2014). Ryškios rūgščių skaičių kitimo tendencijos nebuvo nustatytos. Kita vertus, hidroksilo skaičiai sumažėjo tiek 0, tiek 90 min. sąlygomis, o tai rodo, kad trumpas antrasis etapas išties gali būti naudingas skystinant SND.

Žaliavinio glicerolio apdorojimas – buvo išbandyta galimybė medijuojančiu tirpikliu naudoti nenusistovėjusį žaliavinį glicerolį. Čia didesnis druskų kiekis buvo pagrindinė numatoma kliūtis, galinti slopinti skystinimo efektyvumą. Tikėtini rezultatai pasitvirtino, nes alternatyvus ŽG davė daug mažesnius tarpinius ir galutinius SL, atitinkamai 27,62 ir 29,02 %. Procesas labai priklauso nuo panaudoto ŽG sudėties, kaip aprašė Hu ir Li (Hu & Li, 2014). Taip pagaminti biopolioliai pasižymėjo didesniu tarpiniu rūgšties skaičiumi (37,40 palyginti su 16,31 mgKOH/g) ir mažesniu hidroksilo skaičiumi (182,3 palyginti su 282,0 mgKOH/g), palyginti su D3 eksperimentais.

Optimizuoti suskystinimo eksperimentai apėmė inertinių dujų neteikimą antrojo etapo metu, mažesnę rūgšties kiekį, trumpas pirmosios ir antrosios pakopų trukmes ir įprasto, grynesnio ŽG naudojimą. Rūgštinio katalizatoriaus kiekis turėjo didžiausią įtaką tarpiniams SL: optimizuoto eksperimento rezultatas – $42,38 \pm 0,3$ %, daug prastesnis rezultatas, palyginti su 49,16 % D3 atveju. Kalbant apie galutinį SL, didžiausią įtaką turėjo trumpas reakcijų laikas, dėl kurio suskystinimo efektyvumas buvo $42,84 \pm 0,7$ %. Vertė neviršija standartinių nuokrypių ir todėl nereikšmingai skiriasi, palyginti su baziniu SL ($41,96 \pm 0,6$ %). Tai – teigiama išvada pramoniniam šios technologijos įgyvendinimui. Taip pat pastebėti ir optimizuotų biopoliolių rūgščių ir hidroksilo skaičių skirtumai. Tarpinis rūgščių skaičius buvo mažesnis – 10,63, palyginti su 16,31 mgKOH/g – tai

lemia daug mažesnę neutralizuojančios medžiagos / antros pakopos katalizatoriaus poreikį. Galiausiai sumažėjo ir optimizuotomis sąlygomis gaminamų biopoliolių hidroksilo skaičius. Darant prielaidą, kad kintamieji neturi antagonistinės sąveikos, didžiausią įtaką šiam rezultatui turėjo mažesnio katalizatoriaus kiekio naudojimas, nes galutinis hidroksilo skaičius buvo 14 % mažesnis nei D3 eksperimentų.

Nenuostabu, kad KSS, prastai suskystintas net normaliomis sąlygomis, pasižymėjo dar mažesniu SL, kai buvo naudojami pramoniniu požiūriu palankesni parametrai. Tiek tarpiniai, tiek galutiniai SL sumažėjo pora procentų: atitinkamai 50,74 ir 54,75 %, palyginti su 51,04 ir 56,42 % H3 atveju. Skystinimas, nukreiptas į šios žaliavos konversijos koeficiento didinimą, turėtų būti sutelktas į sistemos energijos lygio padidinimą arba alternatyviai, naudojant didesnius katalizatoriaus kiekius. CRI pasižymėjo aukštais SL normaliomis apdorojimo sąlygomis, todėl nenuostabu, kad švelnesnė suskystinimo parametrų konfigūracija taip pat davė tinkamus rezultatus. Tiek tarpiniai, tiek galutiniai SL skyrėsi nedaug, palyginti su pradiniais S3 rezultatais: atitinkamai 79,23 ir 79,99 %, palyginti su 80,21 ir 79,56 %. Taigi galima teigti, kad aprašytos optimizuotos sąlygos yra tinkamos biomasės, jautrios solvoterminiam skystinimui gliceroliu, konversijai. Nors rūgščių skaičių sumažėjimas buvo mažesnis nei SND ar KSS: 27,8 %, tendencija buvo patvirtinta. Galiausiai hidroksilo skaičius, skystinant šią biomasę, sumažėjo 12,6 %.

3.2.5. Žiedinės ekonomikos principas

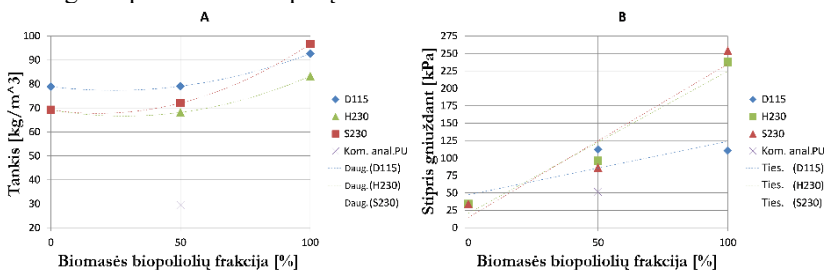
Visiškai integruota sistema pasižymėjo mažiausiais išorinių išteklių reikalavimais. Nors nebuvo įvertintas prisijungimas prie veikiančios vidutinio slėgio garų generacinės sistemos, esančios vidutinio ir didelio masto eksploatuojamose biodyzelino gamyklose, tokia integracija neabejotinai turėtų didelę technologinę naudą. Kita vertus, naudojant vis dar šiltą (~50 °C) ŽG tiesiogiai, buvo kiekybiškai įvertinta energetinė nauda mažinant reagentų pašildymo reikalavimus – būtų reikalinga 3,5 kW mažesnė šildymo galia. Bendras reikalingas šildymo pajėgumas buvo apskaičiuotas 8,5 % mažesnis, palyginti su neintegruota instaliacija be vidaus šilumokačio. Tai taip pat lėmė mažesnę teorinę anglies dvideginio emisiją: apskaičiuotą 50,2 kg/val.

Lyginant du tirtus neintegruotus scenarijus, labai prasminga įrengti šilumokačius, kad iš anksto pašildytų reagentus, o tuo pačiu metu kondensuotųsi suskystinant išsiskiriančios lakiosios medžiagos ir galutinis produktas atvėstų. Tikimasi, kad bendras reikalingas šiluminis pajėgumas sumažėtų 7 %. Čia didžiausia nauda – antrajame šilumokaityje, t. y. iš anksto pašildant reagentus filtruotu biopolioliu. Tačiau svarbu paminėti ir tai, kad, įrengus du šilumokačius, padidėja bendra įrangos kaina. Ši įranga

sudarytų 12,6 % visų išlaidų. Be mažesnio bendro energijos poreikio, taip pat sumažėtų ir anglies dvideginio emisija, o procesas taptų tvaresnis. Kalbant apie neintegruotą sistemą be vidinio šilumokaičio, vis tiek reiktų aušinimo, kad gamybos metu susidarę lakieji komponentai kondensuotųsi ir atsiskirtų gamybos metu. Tai patvirtina siūlymą įrengti bent vieną šilumokaitį ir taip išgauti sinergetinę naudą.

3.3. Standžių bioPU putų sintezė

Abi tirtos strategijos – ISO santykių didinimas ir biomasės biopoliolių maišymas su ŽG biopolioliu – sukėlė skirtingus poveikius susidariusių putų tankiams. Visų pirma, biomasės biopoliolių putos labai skyrėsi tarpusavyje pagal savo mechanines savybes. ŽG pagrindu pagamintos ir SND biopoliolių putos pasižymėjo mažiausiais tankiais ir buvo silpniausios gniuždant. Kita vertus, klampesnių ir mažesnių hidroksilo skaičių KSS ir CRI biopoliolių standžios PU putos buvo daug sunkesnės ir tvirtesnės. ŽG biopoliolių PU tankiai, esant didėjančiam ISO, svyravo nuo 69,22 kg/m³ iki 78,91 kg/m³ atitinkamai intervale tarp ISO 230 ir ISO 115. O biomasės darinių turinčios biopoliolių putos pasižymėjo panašia tendencija: SND putų tankis sumažėjo nuo 92,67 iki 42,96 kg/m³, KSS nuo 160,04 iki 83,29 kg/m³, o CRI: nuo 152,21 iki 96,69 kg/m³. Kaip matyti 5 pav., buvo įmanoma sumažinti KSS ir CRI biopoliolių putų tankius ir maišant biomasės produktus su vien ŽG pagrindu pagamintais. Viso maišymo eksperimento metu KSS ir CRI putų tankiai buvo sumažinti atitinkamai 33 ir 54 %. Tačiau svarbiausias šios tyrimo dalies atradimas buvo tai, kad maišymo poveikis putų tankiui buvo lygus ir beveik dvigubai didesnis nei aukštesnių ISO santykių (ISO 230 ir ISO 172,5), sintetinant atitinkamai KSS ir CRI putas. Ši strategija yra ekonomiškai palanki gaminant tvaresnes mažesnio tankio bioPU putas. Bandymai neparodė analogiško poveikio SND putų sintezei.



5 pav. Biopoliolių maišymo poveikis putų tankiui (A) ir stipriui gniuždant (B). Čia, D, H ir S atitinkamai SND, KSS ir CRI

Eksperimentų metu gniuždomojo stiprio skirtumai neatskleidė nuoseklių tendencijų. Nepaisant to, ŽG biopoliolių dariniai (reagentų mišiniai) nulėmė statistiškai reikšmingą ($p < 0,01$) kitimą – aukštesniais ISO buvo susintetintos daug stipresnės putos. Ir, atvirkščiai – SND ir KŠS putos pasižymėjo daug mažesniais stipriais aukščiausiu ISO lygiu (t. y. lyginant ISO 230 su 172,5). Didžiausias pokytis, esant žemesniam ISO, būdingas CRI putoms, kur stipriai gniuždant sumažėjo nuo pradinių 254,0 kPa, esant ISO 115, iki 161,75 kPa, esant ISO 172,5. Kalbant apie biopoliolių maišymą, strategija neparodė aiškios tendencijos SND putų atveju, kaip matyti 5 paveiksle. O KŠS ir CRI putų atsparumas gniuždymui buvo daugiau nei dvigubai mažesnis, sumaišius su ŽG biopolioliu santykiu 1:1. Kaip ir anksčiau, maišymas turėjo didesnę poveikį nei ISO pakėlimas nuo 172,5 iki 230. Tai dar kartą patvirtina strategijos veiksmingumą.

Siekiant nustatyti galimą šių dviejų strategijų sinergiją, taip pat buvo išbandyti ir kompozitai, paveikti ISO manipuliavimo ir maišymo. Nepaisant to, kad didesnis sumaišytų biopoliolių darinių ISO santykis dar labiau sumažino tankį ir stiprį, tam tikrais atvejais įtaka buvo nedidelė ir net dviprasmiška. Kombinuotas metodas davė vieną teigiamą rezultatą: galima pagaminti KŠS ir CRI putas, kurių tankis mažesnis nei 100 kg/m^3 , esant ISO 115, veiksmingai padidinant bendrą tvarių medžiagų frakciją (TMF). Pavyzdžiui, H115-1:1 turi 44,1 % TMF, palyginti su 32,0 % H230 putų atveju.

Tiriant pagamintų putų vandens absorbciją, SND produktai pasižymėjo lėčiausia kinetika – net geresniais rezultatais nei kai kurios ŽG biopoliolio putos. Pažymėtina, kad reikšminga išimtis buvo B115 – čia vandens lašai buvo absorbuojami labai greitai. Remiantis šiuo rezultatu galima teigti, kad, esant žemam ISO santykiui, ŽG putose prastai vyksta tinklinimasis, o taip pagausėjusios laisvos hidrofilinės grupės gali lengviau sąveikauti su vandeniu. Tiek KŠS, tiek CRI produktai absorbavo vandenį greičiau nei tie, kuriuose yra SND darinių. Manoma, kad mažesni hidroksilo skaičiai yra atsakingi už šį prastesnį parametą.

Putų porų morfologija, tikrinta mikroskopu, atskleidė heterogeniškumą porų dydžiu. Vidutiniški putų porų dydžiai buvo ganėtinai dideli, svyruojantys nuo 250 iki $525 \mu\text{m}$, o tai rodo, kad tokių putų naudojimas terminiai izoliacijai nebūtų optimalus, o numanomas minimalus teorinis šilumos laidumas būtų $15 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ priimant uždarų porų struktūrą (Widya & Macosko, 2005). Lyginant skirtingų žaliavų biopoliolius, biomasės biopolioliai bendrai pasižymėjo mažesniais porų dydžiais, vidutiniškai 320– $370 \mu\text{m}$, palyginti su ŽG biopolioliais ($\sim 400 \mu\text{m}$), naudojant ISO 230. Galima teigti, kad čia suskystinimo likučiai veikia kaip porų formavimosi pradžios vietos.

Akivaizdų ir reikšmingą atvirų porų kiekį patvirtino bioPU produktų SEM analizė. Ant pagamintų putų vidinių porų struktūrų yra dar mažesnių, dažnai atvirų, porų. Pastarųjų porų dydis yra reikšmingas ir leidžia geriau suprasti, kodėl šios putos pasižymi didele vandens absorbcija.

3.3.1. Šiluminės savybės ir toksiskumas gaisro metu

Remiantis TGA analize, biomasės biopoliolių pagrindu pagaminti produktai pasižymėjo kiek didesniu šiluminiu stabilumu (T_{50} pasiekta 511–527 °C, palyginti su 474 °C) ir didesniu šilumos srautu (130–169 ir 101,5 mW), palyginti su komerciniu PU putų analogu. Kita reikšminga išvada buvo skirtumai tarp biopoliolių PU ir komercinių putų pelenų kiekių (8–9, palyginti su 1 %). Produktų maišymo poveikis KSS putų stabilumui buvo nedidelis. T_{50} pasistūmė ties 526 °C vietoj pradinio 517 °C, o pagrindinė irimo smailė persikėlė į 546 °C vietoj 543 °C. O SND putos pasižymėjo geresniu šiluminiu stabilumu, esant tokiam pačiam ISO santykiui, nei ŽG biopoliolio putos. Literatūroje taip pat teigiama, kad biomasės likučiai gali atlikti stabilizuojantį vaidmenį PU gaminiuose (Huang, et al.). FT-IR spektrai buvo užregistruoti siekiant įvertinti terminio irimo metu išsiskiriančias dujas. Junginiai išsiskyrė praktiškai identišškai: pagrindinio irimo etape juos daugiausia sudarė CO, CO₂ ir H₂O. Rezultatai patvirtino, kad visos putos, biopoliolių pagrindu ir komercinės, patyrė terminį aerobinį irimą, būdingą standžioms PU putoms.

Putų degumui ištirti buvo naudojama mikroskalės degimo kalorimetrija. Palyginti su komercinėmis putomis, specifinės didžiausios šilumos išsiskyrimo normos (pHRR) buvo mažesnės tiek ŽG, tiek biomasės biopoliolių PU putų atvejais. Skirtumai buvo reikšmingiausi KSS ir CRI produktuose, kur pHRR ir bendros išsiskyrusios šilumos vertės (THR) buvo užfiksuotos atitinkamai tarp 63,18–75,92 W/g ir 59,49–77,14 W/g bei 15,09–19,2 MJ/kg ir 15,97–18,2 MJ/kg.

Taigi manoma, kad šie gaminiai kelia kiek mažesnę gaisro plitimo riziką nei išbandytos komercinės PU putos, nes biopoliolių produktų pirolizės dujos degdamos išskiria šilumą mažesniais greičiais. Dėl didesnių darinių ISO santykių pHRR ir THR buvo didesni. Tačiau strategija leido sumažinti ankstyvo šilumos išsiskyrimo smailes (užfiksuotas 175–200 °C diapazone), atspindinčias nesurištų ir silpnai surištų biopoliolio sudėtyje esančių glicerolio ir gliceridų skilimą. Panašūs skirtumai taip pat buvo pastebėti, kai putos buvo gaminamos naudojant skirtingų žaliavų biopoliolius. Nors ne visada taip ryškiai, kaip SND atveju, paprastai drėgnos biomasės putos pasižymėjo didesnėmis pradinėmis šilumos išsiskyrimo normų smailėmis. Kita vertus, buvo parodyta, kad biopoliolių maišymas gali sumažinti žemo

ISO SND putų degumą. To paties negalima pasakyti apie KŠŠ ir CRI biopoliolių putas.

Šiame tyrime prastai vėdinamų gaisrų pavojus buvo patvirtintas stebint degimo sąlygomis išsiskiriančių CO₂ kieki: jis artėja prie didžiausios teorinės vertės ~1,95 g/g, esant dideliame oro ir kuro santykiui (mažam ϕ). Esant nepakankamai vėdinamoms sąlygoms, oksidacija yra slopinama, o nevisiško degimo produktų, tokių kaip CO ir HCN, išeigos pradeda didėti. Sukurtas nepakankamai vėdinamas gaisro scenarijus taip pat sukėlė ir didžiausią išsiskiriančių dūmų tankį. Daugiausiai CO ir HCN išsiskyrė aukštos temperatūros prastai vėdinamomis gaisro sąlygomis – atitinkamai 172,2 mg/g ir 6,19 mg/g. Šios vertės yra toksiškų išeigų, būdingų degant standžioms PU putoms, diapazono žemutinėje dalyje (McKenna & Hull, 2016). Taigi, naudojant tokius biomasės biopoliolių PU produktus, galima išgauti papildomą naudą sumažinant bendrą konstrukcijos toksiškumą gaisro metu.

3.3.2. Putų stabilumas ir bioskaidumas

Biopoliolių putos pasižymėjo dideliu matmenų stabilumu, pailgėjusios mažiau nei vienu procentu. Priežastinių ryšių tarp padidėjusio ISO santykio ir stabilumo nenustatyta. Dėl nereikšmingo skirtumų masto pokyčiai buvo siejami su eksperimentine putų struktūros variacija. Kitiems tyrėjams taip pat pavyko pagaminti didelio matmenų stabilumo biopoliolių PU produktus (Marcovich, Kurańska, Prociak, Malewska, & Kulpa, 2017).

Biopoliolių putų bioskaidumo tyrimai parodė, kad galutiniai D230, H230 ir S230 putų masės nuostoliai po 5 mėnesių dirvožemyje buvo atitinkamai 13,71, 25,39 ir 24,18 %. Vertinant mėnesinius pokyčius, skirtingų biomasės žaliavų putų rezultatai taip pat nebuvo vienodi: D230, H230 ir S230 atitinkamai 0,39, 0,25 ir 0,53 % per mėnesį. Šios vertės yra daug didesnės nei naftos pagrindu sintetinamo PU, įprastai neviršijančių poros procentų per metus (Gómez, Luo, Li, Michel, & Li, 2014). Atliktos morfologinės analizės būdu buvo nustatyti mikroorganizmai, gebantys augti ant šių putų. *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicilium* ir *Trichoderma* genčių grybai buvo įvertinti kaip galintys panaudoti putas kaip augimo substratą.

3.3.3. Putų ekotoksiškumo potencialas

Mėginiai, surinkti 24 val. trukmės soksleto ekstrakcijos metu, buvo tiriami GCMS metodu ir atliekant ekotoksikologines filtratų analizes. Tarp identifikuotų toksiškiausių junginių smailių:

- benzenas, 1,2,4-trimetilbenzenas pasižymi ūmiu toksiškumu vandens organizmams (96 val. EC₅₀ dumbliuose: 2,4 mg/l), neatitinka kriterijų, kad būtų lengvai biologiškai skaidomas, atsparus hidrolizei;

- anilinas – ūmiai ir lėtiškai toksiškas (48 valandų EC₅₀ dafnijose: 0,16 mg/l), tačiau lengvai biologiškai skaidomas ir nebioakumuliuojantis;
- 4-karenas – ūmiai toksiškas žuvims (96 val. LC₅₀: 0,32 mg/l), tačiau lengvai biologiškai skaidomas vandens sistemose;
- benzenetanaminas – lėtiškai pavojingas vandens aplinkai (48 val. EC₅₀ dafnijose: 18,2 mg/l), tačiau lengvai biologiškai skaidomas.

Atsižvelgiant į aptiktų junginių kieki, numanoma, kad ekotoksiškumas turėtų būti didesnis už teorinį benzeno skaičiavimą. Jau nekalbant apie augimą galimai slopinančius ir GCMS metodika neaptiktus junginius. Manoma, kad keli junginiai, kurie nebuvo aptikti ŽG biopoliolio putų filtratuose, yra kilę iš biomasės žaliavos. Pavyzdžiui, 2-propilmalono rūgštis anksčiau buvo aptikta ir superkritinio mikrodumblių hidroterminio suskystinimo vandeninėje fazėje. O aptiktasis oktilmetoksiacetatas yra laikomas lignino makrostruktūrų dariniu. Galiausiai, nors ftalatai dažnai patenka ir į nuotekų valymo įrenginius, pranešama ir apie tokių šių junginių esterių pasisavinimą augaluose (Sun, Wu, & Gan, 2015).

Apskritai pagamintų putų ekotoksiškumas yra panašus į komercinio produkto naftos pagrindu (55,2 %), įvertintas nuo mažesnio (27,2 %) iki didesnio (73,0 %) ekotoksinio slopinimo. BioPU putos, kurių sintezėje buvo naudojamas aukštesnis ISO santykis ir mažesnės biomasės biopoliolio frakcijos, pasižymi didesnio ekotoksikologinio potencialo produktais. Pirmąjį teiginį ypač gerai patvirtina stipri teigiama koreliacija ($R^2 = 0,948$), o ryšys tarp biomasės biopoliolio kiekio ir ekotoksiškumo nebuvo parodytas tokiu pat aukštu pasitikėjimo lygiu.

3.3.4. Putos, susintetintos naudojant optimaliomis sąlygomis pagamintus biopoliolius

Šių eksperimentų metu buvo pastebėta, kad naudojama žaliava yra pagrindinis putų savybes keičiantis veiksnys, o lengviausios putos buvo gautos iš SND biopoliolių, po to atitinkamai iš KŠŠ ir CRI produktų. Pažymėtina, kad šie biopolioliai sudarė mažiau reaktyvius mišinius esant žemam ISO santykiui ir tam tikrais atvejais net nesusiformavo mechanškai stabilios PU putos. Nepaisant to, naudojant visų biomasės tipų biopoliolius, esant ISO 172,5, buvo įmanoma pagaminti mažesnio nei 100 kg/m³ tankio putas. Tačiau, padidinus ISO santykį arba iš anksto sumaišius biomasės produktus su ŽG biopolioliais, buvo pagamintos dar lengvesnės KŠŠ ir CRI putos, pasiekusios 50 kg/m³ ribą.

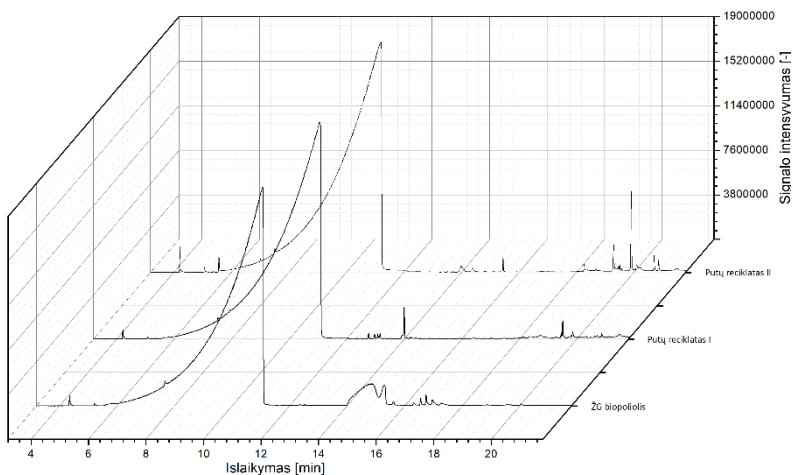
Filtruotus biopoliolius buvo sunkiau sėkmingai panaudoti esant žemam ISO; mechanškai stabilios putos buvo susintetintos tik esant ISO 230

arba ISO 172,5, kai jie buvo maišomi su ŽG biopolioliais. Tai dar kartą patvirtina iškeltą teiginį, kad SND ir CRI suskystinimo likučiai yra naudingi PU polimerizacijai ir turi stabilizuojamąjį poveikį. Priklausomai nuo putų panaudojimo srities, atrodo, kad pramoniniu požiūriu optimalios su trijų žaliavų biopolioliais sintetinamų putų dariniai skiriasi. SND pasiekė $60,5 \pm 2,1$ kPa stiprį gniuždant, esant $59,9 \pm 1,6$ kg/m³ tankiui gaminant ISO 172,5, KSS pasizymėjo $88,3 \pm 11,8$ kPa, esant $67,5 \pm 23,3$ kg/m³ sintetinant ISO 230. Galiausiai $91,3 \pm 21,5$ kPa stiprio ir $58,6 \pm 9,4$ kg/m³ tankio CRI putos buvo išgautos maišant 1:1 santykiu su ŽG biopolioliu ir gaminant ISO 230.

3.3.5. Pakartotinis biopoliuretano putų panaudojimas

Sąlygos, panašios į nustatytas biomasės biopolioliams gaminti, buvo nepakankamos, kad būtų užtikrintas didelis D20 putų suskystinimo efektyvumas. Po pirmosios rūgštimi katalizuojamos pakopos buvo užregistruotas vos $34,66 \pm 2,3$ % SL, reciklato rūgščių skaičius buvo mažesnis nei 2 mgKOH/g. Antroji pakopa nepagerino konversijos reikšmingai – galutinis SL pasiekė $36,37 \pm 1,4$ %. Reciklatas pasižymėjo 193 mgKOH/g hidroksilo skaičiumi. Antrųjų eksperimentų, atliktų aukštesnėje suskystinimo temperatūroje, metu gauti daug geresni rezultatai ir nustatytas potencialas tiesiogiai perdirbti PU putų kompozitus. Nustatyta, kad D20 putų galutinis SL buvo $92,40 \pm 2,7$ %, o hidroksilo skaičius tokiomis sąlygomis: 227 ± 10 mgKOH/g. Taigi katalizinis ŽG medijuojamas skystinimas sėkmingai vyksta daug žemesnėje temperatūroje nei nustatytas pagamintų PU putų terminis irimas (žr. skyrių apie putų savybes).

6 pav. pateikiamas grafinis palyginimas tarp užregistruotų ŽG biopoliolio ir dviejų putų reciklatų, pagamintų skirtingomis suskystinimo sąlygomis, GCMS chromatogramų. Nors trys lyginti polioliai buvo panašūs dėl glicerolio sudėties dominavimo, pastebėti keli pagrindiniai skirtumai. Kalbant apie ŽG biopoliolį, abiejuose reciklatuose nebuvo aptikta 1,4-dioksano-2,6-dimetanolio, 1-butoksietoksi-2-propanolio ir butano rūgšties smailių. Tarp dviejų perdirbtųjų medžiagų buvo panašumų: pasikartojančios metilo esterio, bifenildiamino, kuris yra poliuretano tarpininkas, smailės. Nors pirminis perdirbtas produktas pasižymėjo viena anilino smaile (20,9 min.), įtariama, kad antrajame reciklate yra daug daugiau šios medžiagos, nes net 5 aptiktos smailės buvo identifikuotos kaip anilinas – tipinis aromatinių izocianatų PU putų skilimo produktas. Antrajame reciklate, ties 18,3 min., buvo aptikta ryški smailė, priskirta karbamo rūgšties esterui – dar vienam PU sintezės metu susidarančiam tarpiniam junginiui, patvirtinančiam efektyvų solvoterminį ardymą. Galiausiai smailės, atitinkančios RRME, buvo daug intensyvesnės reciklate, gautame skystinant aukštesnėje temperatūroje.



6 pav. GCMS chromatogramos, lyginančios ŽG biopoliolio ir dviejų bioPU putų reciklatų (žemesnio ir aukštesnio SL) sudėtis

Panaši tendencija buvo pastebėta putose, gamintose su perdirbtu putų reciklatais, kaip ir filtruotose biomasės produktų putose: norint užtikrinti tinkamą putų susidarymą ir stabilią galutinę PU kompozitų struktūrą, buvo reikalingi aukšti ISO santykiai. Iš tiesų buvo neįmanoma pagaminti gerų savybių putų, net esant ISO 230, naudojant antrąjį reciklatą. Kita vertus, neužbaigtas suskystinimas (žematemperatūris reciklatas) davė stabilų produktą naudojant ISO 172,5: $89,5 \pm 13,4$ kPa stipris gniuždant ir $88,0 \pm 10,1$ kg/m³ tankis. Vis dėlto maišymas su ŽG biopolioliais nepagerino pagamintų PU putų savybių. Tačiau čia sėkmingai pasitarnavo filtravimas – pavyko antrąjį reciklatą panaudoti bandymuose ir išgauti $107,0 \pm 4,2$ kPa stiprio ir $74,1 \pm 11,3$ kg/m³ tankio putas, kai buvo formuojama pagal ISO 172,5 ir 1:1 santykiu maišant reciklatą su ŽG produktu. O putos su pirmuoju perdirbtu produktu po filtracijos pasižymėjo geresnėmis savybėmis: $115,0 \pm 17,7$ kPa stipriu ir $71,1 \pm 21,0$ kg/m³ tankiu. Priešingai nei kaip buvo su biomasės biopoliolių putomis, naudojant perdirbtus produktus, naudinga pašalinti skystinimo likučius, nes atsiskleidė likusių kietųjų medžiagų sintezę slopinančios savybės.

PU putos buvo sintetintos ir naudojant bioPU adhezyvų reciklatą. Jo ekonomiškai perspektyvus panaudojimas kaip hidroksilo grupių šaltinis standžių PU putų gamybai buvo ribotas. Abiejų tipų putos, pagamintos

esant aukštiesiems ISO santykiams ir maišant su ŽG biopoliolium, pasižymėjo mažu stipriu gniuždant (<39 kPa) ir dideliu trapumu. Tik putos, gautos naudojant filtruotą reciklatą pagal ISO 230, buvo prilyginamos kitoms šio tyrimo metu pagamintoms putoms. Jos pasižymėjo $91,5 \pm 13,0$ kPa stipriu ir $58,9 \pm 22,4$ kg/m³ tankiu. Tačiau nepavyko PU putų sintezės įvykdyti su žemų ISO santykių dariniais. Tai rodo, kad, norint apeiti prastą putojimo kinetiką, kuria pasižymi bioPU adhezyvų reciklatas, reikia iš pagrindų keisti sudėtį (pvz., į mišinį įdėti ir fizinį putinimo agentą).

3.2. BioPU adhezyvų sintezė

Pagamintų adhezyvų savybių tyrimai parodė palyginti didelę stiprio tempiant verčių dispersiją visame eksperimentiniame darinių diapazone. Dalis adhezyvų pateko tarp dviejų bandytų komercinių PU adhezyvų stiprių (5,77–11,03 MPa). Kita vertus, ŽG biopoliolio pagrindu pagaminti adhezyvai (B135, B202.5 ir B270), nepaisant naudoto aukšto ISO santykio, nepasiekė minimalios ribos – jų stipris buvo įvertintas atitinkamai $5,22 \pm 0,9$ MPa, $4,69 \pm 1,8$ MPa ir $4,06 \pm 0,9$ MPa sintetinant ISO 135, ISO 202.5 ir ISO 270 santykiais. Stipriausi skirtingų biomasių kompozitai buvo atitinkamai $6,37 \pm 0,7$ MPa, $7,01 \pm 0,4$ MPa ir $5,92 \pm 1,4$ MPa naudojant SND, KŠS ir CRI produktus. Nepaisant to, kad biomasė sudaro tik iki 10 % visos biopoliolių masės, galutinių produktų savybės, ypač hidroksilo skaičius ir klampa, labai skyrėsi. Apskritai didelės klampos polioliai yra nepageidaujami, nes jie kelia technologinių sunkumų ir neužtikrina visiškos polimerizacijos. Tačiau čia pateikti duomenys rodo, kad galima pagaminti stiprius adhezyvus net ir su klampiaisiais KŠS ir CRI biopoliais, jei, žinoma, jie yra tinkamai sumaišomi.

ISO santykio keitimas nepasižymėjo statistiškai reikšmingu poveikiu pradiniais ŽG ir SND adhezyvų stipriams. Kadangi SND adhezyvai pasižymėjo pakankamu stipriu esant žemam ISO ir padidino produktų TMF (82,2 %, palyginti su 77,9 %, atitinkamai D0,2 ir D270 kompozituose), kiti SND adhezyvai buvo ruošiami būtent pagal ISO 135. Tačiau KŠS adhezyvai turėjo būti gaminami esant aukštesniam ISO, nes ISO 135 produktai visiškai nesukietėjo, o pirmasis priimtinas kietėjimas buvo pastebėtas taikant ISO 202,5. Panašiai buvo ir su CRI biopoliolių pagrindu pagamintais adhezyvais – juos taip pat reikėjo ruošti naudojant didesnę ISO santykį. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad CRI produktų atsparumas tempimui labai priklauso nuo ISO santykio ($p < 0,01$). Apskritai PU adhezyvuose didesnę tempiamąją stiprį galima pasiekti aukštesniais ISO tik iki izocianato grupių prisotinimo reagentų mišinyje.

Žaliavos dalelių dydis ir drėgmės kiekis turėjo skirtingą poveikį trijų žaliavų pagrindu pagamintiems adhezyvams. Pavyzdžiui, SND produktuose nebuvo pastebėta jokios reikšmingos priklausomybės. Tačiau

dalelių dydis buvo svarbus CRI adhezyvuose, kur, naudojant mažų dalelių dydžio miltelius (t. y. $<0,2$ mm), buvo pagaminti stipriausi produktai: $5,92 \pm 1,4$ MPa stiprio tempiant, palyginti su $4,86 \pm 1,0$ MPa, kai buvo naudoti 0,5–1 mm milteliai. Tačiau, sintetinant adhezyvus su iš sausų ir drėgnų (20 % SM) CRI miltelių gautais biopolioliais, reikšmingų skirtumų nebuvo pastebėta. Didžiausią įtaką šie du parametrai turėjo KSS adhezyvų stipriui. Statistiškai stipresnius ($p < 0,05$) produktus buvo galima pagaminti naudojant didesnio dydžio (0,5–1 mm) daleles ir sausą KSS žaliavą. Čia su 0,5–1 mm biopolioliais buvo pagaminti $7,01 \pm 0,4$ MPa adhezyvai, palyginti su $6,18 \pm 0,8$ MPa $<0,2$ mm miltelių atveju. $7,01 \pm 0,4$ MPa stiprio sausos žaliavos biopoliolio pagrindu pagaminti KSS adhezyvai buvo pranašesni nei $4,77 \pm 1,2$ MPa produktai, pagaminti su 20 % SM KSS biopolioliu.

Pasitelkus kitą strategiją – biomasės biopoliolių maišymą su ŽG produktais, taip pat buvo siekiama išgauti didesnio stiprio tempiant adhezyvus. Eksperimentų rezultatai reikšmingai skyrėsi. SND adhezyvuose nebuvo pastebėta aiški tendencija, o statistiškai reikšmingas pagerėjimas nustatytas tik maišant santykiu 1:2 ($p < 0,01$). Maišant kitus du biomasės biopoliolius – KSS ir CRI, buvo pastebėta neigiama koreliacija – silpnesni produktai su maišytais biopolioliais.

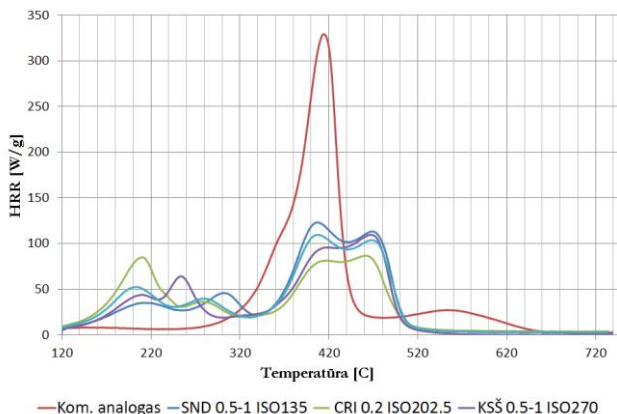
3.2.1. Šiluminės savybės ir toksiskumas gaisro metu

Palyginti su komerciniu analogu, biopoliolių adhezyvai pasižymėjo kur kas žemesne pradine terminio irimo temperatūra, o tai rodo daug mažesnę šiluminę stabilumą. Pirmasis irimo etapas, atitinkantis uretano ryšių disociaciją į izocianatus ir alkoholius ir (arba) aminus ir olefinus, įvyko anksčiau, esant ~ 330 °C temperatūrai, palyginti su ~ 405 °C naftos PU produktų atveju. Antrasis / trečiasis skilimo etapai anksčiausiai prasidėjo kaitinant ŽG ir SND adhezyvus, ~ 540 °C temperatūroje, po to KSS ir CRI produktuose, ~ 550 °C, ir komerciniame produkte – ties 560 °C. Šios egzoterminės reakcijos yra apibrėžiamos tolimesniu uretano ir poliolio struktūrų irimu (Kong, Liu, & Curtis, 2011). Kita vertus, vykstant beliepsnei oksidacijai, išsiskyrusių dujų profiliai, kaip parodė FT-IR duomenys, buvo panašūs. Pagrindiniai neatitikimai, palyginti su naftos PU adhezyvų lakiaisiais junginiais, buvo pastebėti ten, kur komercinis analogas pasižymėjo slopinamu PU irimu, susidarant nevisiško degimo produktams.

Terminiškai labilūs lignoceliuliozės dariniai (pvz., cukrų oligomerai, pektinai) ir nesurištas glicerolis lemia žemesnę bioPU irimo temperatūrą, užregistruotą KSS ir CRI produktuose. Pirmieji junginiai paprastai suiro esant žemesnei nei 300 °C temperatūrai, o glicerolio pagrindinė irimo smailė pasirodė maždaug ties 240 °C. Dėl mažų šių biopoliolių hidroksilo skaičių pasiekti didelį stabilumą ir įveikti prastą tinklinimąsi pavyko tik sintezės

metu naudojant aukštus ISO santykius. Tai patvirtina uždelstas terminis irimas, atsirandantis dėl izocianato pertekliaus. Šiame tyrime pranašiausi buvo SND biopoliolių adhezyvai. Juose taip pat buvo pastebėta tendencija, kai apdorotos ir termiškai stabilios kietosios medžiagos (kurių sudėtyje dominuoja neorganinės medžiagos) pakeičia dalį ŽG darinių ir padidina bendrą bioPU kompozito stabilumą. Biomasės biopoliolių adhezyvai pasižymi didesniu susidarančio kokso kiekiu, atsirandančiu dėl suskystinimui atsparių struktūrų biomasėje, ypač SND dariniuose – pelenuose.

Nepaisant greito bioPU adhezyvų terminio irimo, anaerobinėmis sąlygomis didžiausias šilumos išsiskyrimo greitis yra daug mažesnis nei komercinių adhezyvų, kiekybiškai įvertintas mažiausiai 2,5 karto mažesnis, kaip parodyta 7 paveiksle. Nors tai rodo pranašumą atsižvelgiant į sumažėjusį ugnies plitimo potencialą, šilumos išsiskyrimo smailės esant ~200 °C rodo, kad tiek komerciniai, tiek biopoliolių pagrindu pagaminti produktai, būdami termiškai plonos PU medžiagos, turėtų pasižymėti panašiais užsidegimo laikais, veikiant intensyviai išorinės šiluminės spinduliuotės srautui. Atlikus mikroskalės degimo kalorimetrijos bandymus, skirtingas žaliavos dalelių dydis ir sausųjų medžiagų kiekis neturėjo reikšmingos įtakos šiam parametrai. Tačiau, maišant biomasės biopoliolius su ŽG produktais ir keičiant darinių ISO santykius, buvo įmanoma pakeisti pradinę šilumos išsiskyrimo smailę. Kita vertus, šios strategijos lemia šiek tiek didesnes pHRR vertes. Esant aukštam ISO santykiui, pagrindinės šilumos išsiskyrimo smailės atsiranda ~405 °C. Tačiau nebuvo nustatyta aiški koreliacija tarp užregistruotų pHRR verčių ir naudojamų ISO santykių. Kita vertus, duomenys rodo, kad biomasės žaliavos pasirinkimas yra lemiamas faktorius. Čia ŽG ir SND biopoliolių adhezyvai pasižymėjo didžiausiais ir palyginamais vidutiniais pHRR: ~130 W/g, o analogiškos vidutinės KSS ir CRI produktų vertės buvo daug mažesnės: ~100 W/g.



7 pav. Mikroskalės degimo kalorimetrijos kreivės, apibūdinančios HRR kitimą oksiduojantis komercinio ir bio-PU adhezyvų pirolizės produktams

Kūgio kalorimetrijos tyrimai patvirtino pradinį susirūpinimą dėl didesnių HRR smailių. Rezultatai rodo didelį skirtumą tarp komercinio naftos produkto ir bioPU adhezyvų, nors visų tiriamų bandinių nustatyti uždegimo laikai buvo panašūs (14–18 s). BioPU adhezyvai pasiekė didžiausią šilumos išsiskyrimo tempą šiek tiek vėliau (vidutiniškai ~52 s), palyginti su komerciniu produktu (~40 s). Dalelių dydžio ir žaliavos drėgmės kiekio įtaka buvo pastebima, tačiau neturėjo reikšmingo poveikio bendram medžiagų degumui ar gaisro plitimui, ką įrodo ir panašūs degimo intensyvumo augimo tempai (FIGRA). Nepaisant to, kad KŠŠ ir CRI adhezyvai pasižymėjo šiek tiek mažesniu bendru išsiskyrusios šilumos kiekiu, buvo nustatyta, kad jų FIGRA rodikliai buvo šiek tiek prastesni. Nepaisant to, jie vis tiek buvo pranašesni už komercinį analogą: atitinkamai 7,73 W/s ir 7,57 W/S, palyginti su 13,26 W/s.

Daugiausia nerimo keliantys duomenys buvo tai, kad gerai vėdinamo gaisro metu bioPU ir komerciniai adhezyvai pasižymėjo ypač skirtingais išsiskiriančių CO ir matomų dūmų kiekiais. Esant tokioms liepsnos sąlygoms, biopoliolių adhezyvų toksiškumas yra mažesnis. Biopoliolių produktais klijuoti bandiniai išskirdavo mažiau dūmų (0,1, palyginti su 0,2 m²/s²) ir CO (0,04, palyginti su 0,5 g/g), palyginti su bandiniais, klijuotais komerciniais PU adhezyvais. Kita vertus, CO₂ išeiga buvo panaši – vidutiniškai 0,14 g vienam gramui degančių adhezyvų.

Nors SND adhezyvai šiek tiek pralenkia komercinę alternatyvą esant mažam kuro ir oro santykiui ($\varphi \approx 0,5$), kaip rodo kūgio kalorimetrija, biopoliolio adhezyvai išskiria daugiau toksinių junginių išplitusio gaisro atvejais. Čia SND adhezyvais klijuotas kompozitas pasižymėjo didesnėmis

dalinėmis efektyviomis dozėmis, o tai rodo, kad gyventojai turėtų mažiau laiko pabėgti iš patalpos iki sąmonės netekimo kilus gaisrui uždaroje patalpoje. CO išeigos praktiškai išliko nekintančios per visus eksperimentus ir buvo priskirtos medienos degimui. Lyginant masės nuostolius, panašios tendencijos buvo pastebėtos visose tiriamose medžiagose:

- beveik pilnu degimu esant gerai vėdinamoms sąlygoms;
- didesniais kiekiais kokso esant nepakankamai vėdinamoms sąlygoms ir deginant žemesnėje temperatūroje.

3.2.1. Adhezyvų stabilumas ir bioskaidumas

Šio tyrimo metu pagaminti adhezyvai buvo daug hidrofiliškesni nei tirti komerciniai analogai. Kai kurie kompozitai absorbavo netgi daugiau nei 50 ar net 100 % savo svorio. ŽG produktai pasirodė prasčiausiai, jie sugėrė iki 119 % vandens, o, esant aukštesniems ISO santykiams, – dar daugiau. SND adhezyvus taip pat neigiamai paveikė aukštesni ISO santykiai: D270 vandens pasisavinimas buvo 25 % didesnis nei D0,2 produkto. KSS ir CRI adhezyvų vandens absorbcijai didžiausią įtaką turėjo maišymas. Maišant biopoliolius santykiu 1:1, vandens absorbcija buvo daug didesnė – atitinkamai 91 %, palyginti su 26 %, ir 57 %, palyginti su 15 %. Džiūvimo kinetikos tyrimas atskleidė panašią priklausomybę: ŽG adhezyvų masės nuostoliai buvo mažiausi per 24 val., o ir aukštų ISO SND adhezyvai išskyrė drėgmę lėčiau. Kita vertus, KSS ir CRI produktuose maišymas neturėjo įtakos.

Hidrolizinio stabilumo bandymo rezultatai buvo teigiami – nė vieno iš adhezyvų stipris tempiant nebuvo mažesnis už prieš tai nustatytą pradinę vertę. Apskritai didesnis dalelių dydis užtikrino didesnę stiprį tempimui. O žaliavų drėgmės kiekio poveikis trijų biomasės tipų biopoliolių produktuose skyrėsi: SND ir KSS statistiškai reikšmingo skirtumo nenustatyta, o sausas CRI pasižymėjo didesniu stipriu. SND adhezyvai nebuvo paveikti didėjant ISO santykiams, kitų dviejų biomasių produktai išlaikė didesnę tempiamąją stiprį esant aukštesniems ISO santykiams. Galiausiai, nors ir neturėdamas įtakos SND stipriui, biomasės biopoliolių maišymas su ŽG variantais padidino galutinius tempiamuosius KSS ir CRI adhezyvų stiprius. Pastarieji duomenys rodo, kad maišymas iš tikrųjų gali būti efektyvus sprendimas gaminti adhezyvus, kurie, kaip įtariama, gali būti eksploatuojami aukštesnių drėgmės lygių sąlygomis.

Siekiant patikrinti dalinio kietėjimo 3 dienų periodu hipotezę, buvo tirti mėnesį laikomų adhezyvų mėginių tempiamieji stipriai. Numatomi rezultatai pasitvirtino, kai kurių laikytų kompozitų vidutinis stipris tempiant pakilo net dvigubai. Tačiau duomenys rodo, kad toks ilgalaikis kietėjimas neigiamai koreliuoja su ISO santykiu, neatsižvelgiant į naudotą pradinę

žaliavą. Pranešama, kad biopoliolio maišymas turi labai panašų poveikį kietėjimo trukmei – ŽG biopoliolių adhezyvų stipris tempiant buvo iki 250 % didesnis nei nustatytos 3 dienų pradinės vertės. Nors poveikis kitame diapazono gale nėra toks ryškus, kaip ISO santykių atveju, 100 % biomasės biopoliolių gaminiai pasižymėjo reikšmingai mažesniu galutinio stiprio padidėjimu.

Nustatyti biopoliolių adhezyvų masės nuostoliai po 5 mėnesių dirvožemyje buvo dideli – nuo 21,6 iki 46,49 %. Nors bioPU produktų biologinis skaidumas buvo daug didesnis nei komercinio adhezyvo, bendrai užfiksuotas skaidumas buvo mažas, ir bandytuose kompozituose jis svyravo nuo labai mažo (0,02 %/mėn.) iki santykinai didelio (0,89 %/mėn.). Tyrimo metu nebuvo nustatyta, kad ryšiai su maišymu, ISO santykiais ir žaliavų tipais yra priežastiniai. Taip pat nėra jokių požymių, kad biomasės skystinimo likučiai ar bendras TMF paveiktų biopoliolių pagrindu susintetintų PU adhezyvų bioskaidumą. Mikroorganizmai, izoliuoti nuo 5 mėnesius irusių bandinių, buvo užauginti ir identifikuoti morfologiškai. Buvo nustatyta, kad *Aspergillus sp.*, *Fusarium sp.*, *Penicilium sp.* ir *Trichoderma sp.* grybų ir pelėsių gentys gali naudoti PU adhezyvus kaip tinkamą substratą kolonizacijai.

Galiausiai buvo nustatyta, kad pagaminti bioPU adhezyvai yra mažiau struktūriškai stabilūs. Kai komercinis produktas nepailgėjo po apdorojimo, bioPU bandinių matmenys pasikeitė net iki 2,95 %. Pokyčiai atitiko suskystinimo laipsnį – mažiausio SL biomasės biopoliolių produktų (SND) deformacijos buvo mažiausios, o didžiausio SL (CRI) – didžiausios. Lyginant adhezyvus, suformuotus su skirtingu dalelių dydžiu ir SM žaliavomis bei ISO santykiais, nebuvo aptikta aiškių priklausomybių. Tačiau buvo pastebėta koreliacija tarp maišymo su ŽG biopolioliu ir didesnio matmenų stabilumo. Nepaisant to, taip pasiekti pranašumai buvo nedideli.

3.2.2. Adhezyvų ekotoksinis potencialas

Kaip ir putų bandiniuose, bioPU adhezyvai buvo ekstrahuojami karštu vandeniu, o gautų filtratų metanolyje tirpi frakcija buvo analizuojama GCMS ir ekotoksiškumo metodais. Tarp aptiktų ir identifikuotų smailių šie junginiai buvo įvertinti kaip toksiškiausi:

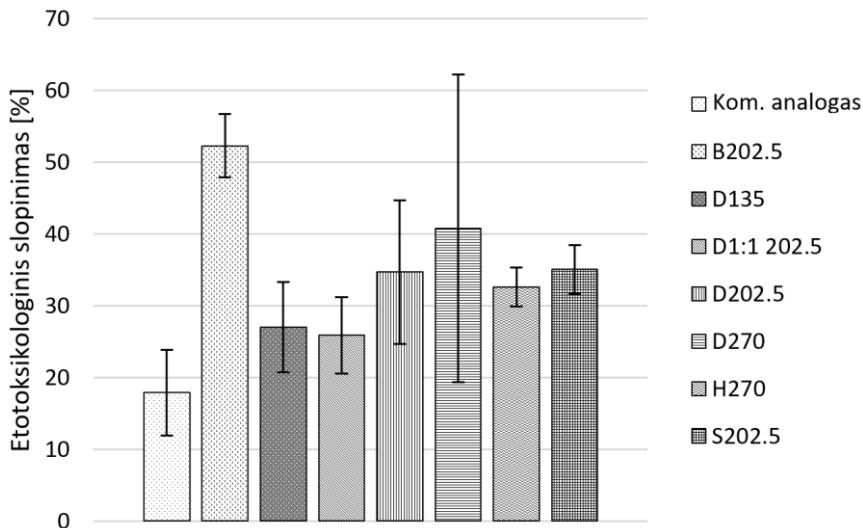
- benzenas, p-ksilenas, 1,2,4-trimetilbenzenas – ūmus toksiškumas vandens organizmams (96 val. EC₅₀ dumbliuose: 2,4 mg/l), atsparus hidrolizei;
- hidrazinas – ūmus poveikis vandens organizmams, kai jo kiekis yra <1 mg/l;
- cikloheksanolis – lėtinis pavojus vandenyje (21 paros NOEC: 0,953 mg/l);

- n-pentadekanolis – lengvai biologiškai skaidomas, tačiau lėtiškai toksiškas vandens organizmams (21 dienos lėtinis NOEC: 7,8 µg/l).

Kaip ir putų atveju, įtariama, kad užregistruotas ekotoksiškumas yra didesnis už teorinį benzeno ekvivalentinį skaičiavimą, nes ekotoksinį augimo slopinimą sukelia kompleksinis kelių toksinių junginių poveikis. Nepaisant patenkinamai geros teigiamos koreliacijos ($R^2 = 0,78$), toks metodas yra pernelyg supaprastintas, juo negalima numatyti bioPU adhezyvų ekotoksiškumo kiekybiškai, numatytoms reikšmėms skiriantis vidutiniškai $26,9 \pm 36 \%$ nuo nustatyto ekotoksinio slopinimo. 8 pav. parodyta, kaip kito tirtų adhezyvų filtratų nustatyti ekotoksikologiniai mikroorganizmų auginimo slopinimai. Visi pagaminti bioPU bandiniai pasižymėjo didesniu slopinimu nei tirtas komercinis analogas. Galima teigti, kad taip yra dėl pasiekto mažesnio tinklinimosi polimero struktūroje, kurį anksčiau parodė ir stiprio tempiant bei tirpumo vandenyje duomenys. Čia didžiausiu augimo slopinimu (40,8 %) pasižymėjo aukščiausio ISO darinys (D270). Ir, priešingai, dėl žemo ISO (D135) ir maišymo (D1:1) šie adhezyvai buvo mažiausiai ekotoksiški: atitinkamai 27,0 ir 25,9 %. Ši pasiūlyta priklausomybė buvo įvertinta kaip statistiškai reikšminga ($R^2 = 0,996$). Kaip nurodyta anksčiau, kritiškai ekotoksiški junginiai, aptikti bioPU adhezyvų filtratuose, buvo benzeno žiedus ir amino grupes turintys junginiai, kurie, kaip manoma, kyla iš PU sintezėje naudojamo izocianato. Lyginant ŽG ir biomasės biopoliolių produktus, nepaisant daug silpnesnės koreliacijos ($R^2 = 0,429$), ekotoksiškumas išties atrodo mažesnis pastaraisiais atvejais. Be kitų veiksnių, tai gali būti ir dėl suskystinimo likučių, esančių šių produktų sudėtyje, jie galimai išlaiko kai kuriuos hidrofobinius darinius (pvz., junginius benzeno pagrindu) kietos fazės.

3.2.3. Adhezyvai, susintetinti naudojant optimaliomis sąlygomis pagamintus biopoliolius

Žaliavos pasirinkimas, maišymas su ŽG biopolioliais ir ISO santykio keitimas turėjo didelį teigiamą poveikį bioPU adhezyvų pradiniam stipriui. Naudojant ISO 135, tik SND biopolioliai buvo tinkami ir pasižymėjo $6,98 \pm 1,4$ MPa stipriu tempiant. O pakankamai tvirti produktai, naudojant KŠŠ ir CRI biopoliolius, nebuvo išgauti net esant labai aukštam ISO 337,5. Nepadėjo ir maišymas su ŽG biopolioliu santykiu 1:1 – šių dvejų žaliavų adhezyvai pasižymėjo žemesniu stipriu nei iš anksto nustatytos ribos.



8 pav. Ekotoksikologinių susintetintų bioPU ir komercinio adhezyvų slopinimų apžvalga. Čia B, D, H ir S atitinkamai ŽG, SND, KŠŠ ir CRI

Tiriant filtruotus biopoliolius, buvo patvirtintos SND suskystinimo likučių sinergetinės savybės, nes pakankamo stiprio ($7,20 \pm 1,6$ MPa) adhezyvai buvo susintetinti jau taikant ISO 202,5. Tačiau buvo įmanoma įveikti papildomo izocianato reikalavimus maišant filtruotus SND biopoliolius su ŽG produktu ir sintetinant bioPU pagal ISO 135. Taip buvo gauti $9,13 \pm 0,6$ MPa stiprio adhezyvai. Tiriant aukštesnių ISO santykių efektą, naudingas padidėjimas buvo užfiksuotas iki ISO202,5, po jo filtruotų SND biopoliolio adhezyvų tempiamasis stipris smarkiai sumažėjo, netgi žemiau ISO 135 lygio. Filtravimas padėjo KŠŠ biopoliolių produktams, nes čia jau buvo pasiektas $7,22 \pm 3,4$ MPa pradinis stipris tempiant sintetinant pagal ISO 337,5. To negalima pasakyti apie CRI biopoliolius, kur su filtratais nepavyko išgauti mechanškai stabilių produktų visame eksperimentiniame diapazone. Tačiau papildomas šių biopoliolių sumaišymas su ŽG produktais pasitvirtino – stiprūs KŠŠ ir CRI bioPU kompozitai buvo pagaminti esant ISO 270 ir 1:1 maišymo santykiui: atitinkamai $9,37 \pm 1,8$ ir $11,25 \pm 1,6$ MPa.

3.2.4. Pakartotinis biopoliuretano adhezyvų panaudojimas

Dar reikšmingiau nei PU putų perdirbimo atveju pirmoji suskystinimo pakopa buvo itin ribotai efektyvi skystinant adhezyvus, užfiksuotas SL: $6,76 \pm 0,35$ %. Tarpinio reciklato rūgščių skaičius buvo analogiškai mažas: <2 mgKOH/g. Ir, atvirkščiai, antroji pakopa buvo nepaprastai efektyvi, net

labiau nei PU putų atveju. Čia vidutinis SL buvo $95,1 \pm 0,18$ %. Galutinis reciklato hidroksilo skaičius taip pat buvo labai panašus: 211 ± 5 mgKOH/g. Taip pat buvo parodyta, kad suskystinimo likučiai neturėjo reikšmingo poveikio hidroksilo skaičiui. Kalbant apie cheminę sudėtį, remiantis GCMS chromatogramomis, taip pagamintas biopoliolis yra labai panašios sudėties kaip įprasti biopolioliai, aprašyti šiame tyrime.

Vienintelis sėkmingas sintezės darinys su filtruotu adhezyvų reciklatu buvo naudojant ISO 202.5 ir 1:1 maišymo santykį su ŽG biopolioliu, kur gautas produktas pasižymėjo $6,25 \pm 0,9$ MPa pradiniu stipriu tempiant. Visų kitų bandymų metu polimerizacija nebuvo pakankama (esant žemam ISO), arba adhezyvai buvo per trapūs, jų stipris tempiant – mažesnis nei 5 MPa. Šie rezultatai patvirtina kitų PU putų perdirbimą tyrinėjančių tyrėjų siūlymą PU reciklatu papildomai apdirbti (Jutrzenka Trzebiatowska, Beneš, & Datta, 2019).

Kita vertus, potencialas naudoti putų reciklatu adhezyvų sintezėje – kur kas daugiau žadantis. Nors pagal ISO 135 nebuvo įmanoma pagaminti tinkamų kompozitų, antrojo putų reciklato adhezyvai pasižymėjo $7,05 \pm 1,4$ ir $7,73 \pm 2,1$ MPa pradiniu stipriu tempiant, naudojant ISO 202,5, atitinkamai maišant su ŽG biopoliu ir nemašant. Panašiai, kaip ir buvo bandant panaudoti pirmąjį reciklatą putų sintezei atlikti, nepavyko išgauti struktūriškai stabilių adhezyvų su šiuo perdirbtu produktu. Filtravimas padėjo pagerinti reciklato savybes: nemašant buvo pagamintas $8,22 \pm 1,7$ MPa stiprio kompozitas pagal ISO 270, sumaišius: $10,76 \pm 1,2$ MPa, susintetintas taikant ISO 202.5.

4. IŠVADOS

1. Dviejų pakopų solvoterminis suskystinimas žaliaviniu gliceroliu konvertavo tris tirtas žaliavas skirtingais efektyvumais. Cukrinių runkelių išspaudos pasižymėjo didžiausiais suskystinimo laipsniais (77,2–82,3 %), po to sekė atitinkamai kanapių stiebų šerdys (49,4–57,6 %) ir suardytas nuotekų dumblas (39,1–42,0 %). Nustatyta, kad suskystinimui žaliavos dalelių dydžiai neturėjo įtakos tirtame diapazone (t.y. tarp $<0,2$ mm ir $0,5$ – 1 mm). Kita vertus, didėjantis žaliavos drėgmės kiekis neigiamai paveikė tarpinius ir galutinius kanapių stiebų šerđių suskystinimo laipsnius. Suardyto nuotekų dumblo biopolioliai pasižymėjo didžiausiais hidroksilo skaičiais (iki 282 mgKOH/g), o kanapių stiebų šerđių – mažiausiais (iki 77 mgKOH/g). Pagaminti biopolioliai labai skyrėsi pagal vidutinę dinaminę klampą: suardyto nuotekų dumblo buvo mažiausios klampos ($11,19$ Pa·s 20 °C temperatūroje), o cukraus runkelių išspaudų – didžiausios (~ 500 Pa·s 50 °C temperatūroje). Visuose biopolioliuose vandens kiekis vidutiniškai siekė $1,1$ %. Pagamintų produktų sudėtyse dominavo glicerolis ir jo dariniai. Taip pat juose buvo ir junginių, būdingų tam tikrų pradinių biomasės makromolekulių solvolizei. Produktai

pasižymėjo dideliu oksidaciniu stabilumu, o skystoji frakcija buvo tirpi poliniuose tirpikliuose. Į pramonę orientuoto optimizavimo bandymai atskleidė, kad procesą galima vykdyti ekonomiškai palankesnėmis sąlygomis, reikšmingai nepakenkiant suskystinimo efektyvumui.

2. Tvirtos poliuretano putos buvo sėkmingai susintetintos naudojant žaliavinio glicerolio ir biomasės pagrindu pagamintus biopoliolius. Produktų tankis ir stipris gniuždant buvo didesni, palyginti su komerciniais naftinės kilmės analogais. Tačiau buvo galima manipuliuoti putų mechaninėmis savybėmis išgauti ir lengvesnius produktus. Tam buvo pasitelktos dvi strategijos: izocianato ir hidroksilo grupių santykio padidinimas ir biomasės biopoliolių maišymas su žaliavinio glicerolio biopolioliais. Vertinant gautas putų savybes, tarp trijų naudojamų biomasės žaliavų buvo reikšmingų skirtumų: suardyto nuotekų dumblo – lengviausios (43 kg/m³), o cukrinių runkelių išspaudų – stipriausios (137 kPa).
3. Žaliavinio glicerolio ir suardyto nuotekų dumblo putos buvo mažiausiai hidrofiliškos. Išbandytų putų šiluminis stabilumas buvo didesnis, palyginti su komercinėmis poliuretano putomis. Gerai vėdinamos beliepsnės oksidacijos metu biomasės biopoliolių putos išskyrė lakiąsias medžiagas, būdingas terminiam komercinio poliuretano irimui. Biopoliolių produktai buvo mažiau degūs: pasižymėjo mažesniais specifinio šilumos išsiskyrimo greičiais ir bendros išskiriamos šilumos degant kiekiais. Nustatyta, kad didėjantys izocianato-hidroksi grupių santykiai yra naudingi mažinant gaisro plitimo potencialą biopoliolių putose. Simuliuotuose nepakankamo vėdinimo gaisro situacijose buvo nustatyta, kad bendras susidarančių dūmų toksiškumas yra mažesnis už tipišką komerciniams analogams. Susintetintų putų karšto vandens filtratuose buvo aptikti ir identifikuoti keli ekotoksiški junginiai. Įvertinta, kad benzeno žiedu pasižyminčios medžiagos yra labiausiai paplitusios pagal tūrinę frakciją ir kelia didžiausią pavojų. Ekotoksikologiniai augimo slopinimo testai parodė panašų toksiškumą kaip komercinių analogų ir kad jis teigiamai koreliuoja su naudojamu izocianato-hidroksi grupių santykiu. Nustatyta, kad, norint efektyviai konvertuoti (92,4 %) putas biopoliolių pagrindu, reikalinga aukštesnė galutinė reakcijos temperatūra – bent 220 °C. Tinkamų mechaninių savybių putos (91,5 kPa ir 58,9 kg/m³) buvo pagamintos ir naudojant filtruotą reciklatą.
4. BioPU adhezyvai buvo sėkmingai pagaminti naudojant visų žaliavų biopoliolius. Biomasės biopoliolių pagrindu susintetintų produktų stipris tempiant buvo tarp nustatytų komercinių poliuretano medienos adhezyvų verčių (5,8–11,0 MPa). Suardyto nuotekų dumblo produktai

buvo atspariausi darinių pokyčiams, o kanapių stiebų šerdžių adhezyvai buvo stipresni esant aukštesniam izocianato-hidroksi grupių santykiui ir silpnesni, kai buvo naudojami maži dalelių dydžiai arba didelės drėgmės žaliavų biopolioliai. Panašiai cukraus runkelių išspaudų produktai buvo stipresni esant aukštesniam izocianato-hidroksi grupių santykiui (5,4 MPa naudojant 270 santykį, palyginti su 2,9 MPa naudojant 135). Tačiau čia buvo pastebėtas teigiamas mažesnio dalelių dydžio ir maišymo su žaliavinio glicerolio biopolioliu poveikis.

5. Nustatyta, kad biomasės biopoliolių pagrindu pagaminti adhezyvai yra mažiau termiškai stabilūs nei komerciniai analogai. Tačiau specifinio šilumos išsiskyrimo greičių ir bendrą išskiriamos šilumos degant kiekių vertės rodo sąlyginai mažesnę gaisro plitimo riziką. Kūgio kalorimetrijos bandymai patvirtino šiuos rezultatus gerai vėdinamo degimo liepsna sąlygomis, kai taip pat buvo nustatytas didesnis pavojus dėl daugiau išsiskiriančių dūmų ir CO, keliamas komercinių analogų. Tačiau, esant prastai vėdinamoms gaisro sąlygoms, bioPU adhezyvų dūmai buvo įvertinti kaip labiau toksiški. Pagamintų biopoliuretano adhezyvų karšto vandens filtratuose buvo aptikti ir nustatyti keli ekotoksiški junginiai. Nustatyta, kad benzeno žiedą turintys junginiai yra gausiausi ir kelia didžiausią pavojų aplinkai. Ekotoksikologiniai augimo slopinimo testai atskleidė, kad kai kurie bioPU adhezyvai sukėlė didesnę riziką, o kiti pasižymėjo toksiškumu, panašiu į komercinių naftinės kilmės analogų, ir kad tai teigiamai koreliuoja su naudojamu izocianato-hidroksi grupių santykiu. Galiausiai adhezyvai buvo efektyviai perdirbti glicerolizės žaliaviniu gliceroliu technologija, pasiekiant aukštą suskystinimo laipsnį: 95,1 %. Parodyta, kad reciklato potencialas yra ribotas, nes tik naudojant filtruotą produktą ir tik maišant su žaliavinio glicerolio biopolioliu pavyko išgauti pakankamai stabilius adhezyvus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ABBOTT, C., J. FEDORS, I. LEE, N. MALKA & W. OKWEMBA. *Aspen Simulation of Anaerobically-Digested Sewage Sludge Gasification for Production of Dimethyl Ether Biofuel*, 2015.
2. BRIONES, R., L. SERRANO & J. LABIDI. Valorization of some lignocellulosic agro-industrial residues to obtain biopolyols. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2012, 87(2), 244-249.
3. GÓMEZ, E., X. LUO, C. LI, F. MICHEL, & Y. LI. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, 4 1, 102(1), 195-203.
4. HU, S. & Y. LI. Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. *Industrial Crops and Products*. 2014, 57(0), 188-194.
5. HUANG, X.-Y., C. DE HOOP, X.-P. PENG, J.-L. XIE, J.-Q. QI, Y.-Z. JIANG, S.-X. NIE. *Thermal Stability Analysis of Polyurethane Foams Made from Microwave Liquefaction Bio-Polyols with and Without Solid Residue*. n.d.
6. JIANG, W., A. KUMAR & S. ADAMOPOULOS. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives – A review. *Industrial Crops and Products*. 2018, 11 15, 124, 325-342. Elsevier B.V.
7. JO, Y., H. LY, J. KIM, S. KIM, & E. LEE. Preparation of biopolyol by liquefaction of palm kernel cake using PEG#400 blended glycerol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, 29, 304-313.
8. JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA, P., H. BENEŠ & J. DATTA. Evaluation of the glycerolysis process and valorisation of recovered polyol in polyurethane synthesis. *Reactive and Functional Polymers*. 2019, 6 1, 139, 25-33.
9. KONG, X., G. LIU & J. CURTIS. Characterization of canola oil based polyurethane wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2011, 9 1, 31(6), 559-564.
10. MARCOVICH, N., M. KURAŃSKA, A. PROCIAK, E. MALEWSKA & K. KULPA. Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol. *Industrial Crops and Products*. 2017, 8 1, 102, 88-96.
11. STEC, A., T. HULL, D. PURSER & J. PURSER. Fire Toxicity Assessment: Comparison of Asphyxiant Yields from Laboratory and Large Scale Flaming Fires. *Fire Safety Science*. 2014, 11, 404-418.
12. SUN, J., X. WU & J. GAN. Uptake and Metabolism of Phthalate Esters by Edible Plants. *Environmental Science and Technology*. 2015, 7 21, 49(14), 8471-8478.

13. WIDYA, T. & C. MACOSKO. Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2005, 11 7, 44(6), 897-908.
14. XU, J., J. JIANG, C. HSE & T. SHUPE. Preparation of polyurethane foams using fractionated products in liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, 131(7), 1-7.
15. ZHANG, Y., M. DUBÉ, D. MCLEAN & M. KATES. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. 2003, 8 1, 89(1), 1-16. Elsevier Ltd.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Publikacijos mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. JASIŪNAS, L., R. SKVORČINSKIENĖ and L. MIKNIUS. Wet and coarse: the robustness of two-stage crude glycerol mediated solvothermal liquefaction of residual biomass. *Waste and Biomass Valorization*. 2020, 11(5), pp. 2171-2181.
2. JASIŪNAS, L., S. T. MCKENNA, D. BRIDŽIUVIENĖ and L. MIKNIUS. Mechanical, Thermal Properties and Stability of Rigid Polyurethane Foams Produced with Crude-Glycerol Derived Biomass Biopolyols. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020, pp. 1-12.
3. JASIŪNAS, L., G. PECK, D. BRIDŽIUVIENĖ and L. MIKNIUS. Mechanical, thermal properties and stability of high renewable content liquefied residual biomass derived bio-polyurethane wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2020, p. 102618.

Publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje

1. JASIŪNAS, L., L. MIKNIUS. Renewable biopolyols produced via two-stage crude glycerol mediated liquefaction of industrial biomass by-products, *WCCE10, 2017, Barselona, Ispanija*.
2. JASIŪNAS, L., L. MIKNIUS. Polyurethane wood adhesives and rigid foams based on industrial biomass byproducts, *ESBES, 2018, Lisabona, Portugalija*.
3. JASIŪNAS, L., L. MIKNIUS. Stability of polyurethane adhesives and rigid foams produced with industrial biomass by-products, *ECCE12, 2019, Florencija, Italija*.
4. JASIŪNAS, L., L. MIKNIUS. Biodiesel plant integrated production of biopolyols – a bioeconomy approach, *EUBCE, 2020, Marselis, Prancūzija* (vyko virtualiai dėl COVID-19 pandemijos).

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas, pavardė	Lukas Jasiūnas
Tautybė:	Lietuvis
Gimimo data:	1991m. liepos 16 d.
Išsilavinimas:	
2010–2014	Studijos VIA University College (Horsensas, Danija), Mechanikos inžinerijos bakalauras
2014–2016	Studijos Aalborg University (Alborgas, Danija), Šiluminės energijos ir procesų inžinerijos magistras
2016–2020	Doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete, Chemijos technologijos fakultete
Kontaktai:	Lukas.jasiunas@ktu.lt

SUMMARY

Relevance of the work

Polyurethane is a group of highly versatile polymers, which largely are still produced from petroleum. Overall, polyurethane products can be classified as elastomers, adhesives, coatings and foams. The latter of which constitute over 75% of the global consumption of polyurethane products. The end usage of polyurethane foams ranges from thermal and sound insulation, furniture and automotive interior seating to common consumables such as footwear. As introduced by Otto Bayer and colleagues in 1937, polyurethane is formed via poly-addition reactions between polyhydroxy compounds (i.e., polyols) and the polyfunctional isocyanates. The most commonly used polyols are based on polyether or polyester. However, researchers have since shown that it is indeed possible to alleviate the excessive use of petroleum-derived polyhydric alcohols by substituting the compounds with biopolyols. Out of all thermochemical conversion routes, liquefaction shows the most promise when it comes to the production of biomass polyols. Solvothermal liquefaction (STL), specifically, is a complex organic solvent-mediated process including many simultaneously occurring and competing solvolysis reactions that under mild to moderate conditions (i.e., atmospheric pressure, 80–200 °C) and homogeneous catalysis (i.e., acid or alkali) cleave chemical bonds in biomass.

Depending on the initial feedstock, the biopolyols produced via STL contain abundant aromatic and aliphatic compounds containing hydroxyl groups, typically with high reactivity, suitable for the substitution of petroleum-based chemicals in the production of polyurethane bioplastics. Numerous studies have previously shown progress in the liquefaction of various lignocellulosic residues. This work studied the liquefaction of three industrial residual biomass feedstocks abundant in Lithuania:

- digested sewage sludge (DSS), a problematic to utilise waste biomass generated continuously, independent from season and at high rates in urban areas;
- hemp (*Cannabis sativa*) stalk hurd (HSH), an upcoming by-product of the many industries using hemp for fibre production or high-value chemical (e.g., cannabidiol) extraction;
- sugar beet (*Beta vulgaris*) pulp (SBP), a residue from the sugar production industry.

Ideally, the use of such residues and by-products could bring progressive industries (e.g., the biodiesel industry) closer to resource-efficient biorefinery and industrial symbiosis concepts.

Despite great prospects in waste biomass liquefaction, most of the previous work reports the use of petroleum polyhydric alcohols as biomass solvents. Crude glycerol (CG) is a by-product of the biodiesel industry and is estimated to be generated at 1 kg for every 10 kg of produced biodiesel.

Currently, the disposal and cost-effective utilization of crude glycerol have become a financial and environmental liability for the biodiesel industry; thus, the effective utilization of CG on a commercial scale is bound to have a dual impact on the biodiesel and biopolyurethane industries. The amounts of impurities present in CG vary on a facility-to-facility basis, and some of the compounds were shown to have a positive effect when studying the direct utilization of CG as a liquefaction solvent in STL of waste biomass. Apart from the solvent, the efficiency of CG STL is shown to be significantly affected by numerous processing parameters, such as reaction temperature and duration, catalyst type and loading as well as biomass loading.

The mere fact that STL can be successfully applied to such a variety of waste feedstocks indicates the universality of the processes involved. However, the robustness of two-stage STL in terms of feedstock powder particle size and moisture content has not been evaluated yet. This work used three industrial by-products of varied pre-treatment extent (i.e., post-mechanical and biological treatment, cut and ground and post sugar extraction) and origin (i.e., wastewater, hemp and sugar beet) to study the robustness of two-stage CG mediated biomass STL.

The biopolyols produced via CG-mediated STL were then successfully used in the synthesis of high renewable content rigid PU foams and PU adhesives, using commercial isocyanates and polymerisation additives.

The aim of this work is to study the potential of crude glycerol mediated solvothermal liquefaction of three ample residual biomass in the production of high-quality biopolyols, investigate biopolyol suitability for subsequent high renewable content rigid polyurethane foam and adhesive synthesis and evaluate the final products in terms of a wide range of characteristics, composition and properties.

The objectives of this work:

1. to investigate the liquefaction potential of the thermochemical conversion route and its robustness towards the industrial by-product feedstocks;
2. to check the compatibility of the produced biopolyols for the synthesis of rigid polyurethane foams;
3. to analyse the synthesized foams across a wide range of mechanical, thermal, stability and toxicity characteristics.
4. to check the compatibility of the produced biopolyols for the synthesis of polyurethane adhesives;
5. to analyse the synthesized adhesives across a wide range of mechanical, thermal, stability and toxicity characteristics.

Statements presented for the defence:

1. crude glycerol mediated solvothermal liquefaction is a suitable thermochemical conversion route for producing adequate sustainable biopolyols via the decomposition of industrial residues;
2. the synthesized high renewable content polyurethane products are comparable to their commercial fossil analogues and show promise for displacing less sustainable products.

Scientific novelty of the research:

1. the research introduces two novel residual resources (digested sewage sludge and hemp stalk hurds) for potential biopolyol production and tests the understudied effects that the feedstock particle size and dry matter content has on the crude glycerol mediated batch solvothermal liquefaction at mild processing conditions;
2. the use of digested sewage sludge and hemp stalk hurd derivative containing biopolyols in polyurethane foam and adhesive synthesis is unprecedented. The effect of biomass biopolyol blending with pure crude glycerol biopolyols was tested for the first time. The fire toxicity of the post flashover flamed combustion of such foams and adhesives was evaluated for the first time;
3. the ecotoxicity of biopolyol-based polyurethane rigid foams and adhesives has not been tested before; the extensive comparisons to petroleum-derived commercial analogues were made;
4. the crude glycerol mediated glycerolysis of biopolyol-based polyurethane rigid foams and adhesives was carried out for the first time, reaching high conversion ratios more than 92%.

Practical significance of the scientific research:

After the industry-oriented optimisation, the crude glycerol mediated solvothermal liquefaction technology shows high potential in offering a viable thermochemical route for the production of high-quality biopolyols using low-cost, low-value residual biomass at low pretreatment requirements. Furthermore, the high renewable content polyurethane products can be recycled into polyols suitable for the repeated synthesis.

Approval and publication of the research results:

The results of the dissertation were published in 3 scientific publications included in the Clarivate Analytics Web of Science database in the following journals:

- *Waste and Biomass Valorization* in 2018,
- *Journal of Polymers and the Environment* in 2020,
- *International Journal of Adhesion and Adhesives* in 2020.

The results were presented in 4 international conferences:

- 10th World Congress of Chemical Engineering (*WCCE10*, 2017, Spain),
- 11th Symposium of the European Society of Biochemical Engineering Sciences (*ESBES 2018*, 2018, Portugal),
- 12th European Congress of Chemical Engineering (*ECCE12*, 2019, Italy),
- 28th European Biomass Conference and Exhibition (*EUBCE 2020*, 2020, France).

Structure and content of the dissertation:

The dissertation consists of an introduction, literature overview, methodological part, results and discussion, conclusions and the list of references and publications on the topic of the dissertation. The list of references includes 242 unique bibliographic sources. The main results are discussed in 172 pages and illustrated with 27 tables and 71 figures.

The contribution of the author and co-authors:

The author carried out all of the experimental work presented in this study. Supervisor Dr. Linas Miknius advised on the progress of the experiment and the preparation of the manuscripts. Dr. Raminta Skvorčinskienė aided in TGA of the biomass feedstocks and the produced biopolyols. Prof. Dr. Richard Hull provided knowledge and insights on the flammability and fire toxicity. Gabrielle Peck and Sean T. McKenna aided in fire toxicity testing of the produced adhesives and foams. Dr. Danguolė Bridžiuvienė consulted on and aided in composite biodegradation testing.

Conclusions:

1. Two stage crude glycerol-mediated solvothermal liquefaction converted the three feedstocks to a varying degree. Sugar beet pulp exhibited the highest conversion ratios, followed by hemp stalk hurds and digested sewage sludge at 77.2–82.3%, 49.4–57.6% and 39.1–42.0%, respectively. Liquefaction was shown to be largely unaffected by the variations in feedstock particle size across the studied range. However, the changes in dry matter content had a major

negative effect on the intermediary acid conversion ratios and a minor effect on the final conversion ratios of hemp stalk hurd feedstocks. The digested sewage sludge biopolyols had the highest hydroxyl numbers (up to 282 mgKOH/g), while the hemp stalk hurds had the lowest (down to 77 mgKOH/g). The produced biopolyols varied greatly in terms of average dynamic viscosity: digested sewage sludge biopolyols showed the lowest of 11.19 Pa·s at 20 °C and the highest in sugar beet pulp of around 500 Pa·s at 50 °C. All biopolyols showed similar low moisture levels of 1.1% on average. The produced biopolyols were dominated by glycerol in composition and featured compounds specific for the solvolysis of the certain initial macromolecules. The products exhibited high oxidative stability, and the liquid fraction was highly soluble in polar solvents. The industrial optimisation runs revealed that the process can be run at more economically favourable conditions without significantly compromising liquefaction efficacy.

2. Rigid polyurethane foams were successfully synthesized using crude glycerol and biomass based biopolyols produced via solvothermal liquefaction. The products exhibited higher apparent densities and compressive strengths compared to the commercial polyurethane analogues. However, it was possible to manipulate the mechanical properties of the foams towards lighter products via the two tested strategies, namely, increasing the isocyanate-to-hydroxyl group ratio and blending the biomass biopolyols with the blank crude glycerol biopolyols. There were significant differences between the three used biomass feedstocks in terms of the resultant foam properties: digested sewage sludge was the lightest (43 kg/m³), while sugar beet pulp led to the strongest (137 kPa). The produced strong (>100 kPa) sub 100 kg/m³ foams show promise for domestic markets as products, such as low-cost construction filler foams.

3. The biopolyol products showed varying water absorption kinetics with blank crude glycerol and digested sewage sludge foams being the least hydrophilic. The tested foams exhibited superior thermal stability compared to the commercial polyurethane foam. In terms of flammability, however, the biopolyol-based systems were superior as reported by lower specific peak heat release rates and the total heat released. The increasing of isocyanate-to-hydroxyl group ratios was found to be beneficial in mitigating fire spread potential in biopolyol foams. In developed, under-ventilated fire scenarios, the biomass polyurethane foams are suspect to produce copious amounts of smoke, but their overall fire effluent toxicity was found to be at the lower end of what is typical for the commercial polyurethane rigid foams. Several ecotoxic compounds were detected and identified in hot water leachates of the produced foams. Benzene ring-containing compounds are believed to be most prevalent in terms of volumetric fraction (7.8–11.85 vol.%) and thus pose the highest single-compound ecotoxic risk. Ecotoxicological growth inhibition tests revealed similar toxicity to commercial fossil-derived polyurethane foam and that it was

positively correlated with the fraction of isocyanate used. Polyurethane foam that is made by using baseline run biopolyols was exposed to recycling via glycerolysis. It was determined that higher final reaction temperature set point of 220 °C is necessary for effective conversion (92.4%) of the high renewable content foam. The secondary recycle was determined to contain significant amounts of aniline and carbamic acid ester, i.e., typical decomposition products of polyurethane produced with aromatic isocyanates. The foams of comparable mechanical properties (91.5 kPa and 58.9 kg/m³ at ISO230) were produced using the filtered recycle.

4. Bio-polyurethane adhesives were successfully produced using all four different feedstock biopolyols. The tensile strength of many biomass biopolyol-based adhesives fell in between those of commercially available polyurethane wood adhesives (5.8–11.0 MPa). Digested sewage sludge adhesives were most impervious to alterations in adhesive formulations, whereas hemp stalk hurd adhesives were stronger at higher isocyanate-to-hydroxyl group ratios and weaker when small particle size or low dry matter content feedstock biopolyols were used. Similarly, sugar beet pulp adhesives were stronger at higher isocyanate-to-hydroxyl group ratios. In this case, however, the positive effects of using smaller particle size feedstock and blending with blank crude glycerol biopolyols were observed.

5. Upon storage for 1 month, the cured adhesives exhibited varying tensile strength increases compared to the determined green strengths (up to 262%), with isocyanate-to-hydroxyl group ratios and blending with blank crude glycerol biopolyol being the two predictors. Biomass biopolyol based adhesives were found to be thermally less stable than the commercial analogue, decomposing at lower temperatures. However, the evolved gases contained significantly less fuel, leading to much lower heat release rates and total released heat, indicating lower risk of the fire spread. Cone calorimetry tests confirmed these results in well-ventilated flaming combustion as well showing higher fire effluent hazard, posed by the commercial adhesive, which produced significantly more smoke and CO. However, flaming fire scenarios show that wood-bio-PU adhesive systems exhibit comparable or greater smoke toxicity than the commercial adhesive bound systems in under-ventilated combustion conditions. Several ecotoxic compounds were detected and identified in hot water leachates of the produced biopolyurethane adhesives. Ecotoxicological growth inhibition tests revealed that some biopolyurethane adhesives resulted in higher risk, while others exhibited comparable toxicities to commercial fossil-derived polyurethane adhesive and that it was positively correlated with the employed isocyanate-to-hydroxyl group ratio. Biopolyurethane adhesives made using baseline run biopolyols were exposed to recycling via glycerolysis, and a high conversion ratio of 95.1% was achieved. The recycle was shown to have limited direct

applications in its raw form, as only filtered polyol blended with blank crude glycerol biopolyol resulted in a sufficiently stable adhesive. FT-IR analysis of liquefaction residues revealed that crude glycerol mediated solvothermal liquefaction of biopolyurethane adhesives progresses mainly via breaking carboxylic ester bonds.

UDK 678.664(043.3)

SL344. , leidyb. apsk. l. Tiražas egz. Užsakymas
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas