

**POLSKA AKADEMIA NAUK
CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
I WĘGLOWYCH**

Rozprawa doktorska

***Otrzymywanie i właściwości fizykochemiczne kompozytów
biomorficznych z roślin włóknistych***

Justyna Majewska

*"... Use raw materials and
feedstock that are renewable
rather than depleting.
Renewable feedstock are
often made from agricultural
products or are the wastes of
other processes"*

The Green Chemistry
Principles by Paul Anastas and
John C. Warner

Promotor

Doc. dr hab. Marta Krześcińska

***Praca częściowo finansowana przez MNiSW w ramach grantu promotorskiego N N209
100637***

Zabrze 2010

”... Use raw materials and feedstock that are renewable rather than depleting. Renewable feedstock are often made from agricultural products or are the wastes of other processes”

The Green Chemistry Principles by Paul Anastas
and John C. Warner

VI. Streszczenie

Rośliny włókniste są doskonałym prekursorem do otrzymywania szerokiej gamy materiałów węglowych. Jako „wytwarzane” przez Naturę, nie zanieczyszczają środowiska naturalnego poprzez generowanie niepożądanych substancji ubocznych w czasie ich „produkcji”. Proces ich wytwarzania nie wymaga dostarczenia energii, która mogłaby być źródłem dodatkowych zanieczyszczeń. Materiały roślinne należą do surowców odnawialnych, których zasoby są niewyczerpywalne. Ponadto, poddane procesowi karbonizacji, zachowują swoją wyjątkową budowę anatomiczną (jednokierunkowy system porów otwartych), którą trudno byłoby otrzymać na drodze konwencjonalnych technologii. Struktura karbonizatów roślin włóknistych stwarza możliwość infiltrowania tych materiałów różnego rodzaju płynnymi napełniaczami i otrzymywania w ten sposób kompozytów oraz ceramik o unikalnych właściwościach.

Celem niniejszej pracy było opracowanie technologii otrzymywania ekologicznych, biomorficznych kompozytów typu węgiel/węgiel i węgiel/polimer oraz zbadanie ich właściwości fizykochemicznych. W doborze materiałów dla w/w technologii kierowano się zasadami zielonej chemii, w myśl których wykorzystano surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych oraz takie, które po okresie użytkowania nie będą stanowić odpadu niebezpiecznego dla środowiska.

Do wytworzenia monolitycznych węglowych nośników dla kompozytów użyto dwóch gatunków roślin włóknistych: wyjątkowo wytrzymałej mechanicznie odmiany bambusa o pełnym przekroju poprzecznym (*Dendrocalamus strictus*) oraz juki ogrodowej (*Yucca flaccida*). Prostopadłościenne kształtki wycięte ze zdrewniałych łodyg tych roślin poddano ściśle kontrolowanej karbonizacji, w celu wytworzenia porowatego materiału węglowego.

Kolejnym etapem było opracowanie technologii otrzymywania kompozytów. Ta część pracy obejmowała dobór parametrów prowadzenia procesu infiltracji, polimeryzacji i sieciowania napełniaczy na monolitycznym porowatym nośniku.

Jako napełniacze zastosowano dwa rodzaje polimerów: poli(alkohol furfurylowy) (PFA) oraz chitozan będący polimerem pseudonaturalnym. Polimery te charakteryzują się wieloma bardzo dobrymi właściwościami i znajdują szerokie zastosowanie w praktyce. PFA wykorzystywany jest m.in. do otrzymywania węglowych sit molekularnych oraz membran kompozytowych charakteryzujących się dobrymi właściwościami permselektywnymi. Ponadto węgle otrzymane z PFA mogą być wykorzystywane jako adsorbenty oraz katalizatory. Chitozan jest polimerem błonotwórczym o wysokiej bioaktywności i biokompatybilności. Łatwo ulega biodegradacji, a ponadto charakteryzuje się dużą zdolnością do związkiwania w swoją strukturę jonów metali ciężkich. Stosuje się go powszechnie w procesach adsorpcyjnych.

Na każdym etapie wytwarzania nośników oraz kompozytów określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne. Przeprowadzono analizę elementarną oraz termiczną (TGA, DSC). Na podstawie badań densymetrycznych wyznaczono gęstość rzeczywistą oraz porowatość otwartą. Rozkład mezoporów i makroporów uzyskano na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu, a także porozymetrii rtęciowej. Określono również właściwości sprężyste, przewodnictwo elektryczne oraz charakter chemiczny powierzchni uzyskanych materiałów (metoda Boehm'a, FT-IR). Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe tekstury za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i mikroskopu optycznego.

W wyniku kontrolowanej pirolizy kształtek wykonanych z łądyg wybranych roślin wytworzono monolityczne karbonizaty pozbawione spękań, które zachowują anatomiczną budowę pierwotnych roślin tj. jednokierunkowy system otwartych porów dostępnych dla substancji infiltrujących. Badania potwierdziły znaczny wzrost gęstości rzeczywistej, porowatości otwartej i sztywności karbonizatów wraz ze wzrostem temperatury karbonizacji. Dzięki termogravimetrii stwierdzono, że rozkład termiczny surowych roślin kończy się w temperaturze około 600°C. W temperaturach powyżej 600°C następuje już głównie porządkowanie struktury, co wpływa na właściwości fizyczne np. na przewodnictwo elektryczne lub moduł sprężystości.

Z badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej wynika, że:

1. Karbonizaty rzadkiej odmiany bambusa (*Dendrocalamus strictus*) oraz juki (*Yucca flaccida*) sprawdziły się jako obiecujące, węglowe monolityczne nośniki dla kompozytów typu węgiel/PFA oraz węgiel/chitozan.
2. Udział masowy wypełniaczy w kompozytach ściśle zależy od temperatury karbonizacji oraz rodzaju rośliny użytej do wytworzenia nośnika. Stwierdzono, że karbonizaty juki chłoną około 3 razy więcej chitozanu i 10 razy więcej PFA niż karbonizaty bambusa. Wynika to ze znacznych różnic w budowie komórkowej obu roślin.
3. Otrzymane biokompozyty posiadają korzystne właściwości z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Kompozyty z PFA jako wypełniaczem cechują się wysoką sztywnością struktury, pomimo stosunkowo dużej porowatości. Udział PFA zmienia w sposób istotny gęstość rzeczywistą nośników oraz ich porowatość. Wpływa również na wzrost ich wytrzymałości oraz zmniejsza opór elektryczny. Warstwa PFA naniesiona na nośnik powoduje, że kompozyt zyskuje bardziej jednorodną strukturę porowatą niż nośnik, a także zwiększa się jego odporność termiczna w atmosferze beztlenowej. Zaletą kompozytów z chitozaniem jest przede wszystkim ich lekkość i duża sztywność struktury. Udział chitozanu nie zmienia w sposób zauważalny gęstości rzeczywistej oraz porowatości nośników. W procesie adsorpcji jonów arsenu kompozyty z chitozaniem cechują się wyższą pojemnością, niż węgle aktywne, np. kompozyt typu karbonizat juki ($T_k=750^\circ\text{C}$) – chitozan wykazywał o połowę większą pojemność adsorpcyjną, niż np. węgiel aktywny uzyskany z bambusa.
4. Obserwacje mikroskopowe kompozytów potwierdziły obecność hierarchicznego układu porów, charakterystycznego dla roślin włóknistych. Ponadto pokrycie warstwą polimeru powierzchni, nie tylko zewnętrznej, ale i wewnętrznej porowatego nośnika powoduje, że wypełniacz zajmuje o wiele większą powierzchnię, niż ta, którą zająłby pokrywając litą kształtkę o tej samej objętości pozornej, co porowaty nośnik. Otrzymane kompozyty posiadają w głównej mierze właściwości wypełniacza, przy jednoczesnym zachowaniu biomorficznego jednokierunkowego systemu porów, charakterystycznego dla struktury nośnika.

Przeprowadzono wstępne badania dotyczące aplikacji otrzymanych biokarbonizatów i biokompozytów w dziedzinie katalizy, adsorpcji arsenu oraz sond

Streszczenie

tlenometrycznych. Wyniki okazały się obiecujące, co zachęca do dalszych badań nad użytecznością otrzymanych ekologicznych materiałów.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaprezentowanych w niniejszej rozprawie widać, że uzyskano nowe, nie publikowane dotąd (poza pracami autorki) kompozyty o unikalnych właściwościach i szerokich możliwościach zastosowań praktyce.