

# Nowy biopoliol na bazie oleju z gorczycy białej (*Sinapis alba*) jako alternatywny surowiec dla przemysłu poliuretanowego<sup>\*</sup>)

Joanna Paciorek-Sadowska<sup>1)</sup>, Marcin Borowicz<sup>1), \*\*)</sup>, Bogusław Czupryński<sup>1)</sup>, Joanna Liszkowska<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.10.5](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.10.5)

**Streszczenie:** Opracowano nowy surowiec polioliowy na bazie surowego oleju z gorczycy białej oraz 2,2'-tiodietanolu (schemat A i B). Oceniane: liczba hydroksylowa, liczba kwasowa, zawartość wody, gęstość i lepkość wskazują, że otrzymany biopoliol może być alternatywą dla petrochemicznych surowców polioliowych. Analiza spektroskopowa (FT-IR, <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR) potwierdziła oczekiwaną budowę chemiczną wytworzonego polioliu, w tym obecność w łańcuchach aktywnych grup OH.

**Słowa kluczowe:** biopoliol, gorczyca biała, poliuretany, surowce.

## New bio-polyol based on white mustard seed (*Sinapis alba*) as an alternative raw material for the polyurethane industry

**Abstract:** New bio-polyol raw material based on white mustard seed oil and 2,2'-thiodiethanol has been developed (Scheme A and B). The hydroxyl number, acid value, water content, density and viscosity of the obtained bio-polyol were determined and the results indicate its applicability as an alternative to petrochemical polyols. The results of spectroscopic analysis (FT-IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR) confirmed the expected chemical structure of the bio-polyol as well as the presence of active OH groups in the polyol chain.

**Keyword:** bio-polyol, white mustard seed, polyurethanes, raw materials.

Zrównoważony rozwój to koncepcja ekonomiczna zakładająca odpowiednie relacje między gospodarką, dbałością o środowisko i jakością życia. Naczelną zasadą tej teorii jest dążenie do osiągnięcia stanu, w którym wszystkie podstawowe potrzeby ludzi są zaspokajane z jednoczesnym zachowaniem integralności ekosystemu Ziemi [1, 2]. W wypadku tworzyw poliuretanowych koncepcja zrównoważonego rozwoju odnosi się przede wszystkim do dwóch obszarów. Pierwszy z nich dotyczy zastąpienia składników pochodzących ze źródeł nieodnawialnych ich odnawialnymi odpowiednikami, co ma na celu głównie ograniczenie wydobycia i przerobu surowców kopalnych oraz zmniejszenie wywołanej tymi procesami degradacji środowiska naturalnego. Drugi obszar obejmuje ograniczenie emisji do środowiska niedegradowanych odpadów w wyniku wprowadzenia do receptury wytwarzanych tworzyw składników sprzyjających de-

gradacji w warunkach zarówno biotycznych, jak i abiotycznych [3]. Działanie to ma zapobiegać zaleganiu odpadów poużytkowych na wysypiskach lub ich termicznej utylizacji, której towarzyszy emisja toksycznych dla środowiska gazów, np. cyjanowodoru [4].

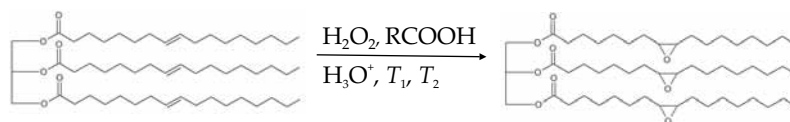
Do powszechnych sposobów wprowadzania zasad zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym zalicza się stosowanie komponentów wytwarzanych na bazie surowców pochodzenia naturalnego (takich jak np. biopoliole czy bionapełniacze) [5–9].

Olbrzymią grupą surowców roślinnych wykorzystywanych do produkcji składników polioliowych są oleje roślinne. Pozyskuje się je w wyniku tłoczenia lub prasowania nasion roślin oleistych. Otrzymany olej surowy jest poddawany dodatkowo procesowi filtracji, w celu oddzielenia stałych resztek nasiennych [10]. Pod względem budowy chemicznej surowce olejowe stanowią mieszaninę mono-, di- i triglicerydów nienasyconych kwasów tłuszczowych (np. linolowego, linolenowego, oleinowego) oraz niewielkiej ilości kwasów nasyconych (stearynowego, palmitynowego). Wytwarzanie surowców olejowych metodą przemysłową jest ściśle uwarunkowane rodzajem produkcji rolniczej na danym terenie i jego położeniem geograficznym. Na terenie Europy największe znaczenie mają oleje rzepakowy i słonecznikowy, na te-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

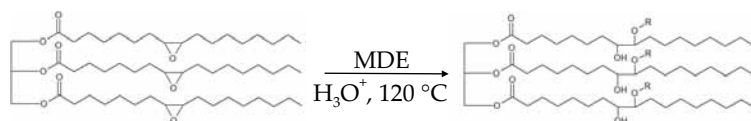
<sup>\*</sup>) Materiały prezentowane podczas konferencji „Poliuretany 2017 – materiały przyjazne dla człowieka i środowiska”, Ustroń, 8–11 października 2017.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [m.borowicz@ukw.edu.pl](mailto:m.borowicz@ukw.edu.pl)



R: CH<sub>3</sub>, T<sub>1</sub> = 40 °C, T<sub>2</sub> = 60 °C

Schemat A



R: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Schemat B

renie Azji – palmowy i kokosowy, w Ameryce Północnej – sojowy [5, 11–14].

W literaturze można znaleźć szereg opracowań dotyczących syntezy biopolioli na bazie olejów: sojowego [13, 15–17], rycynowego [18–21] i rzepakowego [22–26].

Głównym celem przedstawionych badań było opracowanie nowego biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej i 2,2'-tiodietanolu oraz ocena jego przydatności do zastosowań w przemyśle poliuretanowym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

Do otrzymania nowego biopoliolu metodą dwuetapową zastosowano olej surowy, uzyskany w wyniku tłoczenia na zimno nasion gorczycy białej (*Sinapis alba*), w postaci jasnożółtej cieczy o gęstości 0,880 g/cm<sup>3</sup> i lepkości 160 mPa · s (stuja.pl, Bydgoszcz). Liczba jodowa wynosiła 0,426 mol I<sub>2</sub>/100 g tłuszczu, a zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych stanowiła 95,88 % zawartości wszystkich kwasów tłuszczowych w oleju. Profil kwasów tłuszczowych użytego oleju przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Profil kwasów tłuszczowych oleju z gorczycy białej oznaczony metodą GC-MS

T a b e l e 1. Profile of fatty acids of white mustard oil determined by GC-MS

Kwas tłuszczowy	Zawartość, %	Liczba wiązań nienasyconych
Kwas palmitynowy	1,65	0
Kwas stearynowy	1,24	0
Kwas oleinowy	34,13	1
Kwas linolowy	19,28	2
Kwas arachidowy	0,69	0
Kwas ikozenowy	10,47	1
Kwas ikozadienowy	0,40	2
Kwas dekazenowy	0,54	1
Kwas erukowy	30,88	1
Kwas nerwonowy	0,73	0

Na pierwszym etapie syntezy zastosowano układ utleniający: 99,5 % kwas octowy cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie) i 30 % roztwór nadtlenu wodoru cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie). Jako katalizator użyto 96 % kwas siarkowy(VI) cz.d.a. (POCh, Gliwice). Do osuszenia oczyszczonego epoksydowanego oleju z gorczycy białej zastosowano bezwodny siarczan(VI) magnezu (Chempur, Piekary Śląskie).

Pierścienie oksiranowe otwierano w reakcji z 98 % 2,2'-tiodietanolem cz.d.a. (Sigma-Aldrich, USA) w obecności katalizatora kwasowego, jw. Proces neutralizacji katalizatora i usunięcia resztek wody prowadzono przy użyciu bezwodnego chlorku wapnia cz.d.a. (POCh, Gliwice).

### Synteza biopoliolu

Do reaktora o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne, wprowadzano 500 g surowego oleju z gorczycy białej (OG) o liczbie jodowej 0,426 mol I<sub>2</sub>/100 g tłuszczu, 128,55 g 99,5 % kwasu octowego (KO), 4,35 g 96 % kwasu siarkowego(VI) (KS). Mieszaninę ogrzewano do 40 °C w warunkach stałej szybkości obrotów mieszadła (700 obr./min), następnie za pomocą wkraplacza wprowadzano do układu 241,40 g 30 % nadtlenu wodoru (NW). Stosunek molowy reagentów OG : KO : NW : KS wynosił 1 : 1 : 1 : 0,02. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewano do 60 °C. Nadtlenek wodoru w obecności kwasu octowego wytwarzał *in situ* kwas nadoctowy, który utleniał wiązania podwójne zawarte w oleju do grup epoksydowych. Uproszczony przebieg reakcji przedstawia schemat A.

Syntezę prowadzono przez 3 h, następnie układ chłodzono i pozostawiano na 24 h, w celu rozdzielenia fazy olejowej od fazy wodnej. Fazę olejową przemycano wodą destylowaną, usuwając pozostały kwas octowy i katalizator, a pozostałą wodę usuwano za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu. Produktem syntezy był mlecznożółty olej epoksydowany o liczbie jodowej 0,166 mol I<sub>2</sub>/100 g tłuszczu i liczbie epoksydowej 0,273 mol/100 g tłuszczu. Wydajność utleniania wiązań podwójnych wynosiła 61,03 %.

Na kolejnym etapie (schemat B) do reaktora o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło mechaniczne, wprowadzano 500 g otrzymanego epoksydowanego oleju z gorczycy białej (EG), 170,19 g 98 % 2,2'-tiodietanolu (MDE) oraz 2,79 g 96 % kwasu siarkowego(VI). Stosunek molowy reagentów EG : MDE : KS wynosił 1 : 1 : 0,01. Całość ogrzewano do 120 °C w warunkach ciągłego mieszania. Syntezę prowadzono przez 4 h do otwarcia wszystkich pierścieni epoksydowych. Zsyntetyzowany polioliol neutralizowano za pomocą stałego bezwodnego chlorku wapnia.

### Metodyka badań

Zakres badań otrzymanego biopolioliolu obejmował właściwości istotne z punktu widzenia przydatności do zastosowań jako składnika polioliolowego w syntezie tworzyw poliuretanowych:

– Liczbę hydroksylową ( $L_{OH}$ ) oznaczano wg normy zakładowej Zakładów Chemicznych Purinova w Bydgoszczy metodą acylowania bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku *N,N'*-dimetyloformamidu. Nadmiar bezwodnika octowego po hydrolizie wraz z kwasem powstałym w wyniku reakcji odmiareczkowano mianowanym roztworem wodorotlenku potasu wobec fenoloftaleiny.

– Liczbę kwasową (*LK*), czyli zawartość wolnych kwasów tłuszczowych, oznaczano wg normy PN-ISO 660, miareczkując próbkę biopolioliolu rozpuszczoną w mieszaninie eter etylowy/etanol (1/1) alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu wobec fenoloftaleiny.

– Lepkość biopolioliolu określano przy użyciu cyfrowego reometru firmy Fungilab w temp. 20 °C (293 K) za pomocą znormalizowanego wrzeciona DIN-87 współpracującego z tuleją ULA-DIN-87. Stałą temperaturę pomiaru zapewniał termostat podłączony do płaszcza wodnego tulei.

– Gęstość w temp. 25 °C (298 K) mierzono piknometrem adiabatycznym według normy PN-92/C-04504.

– Zawartość wody w otrzymanym polioliolu oznaczano metodą Carla-Fishera przy użyciu bezpirydynowego od-

czynnika o nazwie handlowej Titraqual, według normy PN-81/C-04959.

– Wartość pH mierzono za pomocą mikroprocesorowego laboratoryjnego pehametru (ORP/ISO/°C) ze złączem RS 22 C firmy Hanna Instruments.

W toku prowadzonej reakcji oraz po jej zakończeniu oznaczano:

– liczbę jodową (*LJ*), jako miarę nienasycenia związków organicznych, wg normy PN-ISO 3961:2013-10;

– liczbę epoksydową (*LE*), jako miarę zawartości pierścieni oksiranowych, wg normy PN-ISO 3001:1999.

Analizę spektralną surowego oleju z gorczycy białej, oleju epoksydowanego oraz biopolioliolu wykonano z wykorzystaniem:

– IR – spektrofotometru Vector firmy Brücker, techniką KBr w zakresie 400–4000 cm<sup>-1</sup>;

– <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR – spektrometru NMR Ascend III firmy Brücker o częstotliwości 400 MHz, w deuterowanym chloroformie.

Ze względu na wprowadzenie do struktury biopolioliolu dodatkowego heteroatomu – siarki – wykonano także analizę elementarną pierwiastków wchodzących w skład surowego oleju oraz otrzymanego surowca polioliolowego za pomocą aparatu Vario EL III CHNSO firmy Elementar.

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

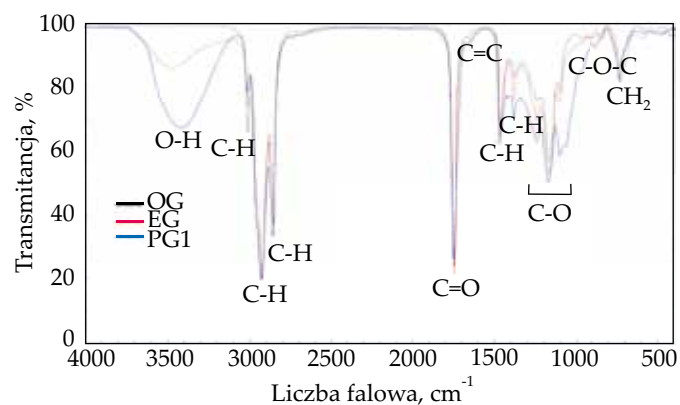
Wyniki badań podstawowych właściwości fizykochemicznych nowego biopolioliolu na bazie oleju z gorczycy białej i 2,2'-tiodietanolu przedstawiono w tabeli 2.

Analiza widm IR surowego oleju z gorczycy białej (OG), oleju epoksydowanego (EG) i biopolioliolu (PG1) (rys. 1) wykazała obecność wiązań charakterystycznych dla struktury glicerydów kwasów tłuszczowych. Pasma przy 1740 cm<sup>-1</sup> (rozciągające) pochodzi od drgań wiązania C=O, pasma 1240, 1160 i 1099 cm<sup>-1</sup> można przypisać wiązaniu C-O grupy estrowej, drgania przy 3010 cm<sup>-1</sup> (rozciągające) grupie C-H przy wiązaniu nienasyconym, drgania przy 2950 cm<sup>-1</sup> (rozciągające) i 1465 cm<sup>-1</sup> (deformacyjne) wiązaniu C-H w ugrupowaniu -CH<sub>2</sub>-, a pasma 2925 cm<sup>-1</sup> (rozciągające) i 1380 cm<sup>-1</sup> (deformacyjne)

T a b e l a 2. Porównanie właściwości oleju surowego, epoksydowanego i biopolioliolu

T a b l e 2. Comparison of properties of natural oil, epoxidized oil and bio-polyol

Właściwość	Olej surowy (OG)	Olej epoksydowany (EG)	Biopolioliol (PG1)
Barwa	Jasnożółta	Mlecznożółta	Jasnopomarańczowa
Zapach	Musztardy	Ziemisty	Lekko ziemisty
<i>LJ</i> , mol I <sub>2</sub> /100 g tłuszczu	0,426	0,166	0,166
<i>LE</i> , mol/100 g tłuszczu	0,00012	0,273	0,000
<i>LK</i> , mg KOH/g	4,45	–	1,32
<i>L<sub>OH</sub></i> , mg KOH/g	–	–	291,84
Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	0,880	0,950	1,060
Lepkość, mPa · s	160	180	3800
Zawartość wody, % mas.	0	–	< 1
pH	4,5	7,0	7,0



Rys. 1. Widma IR: oleju surowego (OG), oleju epoksydowanego (EG), biopoliolu (PG1)

Fig. 1. IR spectra of: natural oil (OG), epoxidized oil (EG), bio-polyol (PG1)

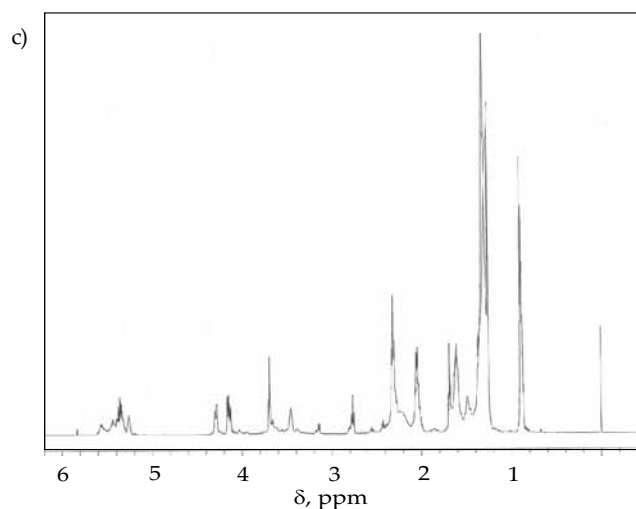
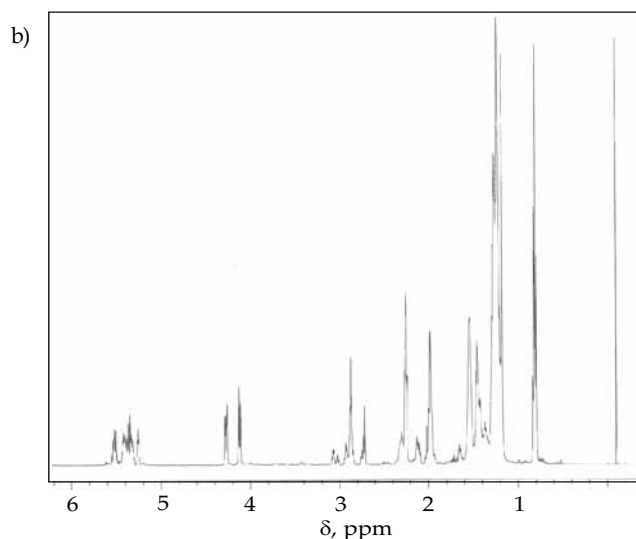
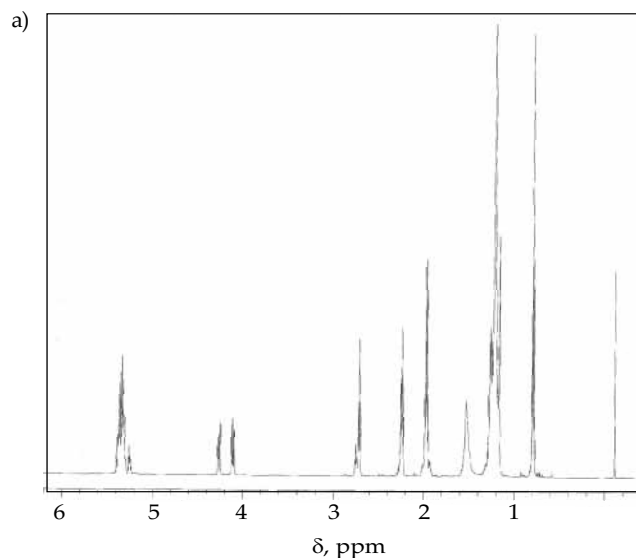
T a b e l a 3. Analiza widm  $^1\text{H}$  NMR oleju surowego, oleju epoksydowanego i biopoliolu

T a b l e 3. Analysis of  $^1\text{H}$  NMR spectra of natural oil, epoxidized oil and bio-polyol

Atom wodorowy	Przesunięcie chemiczne ppm	Rysunek
$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	0,86–0,88	2a, 2b, 2c
$-(\text{CH}_2)_n-$	1,25–1,30	2a, 2b, 2c
$-\text{CHOCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	1,45–1,50	2b
$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	1,60	2a, 2b, 2c
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	1,95–2,10	2a, 2b, 2c
$-\text{OH}$ (wewnątrz łańcucha)	2,15–2,25	2c
$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_2-$	2,29–2,32	2a, 2b, 2c
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	2,70–2,80	2a, 2b, 2c
$-\text{CHOCH}-\text{CH}_2-$	2,85–2,96	2b
$-\text{CHOCH}-$	3,37	2b
$-\text{CH}_2-\text{OH}$	3,42–3,50	2c
$-\text{OH}$ (koniec łańcucha)	3,70–3,80	2c
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	4,12–4,28	2a, 2b, 2c
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	5,25	2a, 2b, 2c
$-\text{CH}=\text{CH}-$	5,35	2a, 2b, 2c

– wiązaniu C-H w ugrupowaniu  $-\text{CH}_3$ . Ponadto pasmo  $1650\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od drgań rozciągających wiązania nienasyconego  $\text{C}=\text{C}$ , a pasmo  $725\text{ cm}^{-1}$  od drgań wahadłowych grupy  $-\text{CH}_2$ .

W widmie oleju epoksydowego zaobserwowano pojawienie się dubletu pasm  $960$  i  $900\text{ cm}^{-1}$  pochodzącego od grup epoksydowych. Pasma te jest nieobecne w widmach OG i PG1. Pojawiło się także pasmo o niewielkim natężeniu przy  $3450\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom rozciągającym grup hydroksylowych. Jego mała intensywność świadczy o obecności wody pozostałej po oczyszczaniu EG. W widmie IR biopoliolu PG1 stwierdzono obecność intensywnego pasma przy  $3450\text{ cm}^{-1}$ , wskazującego na obecność dużej liczby wiązań O-H, a ponadto zmniejsze-



Rys. 2. Widma  $^1\text{H}$  NMR: a) oleju surowego (OG), b) oleju epoksydowanego (EG), c) biopoliolu (PG1)

Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of: a) natural oil (OG), b) epoxidized oil (EG), c) bio-polyol (PG1)

**T a b e l a 4.** Analiza widm  $^{13}\text{C}$  NMR oleju surowego, oleju epoksydowanego i biopoliolu

**T a b l e 4.** Analysis of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of natural oil, epoxidized oil and bio-polyol

Atom węgla	Przesunięcie chemiczne ppm	Rysunek
$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	14,30	3a, 3b, 3c
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	22,70	3a, 3b, 3c
$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	24,85	3a, 3b, 3c
$-(\text{CH}_2)_n-$	27,20–29,80	3a, 3b, 3c
$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{CH}_2-$	31,90	3a, 3b, 3c
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	33,00	3a, 3b, 3c
$-\text{CHOCH}-\text{CH}_2-$	34,00	3b
$-\text{CHOCH}-$	57,20	3b
$-\text{CH}_2-\text{OH}$ (koniec łańcucha)	62,02	3c
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	62,10	3a, 3b, 3c
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	68,90	3a, 3b, 3c
$>\text{CH}-\text{OH}$ (wewnątrz łańcucha)	73,86	3c
$-\text{CH}=\text{CH}-$	127,10–132,30	3a, 3b, 3c
$>\text{C}=\text{O}$	172,80–173,25	3a, 3b, 3c

nie pasm pochodzących od grup C-H przy wiązaniu nienasyconym ( $3010\text{ cm}^{-1}$ ) i od grup C=C ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ).

Analiza  $^1\text{H}$  NMR (rys. 2) i  $^{13}\text{C}$  NMR (rys. 3) widm oleju surowego, epoksydowanego i biopoliolu potwierdziła obecność ugrupowań charakterystycznych dla otrzymywanych związków, o spodziewanej budowie chemicznej (tabela 3 i 4) [27, 28].

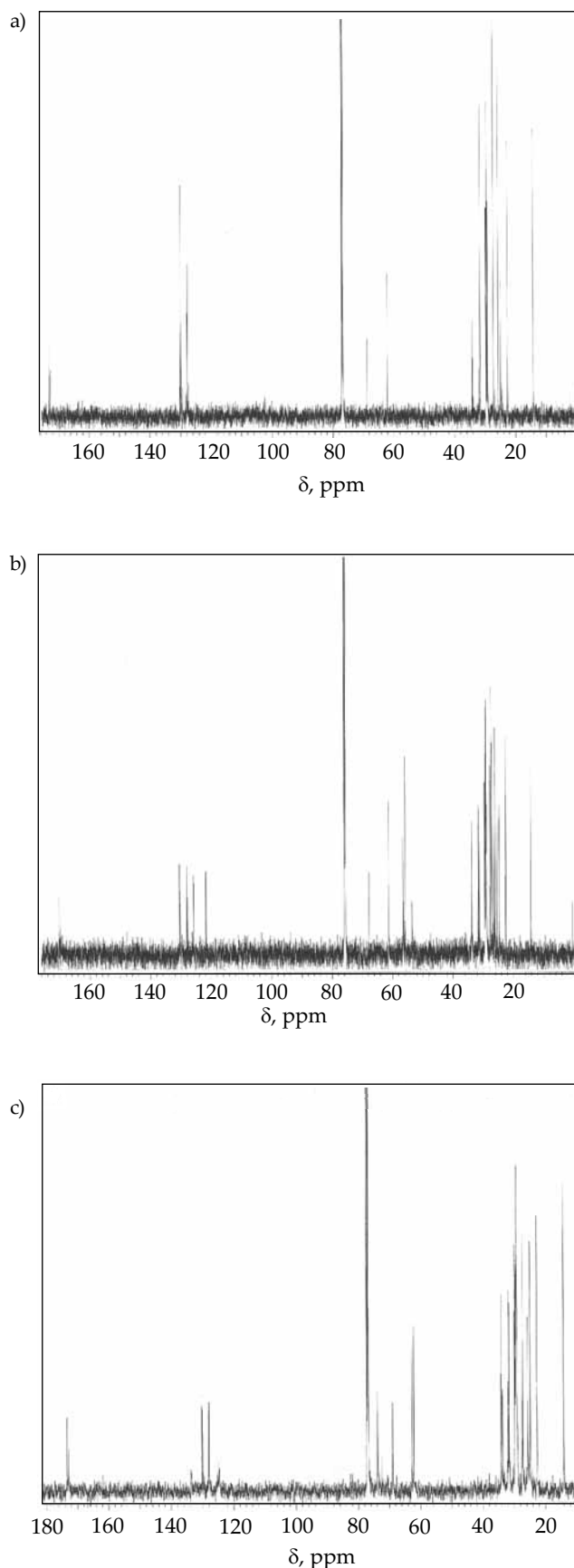
Wyniki analizy elementarnej otrzymanego polioliu (PG1) i oleju surowego (OG) zestawiono w tabeli 5.

Zaobserwowano wyraźne zwiększenie zawartości tlenu, wodoru i siarki w otrzymanym polioliu PG1. Większy udział tlenu był efektem utlenienia wiązań podwójnych oraz otwarcia pierścieni utworzonych po wprowadzeniu do łańcuchów 2,2'-tiodietanolu. W wyniku tych reakcji otrzymano dwie grupy OH (jedną przy atomie węgla kwasu tłuszczowego, drugą na końcu łańcucha przyłączonego 2,2'-tiodietanolu) przypadające na jedno wiązanie C=C, co tłumaczy również wzrost zawartości wo-

**T a b e l a 5.** Wyniki analizy elementarnej oleju surowego i biopoliolu

**T a b l e 5.** Results of elemental analysis of natural oil and bio-polyol

Rodzaj atomu	OG, % mas.	PG1, % mas.
Węgiel	77,48	64,12
Wodór	12,94	14,36
Tlen	9,27	14,89
Siarka	brak	6,63
Azot	brak	brak
Inne	0,31	brak



**Rys. 3.** Widma  $^{13}\text{C}$  NMR: a) oleju surowego (OG), b) oleju epoksydowanego (EG), c) biopoliolu (PG1)

**Fig. 3.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of: a) natural oil (OG), b) epoxidized oil (EG), c) bio-polyol (PG1)

doru. Obecność siarki wynika z przyłączenia cząsteczki 2,2'-tiodietanolu.

### PODSUMOWANIE

W warunkach laboratoryjnych zsyntetyzowano nowy biopoliol zawierający w cząsteczce heteroatom siarki, zaliczany do grupy opóźniaczy palenia. Oznacza to, że jako składnik polioliowy wytworzony polioliol może spełniać również rolę wewnętrznego antypirenu. Wartość liczby hydroksylowej wytworzonego PG1 jest zbliżona do wartości  $L_{OH}$  surowców wykorzystywanych przemysłowo do produkcji pianek sztywnych. Budowa chemiczna oraz pozostałe właściwości fizykochemiczne biopoliolu PG1 wskazują, że może on być alternatywą dla surowców petrochemicznych stosowanych w przemyśle poliuretanowym.

### LITERATURA

- [1] Bukowski Z.: „Zrównoważony rozwój w systemie prawa”, Wydawnictwo TNOiK Dom Organizatora, Toruń 2009.
- [2] „Konstytucja Rzeczypospolitej Polskiej” z dnia 2 kwietnia 1997.
- [3] Żmihorska-Gotfryd A.: „Wybrane zagadnienia biologicznej degradacji polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2015.
- [4] Dobrzyńska R.: *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* **2012**, 4, 53.
- [5] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [6] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Borowicz M. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 586.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.586>
- [7] Kurańska M., Prociak A.: *Industrial Crops and Products* **2016**, 89, 182.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.016>
- [8] Chian K.S., Gan L.H.: *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 68, 509.  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980418\)68:3<509::AID-APP17>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980418)68:3<509::AID-APP17>3.0.CO;2-P)
- [9] Septevani A., Evans D.A.C., Chaleat C. i in.: *Industrial Crops and Products* **2015**, 66, 16.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.053>
- [10] Bartuzi K.: *Journal of NutriLife* **2012**, 9, ISSN: 2300-8938.
- [11] Prociak A.: „Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
- [12] Milczarek A., Osek M., Olkowski B. i in.: *Żywność. Nauka, Technologia, Jakość* **2013**, 86, 59.
- [13] Veronese V.B., Menger R.K., de C. Forte M.M. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 530.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.33185>
- [14] Badri K.H.: “Biobased Polyurethane from Palm Kernel Oil-based Polyol” w “Polurethane” (red. Zafar F.), InTech 2012, Chapter 20.  
<http://dx.doi.org/10.5772/47966>
- [15] Garrison T., Murawski A., Quirino R.L.: *Polymers* **2016**, 8, 262.  
<http://dx.doi.org/10.3390/polym8070262>
- [16] Miao S., Sun L., Wang P. i in.: *European Journal Lipid Science and Technology* **2012**, 114, 1165.  
<http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201200050>
- [17] Miao S., Zhang S., Su Z. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 10, 1929.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.37564>
- [18] Abdolhossini F., Besharati Givi M.K.: *American Journal of Polymer Science* **2016**, 6, 18.
- [19] Fu Ch., Hu X., Yang Z. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2015**, 84, 18.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.02.008>
- [20] Noreen A., Zia K.M., Zuber M. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2016**, 91, 25.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- [21] Ibrahim S., Ahmad A., Mohamed N.S.: *Polymers* **2015**, 7, 747.  
<http://dx.doi.org/10.3390/polym7040747>
- [22] Prociak A., Kurańska M., Cabulis U. i in.: *Polymer Testing* **2017**, 59, 478.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.006>
- [23] Malewska E., Bąk S., Kurańska M. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 799.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.799>
- [24] Auguścik M., Kurańska M., Prociak A. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 490.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.490>
- [25] Bueno-Ferrer C., Hablot E., del Carmen Garrigos M. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 1964.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2012.03.002>
- [26] Kong X., Liu G., Curtis J.: *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2011**, 31, 559.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.004>
- [27] Smagowicz A.: „Otrzymywanie epoksydowanego oleju rzepakowego”, Praca doktorska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin 2011.
- [28] Cai C., Dai H., Chen R. i in.: *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, 110, 341.  
<http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200700104>

Otrzymano 13 XI 2017 r.