

Autoreferat

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

1. Imię i nazwisko: Andrzej Radomski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

magister inżynier – 1995 r.

„Synteza i badanie azydkowych pochodnych związków wysokocząsteczkowych”

promotor: prof. dr hab. inż. Michał Syczewski

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

kierunek: technologia chemiczna

specjalność: technologia materiałów wysokoenergetycznych

doktor nauk chemicznych – 2004 r.

opiekun: prof. dr hab. inż. Michał Syczewski

promotor: prof. dr hab. inż. Andrzej Książczak

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

dyscyplina: chemia

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

15 października 1995 r. – 31 sierpnia 2004 r.

asystent (na podstawie mianowania)

Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

1 października 2004 r. – 31 sierpnia 2005 r.

adiunkt (na podstawie mianowania)

Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

od 1 września 2005 r. –

adiunkt (w tym od 1 października 2005 r. na podstawie mianowania)

Zakład Nauki o Drewnie

Katedra Nauki o Drewnie i Ochrony Drewna

Wydział Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

„ZASTOSOWANIE ODWROTNEJ CHROMATOGRAFII WYKLUCZANIA PRZESTRZENNEGO DO BADANIA STRUKTURY POROWATEJ MATERIAŁÓW LIGNOCELULOZOWYCH”

b) Dane bibliograficzne

Andrzej Radomski, „Zastosowanie odwrotnej chromatografii wykluczania przestrzennego do badania struktury porowatej materiałów lignocelulozowych”, Rozprawy Naukowe i Monografie nr 455, 2015, Wydawnictwa Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ISBN 978-83-7583-613-4, recenzenci: prof. dr hab. Donata Krutul, prof. dr hab. Barbara Surma-Ślusarska

c) Omówienie celu naukowego ww. pracy i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

A) Wprowadzenie i geneza badań

Rozwój nauki o drewnie i celulozie związany był zawsze z opisem struktury tych materiałów. Rozwój mikroskopii, modele adsorpcji cząsteczek na powierzchni, technika porozymetrii rtęciowej są ważnymi elementami tej nauki, które na długie lata zdominowały obszar badań różnych materiałów porowatych. Metody polegające na wypełnianiu porów za pomocą gazu lub cieczy mają jednak istotną wadę, polegającą na konieczności wysuszenia badanych próbek. Materiały lignocelulozowe, jak drewno i masy celulozowe silnie oddziałują z wodą, ulegając pęcznieniu, a podczas suszenia z kolei następuje wyraźny skurcz. Dodatkowo obserwuje się pewne nieodwracalne zmiany struktury (zamykanie porów) podczas suszenia. Towarzyszące tym zjawiskom zmiany struktury wewnętrznej nie są możliwe do zbadania „tradycyjnymi” metodami i dlatego konieczne jest poszukiwanie nowych technik analitycznych, dostosowanych na materiałów wypełnionych wodą. Jest to szczególnie istotne w przypadku analiz powiązanych z procesami technologicznymi, w których biomasa znajduje się w stanie mokrym.

Dzięki rozwojowi technik pomiarowych, pojawiły się nowe możliwości badania materiałów porowatych, spośród których najczęściej proponowane są: różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz odwrotna chromatografia wykluczania przestrzennego (ISEC). Metody te także mają swoje ograniczenia, związane z właściwościami wody lub innych cieczy wypełniających pory. W przypadku biomasy metody te są lepiej przystosowane do badania materiału w stanie „użytkowym”. Co ważne, metody różnią się co do mechanizmu zjawisk zachodzących podczas badania i w konsekwencji – co do uzyskiwanych wyników. Metody DSC i NMR mogą służyć do badania wewnętrznej struktury porów, natomiast wyniki ISEC zależą silnie od rozmiarów wejścia do porów. Ma to niebagatelne znaczenie dla wyboru tej metody w omawianej pracy. Zgodnie z rekomendacjami IUPAC (1994), planowana analiza struktury porowatej materiału powinna uwzględniać kilka przesłanek:

1. Stopień złożoności struktury wewnętrznej materiałów zazwyczaj wymaga, nawet na gruncie rozważań teoretycznych, zastosowania założeń upraszczających model struktury.
2. Żadna metoda doświadczalnego oznaczania parametrów, takich jak: porowatość, powierzchnia właściwa, rozmiar porów, nie daje wyniku bezwzględnego. Uzyskane wartości są pochodną zjawisk wykorzystywanych podczas analizy i właściwości substancji w niej wykorzystywanych.
3. Wybór metody analitycznej powinien być związany z rodzajem badanego materiału i jego przewidywanego zastosowania. Parametr mierzony bezpośrednio powinien mieć tak ścisły, jak to możliwe, związek z warunkami i zjawiskami występującymi podczas eksploatacji badanego materiału.
4. Zastosowanie dobrze scharakteryzowanych materiałów wzorcowych jest w zasadzie jedynym akceptowalnym sposobem kontroli poprawności metod analitycznych.

5. Poszukiwanie doskonałej zgodności pomiędzy zupełnie odrębnymi metodami jest bezcelowe. Co więcej, uzyskanie takiej zgodności nie jest gwarancją poprawności metody.

Biorąc pod uwagę powyższe wskazówki, w omawianej pracy nie znalazło się miejsce dla badań porównawczych z zastosowaniem innych metod analizy materiałów mokrych ani tym bardziej suchych. Nie założono przeprowadzenia kalibracji metody w oparciu o wzorcowe złoże referencyjne, ponieważ nie ma takich wśród materiałów drzewnych.

Jednym z ważnych kierunków badań biomasy lignocelulozowej w ostatnich latach jest wykorzystanie jej jako odnawialnego źródła energii po przekształceniu w biopaliwa II generacji. Procesy biotechnologiczne z zastosowaniem enzymów hydrolitycznych do rozkładu polisacharydów w drewnie, wymagają środowiska wodnego w temperaturze nieprzekraczającej 60 °C, a jednym z najważniejszych czynników decydujących o szybkości procesu jest możliwość penetracji enzymów w głąb ściany komórkowej, limitowana rozmiarami zarówno makrocząsteczek, jak i wejścia do porów w przetwarzanym materiale. Do badania materiału zarówno przed procesem, jak i w trakcie obróbki technologicznej najlepsza będzie metoda, która pozwala na analizę w temperaturze otoczenia lub nieco wyższej i, co najważniejsze, która bada parametr bezpośrednio związany z dostępnością wnętrza porów dla cząsteczek enzymów. W tym sensie omawiana praca jest związana z technologią bioetanolu, choć celem jej nie jest przedstawienie praktycznych wskazówek do zastosowania w projektowanym procesie. W pierwszej części praca dotyczy określenia poprawnej procedury analitycznej dla drewna oraz celulozy. W drugiej części podane są przykłady zastosowania odwrotnej chromatografii wykluczania przestrzennego do badania wpływu różnych czynników na porowatość drewna.

Podstawy dynamicznej techniki chromatograficznej, będącej przedmiotem omawianej pracy, zostały opracowane pod kątem metody statycznej – wykluczania przestrzennego substancji rozpuszczonych (SE). Zasada pomiaru polega na umieszczeniu badanej próbki, nasyconej znaną ilością wody w roztworze zawierającym substancję wzorcową o dokładnie znanym stężeniu. Cząsteczki wzorca penetrują przestrzeń pomiędzy ziarnami próbki, a także pory. Warunkiem wnikania cząsteczek w głąb porów jest ich rozmiar – mniejszy niż rozmiar porów. Skutkiem, który można bezpośrednio zmierzyć, jest zmniejszenie stężenia wzorca w roztworze badawczym. W ten sposób można określić objętość wody obecnej w próbce, która jest dostępna dla wzorca. Stosując różne cząsteczki, można wyznaczyć krzywą rozkładu porów, której zakres zależy bezpośrednio od zakresu rozmiarów zastosowanych cząsteczek wzorcowych. Najczęściej stosowane są serie homologów polimerowych o różnych stopniach polimeryzacji, jak poli(oksyetylen) lub dekstran. Metoda pozwala na badanie materiałów porowatych w stanie spęcznionym, co daje rzeczywisty obraz struktury, poprzez określenie objętościowego rozkładu porów. W metodzie ważne są także kwestie związane odpowiednią czułością detektora, który musi pozwalać na dokładne określenie niewielkich zmian stężenia wzorców, a także opisem właściwości cząsteczek wzorcowych. Bardzo długi czas pomiaru jest jedną z głównych wad omawianej metody, obserwowane w ostatnich latach poszerzenie dostępu do chromatografów cieczowych spowodowało, że znacznie częściej jest stosowana jej wersja dynamiczna, która jest przedmiotem omawianej pracy.

Chromatografia wykluczania przestrzennego (SEC), wynaleziona w latach 60. XX wieku, jest szeroko stosowana jako metoda określania rozkładu masy molowej. Mechanizm rozdzielania jest zasadniczo inny niż w typowych trybach chromatografii, gdyż w modelowym przypadku nie ma żadnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami a złożem chromatograficznym. Jedynym czynnikiem jest możliwość penetracji porów, regulowana wielkością cząsteczek. Taki schemat umożliwia rozdzielanie cząsteczek identycznych, co do budowy chemicznej, lecz różniących się rozmiarami i dobrze nadaje się do separacji makrocząsteczek o różnym stopniu polimeryzacji. Zgodnie z mechanizmem SEC większe cząsteczki charakteryzuje mniejsza objętość dostępnych porów, dlatego objętości retencji są dla nich mniejsze. Mimo ograniczonego zakresu rozdzielczości jest najbardziej uniwersalna z praktycznie dostępnych metod analizy rozkładu mas molowych polimerów. Ten sam mechanizm rozdzielania makrocząsteczek można wykorzystać do

badania ziół porowatych. Klasyczna wersja – SEC – polega na wykorzystaniu zioła o dokładnie określonej porowatości do wyznaczenia rozmiarów makrocząstek i dalej – stopnia polimeryzacji lub masy molowej. Jeśli natomiast wykorzystać w analizie dokładnie określone co do rozmiaru cząsteczki, można na podstawie ich zachowania wyznaczyć charakterystykę porów nieznanego zioła. Pierwsze badania wykorzystujące mechanizm wykluczania prowadzone były już w latach 60. ubiegłego wieku, a badania porowatości – pod koniec lat 70. Odwrotna chromatografia wykluczania przestrzennego (ISEC = inverse SEC) była od tego czasu wykorzystywana do oznaczania porowatości m.in.: kationitów na bazie polistyrenu, katalizatorów heterogenicznych, żeli krzemionkowych, polimerowych, ziół na bazie polimerów szczepionych na podłożu krzemionkowym, monolitycznych kolumn chromatograficznych, a nawet membran do hemodializy. Równolegle do prac aplikacyjnych były prowadzone badania metodologiczne nad poprawnym sposobem wyznaczania porowatości. Z jednej strony stwierdzono przydatność krzywych kalibracyjnych SEC do precyzyjnego wyznaczania krzywych rozkładu porów, z drugiej jednak zauważono poważne trudności w dopasowaniu gładkich funkcji matematycznych do danych eksperymentalnych z kalibracji. Część autorów proponuje różne algorytmy numeryczne oparte na pewnych założeniach wstępnych. Niezależnie od przyjętego modelu i sposobu obliczeń, dla poprawnej analizy ISEC należy wyeliminować takie czynniki, jak: oddziaływania powierzchniowe z fazą stacjonarną, agregację cząstek, degradację polimerów w kolumnie, obecność cząstek żeluz w roztworze lub zbyt duże stężenie polimeru.

Jednym z najważniejszych zagadnień, wpływających na poprawność wyników analizy ISEC jest wielkość cząstek wzorcowych i porów, które mogą być przez nie penetrowane. W literaturze opisującej właściwości makrocząstek spotkać można różne parametry charakteryzujące ich rozmiary, a wśród badaczy nie ma pełnej zgodności, które z nich opisują w sposób właściwy zachowanie cząstek podczas ruchu w ziołu porowatym. Najczęściej spotykanymi parametrami są: promień bezwładności (ang. *radius of gyration*) – r_G , promień hydrodynamiczny, który w zależności od rodzaju ruchu cząstek może być zdefiniowany jako promień Stokesa r_H i promień lepkościowy r_η . W przypadku dekstranów stwierdzono, że właściwym parametrem wielkości cząstek jest promień lepkościowy r_η . Jest on także powszechnie akceptowany jako właściwy w klasycznej SEC.

Dobór wzorców do analizy ISEC ma znaczenie ze względu na możliwe efekty adsorpcyjne, stężeniowe i inne, jednak najważniejszym kryterium jest dostępność frakcji wąskodispersyjnych, pozwalających na poprawne zastosowanie stosunkowo prostego modelu zachowania cząstek w porach. Z tego względu, w przypadku analizy w rozpuszczalnikach organicznych, najczęściej stosowane są wąskodispersyjne wzorce polistyrenowe. W przypadku analiz w środowisku wodnym, liczba dostępnych wzorców polimerów jest ograniczona. Najczęściej stosowane są wąskodispersyjne dekstrany oraz poli(oksyetyleny). Dekstrany są polisacharydami z grupy glukanów, które od celulozy różni przede wszystkim sposób łączenia pierścieni glukopiranozowych – dekstran tworzy wiązania α -1,6-glikozydowe. Dodatkowo, w zależności od pochodzenia, mogą występować mniej lub bardziej liczne rozgałęzienia w postaci wiązań α -1,3-glikozydowych. Woda jest dobrym termodynamicznie rozpuszczalnikiem dekstranów, co oznacza, że cząsteczki przyjmują w jej środowisku strukturę losowych kłębków. Dostępne w literaturze dane opisujące zachowanie dekstranów w roztworach wodnych nie są spójne, a znaczna część autorów w ogóle nie uwzględnia wpływu temperatury. Niezależnie, czy przyczyną tego jest różne pochodzenie wzorców, wybór różnych promieni opisujących wielkość cząstek, czy różnice w metodyce pomiarów, korzystanie z tych danych wymaga dużej ostrożności. Biorąc dodatkowo pod uwagę, że zauważalny wpływ na rozmiary ma temperatura, wyraźnie widać, że poprawne wyniki oznaczeń wymagają uprzedniego określenia rozmiarów wzorców w warunkach analizy ISEC.

W celu poprawnego wykorzystania wielkości cząstek wzorcowych, stosowanych w ISEC, potrzebna jest znajomość systemów opisu struktury porów. Objętość porów nie jest tożsama z objętością dostępną dla poszczególnych cząstek. W zależności od kształtu

cząsteczek, część poru w pobliżu ścian pozostaje niedostępna dla środka masy cząsteczek. Zjawisko to nosi nazwę „efektu ściany” i powoduje, że łatwa do wyznaczenia doświadczalna zależność dostępnej objętości od promienia cząsteczek penetrujących nie może być bezpośrednio przeliczona na rozkład porów. Wielu badaczy błędnie pomija ten problem, określając rozmiary porów bezpośrednio z rozmiarów makrocząsteczek. Do poprawnego opisu zjawiska penetracji konieczne jest wprowadzenie lokalnego współczynnika podziału, równoważnego ułamekowi objętości poru, dostępnemu dla cząsteczek wzorca. Całkowity współczynnik podziału uwzględnia częściową dostępność wszystkich porów o promieniu większym niż promień hydrodynamiczny wzorca. Zamiast założeń wstępnych, dotyczących modelu kształtu rozkładu wielkości porów, często stosuje się podejście numeryczne, polegające na modelowaniu funkcji rozkładu porów, tak by uzyskać zgodność z doświadczalnie wyznaczonymi współczynnikami podziału.

W literaturze można znaleźć niezbyt liczne doniesienia o badaniach materiałów lignocelulozowych metodą ISEC. Wykorzystano tę technikę do badania struktury celuloz amorficznych poddanych modyfikacji chemicznej i sieciowaniu formaldehydem. Badane były także zmiany porowatości włókien bawełny podczas merceryzacji i sieciowania. Określano strukturę porowatą spęcznionych włókien bawełny i regenerowanej celulozy, stosując jako wzorce cukry i dekstrany. Na podstawie danych doświadczalnych oznaczano objętość i średnicę porów, natomiast powierzchnia była obliczana przy założeniu szczelinowego kształtu porów. Dla metody napelniania kolumn za pomocą zawiesiny włókien celulozy w wodzie określono powtarzalność na poziomie $\pm 2 \div 4 \%$ dla mas chemicznych i $\pm 4 \div 8\%$ dla mas mechanicznych. Potwierdzono także nieodwracalne zapadanie porów podczas recyklingu oraz zmiany porowatości włókien celulozy regenerowanej pod wpływem cyklicznych zmian wilgotności (suszenia i nawadniania). Stwierdzono, że metoda ISEC umożliwia badania wpływu różnych warunków obróbki na pory i lepsze zrozumienie zachodzących zjawisk. Potwierdzono znacznie większą precyzję metody w porównaniu do statycznej metody wykluczania przestrzennego.

Badania porowatości materiałów lignocelulozowych metodą ISEC, prezentowane w cytowanej powyżej literaturze, nie tylko nie wyczerpują zagadnienia w zakresie właściwości tych materiałów i ich zmian w różnych procesach, ale obarczone są istotnymi brakami metodycznymi. Autorowi nie udało się znaleźć żadnej publikacji, która w sposób precyzyjny przedstawiałaby sposób napelniania kolumny mokrym materiałem. Podawane warunki pomiarów, jak: gęstość ładowania materiału, natężenie przepływu fazy ruchomej, stężenie i rodzaj wzorców, nie są poddawane krytycznej analizie. Jest to spowodowane zainteresowaniem badaczy materiałem lignocelulozowym, a nie metodą jego badania, jednak powoduje znaczne trudności z odtworzeniem badań. Z drugiej strony, wśród publikacji o profilu chromatograficznym, dyskusja na temat samych warunków pomiaru i ich wpływu na wynik jest często spotykana (Qu i in. 2009, Gritti 2012), jednak badacze ci nie są zainteresowani materiałami lignocelulozowymi. Także wnioski z publikacji dotyczących typowych złóż chromatograficznych nie mogą być bezpośrednio zastosowane w przypadku drewna lub celulozy. Włóknista struktura tych materiałów jest przyczyną zupełnie odmiennego zachowania niż w przypadku typowych drobnoziarnistych złóż, o regularnym kształcie. Kolejnym elementem, który zazwyczaj nie jest w ogóle brany pod uwagę, jest dobór wzorców i prawidłowe określenie ich rozmiarów. Bazowanie na danych literaturowych dla dekstranów jest błędem przede wszystkim ze względu na zmienność ich struktury, w zależności od źródła pochodzenia, oraz wpływ temperatury. Zdaniem autora, ważne z punktu widzenia metodologii badań jest wdrożenie doświadczeń badaczy związanych z analizą chromatograficzną w pomiarach porowatości materiałów lignocelulozowych.

Podsumowując rozważania teoretyczne i doniesienia literaturowe, planując zastosowanie metody ISEC do analizy materiałów lignocelulozowych, należy przedyskutować jej wady i zalety. Ważne jest przy tym, by rozpatrzyć je pod kątem nie tylko materiału badanego, ale także sposobu jego użycia. Inne czynniki decydować mogą o przydatności metody w przypadku drewna, celulozy włóknistej lub mikrokrystalicznej, ponadto różne zjawiska będą istotne przy rozpatrywaniu oddziaływania z parą wodną, zdolności wiązania metali ciężkich lub możliwości

penetracji enzymów. Poniższe uwagi mogą być wskazówkami co do przydatności metody w różnych przypadkach, choć związane są z zastosowaniem w biotechnologii.

1. Metoda pozwala na oznaczanie porów całkowicie wypełnionych, pomiar porów pustych (np. zamkniętych) jest niemożliwy, a dla porów wypełnionych częściowo otrzymuje się fałszywe wyniki. W konsekwencji próbki muszą być całkowicie wypełnione cieczą, a powietrze starannie usunięte. W przypadku materiałów lignocelulozowych eliminuje to ryzyko zapadania się porów podczas suszenia.
2. Metoda nie wymaga ani bardzo niskiej lub wysokiej temperatury, ani wysokiego ciśnienia. Pozwala także na badanie nie tylko materiałów sztywnych, odpornych na wysokie różnice ciśnienia, ale nawet hydrożeli. Warunki pomiaru mogą być identyczne lub przynajmniej zbliżone do warunków użytkowania badanych materiałów.
3. Parametrem mierzonym bezpośrednio jest objętość porów dostępnych, tzn. objętość porów o danym rozmiarze wejścia. Może to być wadą i zaletą, zależnie od badanego materiału i jego przeznaczenia. Jeśli celem jest badanie zdolności penetracji cząsteczek w głąb materiału, jak np. w badaniach związanych z oddziaływaniem drewno-enzymy, metoda będzie najlepsza spośród dostępnych.
4. Oznaczenie powierzchni właściwej metodą ISEC opiera się na założeniu stosunku powierzchni do objętości porów i jej poprawność zależy bezpośrednio od wiarygodności modelu geometrycznego porów.
5. Metoda wymaga stosunkowo długiego czasu przygotowania próbek i samej analizy, która musi być wykonywana osobno dla każdego punktu pomiarowego. Należy jednak zaznaczyć, że czas samej analizy nie powinien przekraczać łącznie 3 ÷ 4 godzin, nawet dla kilkunastu wzorców rozmiarów.
6. W stosunku do innych metod, ISEC pozwala na analizę stosunkowo wąskiego zakresu porów, których rozmiary nie przekraczają 50–200 nm. Dla materiałów lignocelulozowych to zbyt mało, by badać makropory typu lumenu, jednak zupełnie wystarcza do badania porowatości ścian komórkowych. Z drugiej strony jest to jedna z niewielu metod, której dolnym ograniczeniem jest rozmiar poniżej 1 nm.
7. Do wykonania analizy wymagane są gramowe ilości materiału, co wyklucza mikroanalizy. Nie jest to istotną wadą w przypadku materiałów niejednorodnych – jak lignocelulozowe, dla których taka wielkość próbki daje możliwość uzyskania wyników reprezentatywnych.
8. Aparatura potrzebna do wykonania analiz to standardowy chromatograf ciekłowy z uniwersalnym detektorem. Nie jest wymagane żadne dodatkowe wyposażenie, poza pustą kolumną do napełnienia badanym materiałem.

Wymienione uwarunkowania nie wyczerpują zagadnień niezbędnych do poprawnego zastosowania metody ISEC. Jak już zostało wspomniane, brak w literaturze wskazówek na temat szczegółowych warunków pomiaru, a zwłaszcza ich wpływu na uzyskiwane wyniki. Omawiana praca miała za zadanie te braki w pewnym stopniu wyjaśnić.

B) Cel i zakres pracy

Celem omawianej pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania odwrotnej chromatografii wykluczania przestrzennego do badania porowatości drewna i celulozy w stanie mokrym, określenie precyzji pomiaru, zakresu stosowalności i optymalnych warunków analitycznych dla tej techniki oraz przedstawienie przykładów jej zastosowania w badaniach zjawisk zachodzących w materiałach lignocelulozowych.

W pracy wykorzystano dwa rodzaje materiałów – drewno i masę celulozową. Ze względu na potencjalne wykorzystanie rodzaju *Populus* w technologii bioetanolu, jako materiał do badań metodologicznych wytypowano drewno topoli. W przypadku masy celulozowej, ze względu na największe zużycie w przemyśle, do badań wykorzystano celulozę sosnową.

Zakres badań obejmował:

- Określenie właściwości i selekcję substancji stosowanych jako wzorce rozmiarów.
- Określenie wpływu warunków analizy na jej efektywność.
- Określenie wpływu właściwości złoża lignocelulozowego na sprawność analizy.
- Określenie efektywności metody wyznaczania rozkładu rozmiarów porów.
- Zbadanie mas celulozowych o różnym stopniu delignifikacji.
- Zbadanie wpływu czynników mechanicznych, termicznych i hydrotermicznych na strukturę mezoporowatą drewna topoli.

C) Wyniki – opracowanie metodyki ISEC w badaniach materiałów lignocelulozowych

Wstępne badania obejmowały wyselekcjonowane: rozdrobniony materiał drzewny oraz masę celulozową. Do badania wykorzystano szereg wzorców z grupy dekstranów oraz poli(oksyetylenów). Z uzyskanych rezultatów wynika, że znaczący udział objętościowy w badanych materiałach mają pory niewielkie, penetrowane przez cząsteczki o rozmiarach nieprzekraczających 2 nm. W tym obszarze potrzebnych jest zatem jak najwięcej wzorców, w celu uzyskania dokładnego obrazu struktury. Zakres wzorców dekstranowych w przypadku celulozy nie obejmuje w całości tego obszaru, a w przypadku drewna ma z nim jedynie niewielką część wspólną. Zachodzi zatem potrzeba powiększenia zestawu wzorców o niższe homologie dekstranów, jak maltoza i glukoza. Dodatkowo wykonano badania z użyciem metanolu oraz gliceraldehydu, który jest aldotriozą. Analiza objętości retencji poszczególnych wzorców wykazała, że dla gliceraldehydu i wyższych poli(oksyetylenów) występują w kolumnie inne efekty niż tylko wykluczanie przestrzenne, w związku z czym zastosowanie tych wzorców prowadziło do błędnych rezultatów. Wzorcami polecanymi do ISEC w przypadku drewna i celulozy są wąskodispersyjne dekstrany, uzupełnione o wzorce małocząsteczkowe: maltozę, glukozę, glikole etylenowe oraz metanol.

Do określenia rzeczywistych rozmiarów cząsteczek dekstranów w roztworze wodnym w warunkach analizy wykorzystano pomiary lepkości z użyciem wiskozymetru Ubbelohdego. Wartości granicznej liczby lepkościowej wyznaczano przez ekstrapolację liczby lepkościowej i logarytmicznej liczby lepkościowej, a następnie obliczano wartości lepkościowego promienia hydrodynamicznego r_{η} . Uzyskano bardzo dobrze zgodne wartości granicznej liczby lepkościowej w przypadku zastosowania zależności Hugginsa lub Kraemera, co świadczy o dużej dokładności pomiaru. Po weryfikacji korelacji pomiędzy promieniem hydrodynamicznym a masą molową wzorców, określono w warunkach analizy zależność: $r_{\eta} = 0,02735M_p^{0,4937}$.

Wykorzystując dobrze skalibrowane wzorce dekstranowe oraz „klasyczną” metodę SEC i kolumnę PolySep-GFC-P Linear na bazie obojętnego chemicznie usieciowanego kopolimeru akrylowego, przeznaczoną do analiz roztworów wodnych, określono rozmiary pozostałych substancji wzorcowych. Zależności kalibracyjne dla SEC w tych warunkach mogą być dobrze aproksymowane funkcjami liniowymi w pełnym zakresie mas molowych powyżej 1 kg/mol, co pozwoliło na wyznaczenie zależności promienia hydrodynamicznego od masy molowej dla poli(oksyetylenów) w postaci: $r_{\eta} = 0,02114M_p^{0,5386}$. Zakładając analogiczne korelacje dla substancji małocząsteczkowych, w połączeniu z bezpośrednią zależnością pomiędzy objętością retencji a objętością hydrodynamiczną cząsteczek, danymi literaturowymi oraz objętością molową metanolu, przeprowadzono modelowanie numeryczne, uzyskując rozmiary stosowanych wzorców (r_{η} /nm): maltoza 0,59, glukoza 0,48, glikol trietylenowy 0,42, glikol dietylenowy 0,37, glikol etylenowy 0,30, metanol 0,24. Należy podkreślić, że wyznaczone w omawianej pracy wartości promieni hydrodynamicznych dotyczą warunków, w których prowadzone były badania, tj. rodzaju rozpuszczalnika, temperatury i zakresu stężeń. Jeśli w przyszłości wyznaczone zostaną inne wartości promieni hydrodynamicznych, wszystkie dalej przedstawiane wyniki nie stracą na wartości. Uzyskane wyniki objętości retencji, czyli objętości dostępnej dla wzorców pozostaną

bez zmian. Zmieni się jedynie sposób obliczeń, prowadzący do określenia na ich podstawie rozkładu rozmiarów porów.

W kolejnej części omawianej pracy określono wpływ warunków analizy na uzyskiwane wyniki. Szczegółowym badaniom poddawano objętość retencji wzorców w przypadku bezpośrednio następujących po sobie analiz na tym samym złożu lub dostępną objętość właściwą, która uwzględnia masę badanego materiału. Czynnikiem, który ma decydujące znaczenie z punktu widzenia sprawności układu, jest wysokość półki teoretycznej, jako parametr zależny tylko od właściwości złoża i warunków analizy. Przeprowadzono weryfikację poprawności stosowania oprogramowania LC-Solution do wyznaczania objętości retencji. Stwierdzono, że częstotliwość próbkowania nie pozwala na osiągnięcie wystarczającej precyzji odczytu pików chromatograficznych (poniżej 1 % w przeliczeniu na całkowitą objętość właściwą próbek), więc nie należy określać położenia maksimum pików poprzez wbudowaną w programie LC-Solution funkcję *PeakTopComment*. Zaproponowano manualną analizę chromatogramów oraz wykorzystanie w trudniejszych przypadkach funkcji aproksymujących.

Określono wpływ stężenia wzorców na uzyskane wyniki analizy. Dla małych stężeń wzorców obserwowano silne fluktuacje na chromatogramach, uniemożliwiające poprawny odczyt, dlatego konieczne było określenie minimalnych stężeń wzorców. Szczególnie duże znaczenie miał ten efekt w przypadku metanolu, który ma znacznie niższy współczynnik załamania światła i skutkiem tego daje niższy sygnał na detektorze. Ze względu na zastosowanie wzorców polimerowych, konieczne jest wykluczenie efektów stężeniowych, co było przyczyną określenia także górnej dopuszczalnej granicy stężeń wzorców. Stwierdzono istnienie wyraźnej odwrotnej korelacji pomiędzy masą molową dekstranów a granicznym stężeniem, powyżej którego obserwowano efekty stężeniowe. W przypadku oligomerów i substancji małowcząsteczkowych nie zaobserwowano efektu stężeniowego w ogóle. Określono natomiast stężenie, dla którego widoczny był efekt przeladowania kolumny, co z kolei najistotniejsze było dla metanolu, ważnego jako wzorzec o najmniejszych cząsteczkach. Określono obszar stężeń, w którym spodziewać się należy poprawnych wyników, niezaburzonych ani efektami związanymi z lepkością roztworów lub pojemnością kolumny, ani wpływem fluktuacji linii bazowej. Stężenia wzorców zastosowane w dalszych analizach zdefiniowano jako: 0,5 mg/cm³ dla dekstranów o masach molowych 270 do 670 kg/mol, 1 mg/cm³ dla dekstranów o masach molowych 25 do 150 kg/mol oraz 2 mg/cm³ dla pozostałych wzorców – oligomerów i związków małowcząsteczkowych. Stężenie metanolu, ze względu na niewielką różnicę współczynników załamania światła w stosunku do wody, powinno być na poziomie 5 mg/cm³.

Kolejnym badanym czynnikiem, który ma wpływ na sprawność układu chromatograficznego, jest przepływ eluentu. Ze względu na brak pełnej charakterystyki strukturalnej złoża oraz trudność w precyzyjnym ustaleniu całkowitej objętości wody w kolumnie, posługiwanie się liniową lub zredukowaną prędkością cieczy jest niemożliwe. Dlatego zagadnienie optymalizacji rozpatrywano w funkcji objętościowego natężenia przepływu. Określono na podstawie kształtu pików wysokości półki teoretycznej dla poszczególnych wzorców, stosując mączkę drzewną lub celulozę jako złoże oraz natężenie przepływu eluentu 0,2 do 2,0 cm³/min i aproksymując dane eksperymentalne zależnością analogiczną do równania van Deemtera. Stwierdzono bardzo dobre dopasowanie zależności i określono optymalne warunki rozdziału dla różnych typów materiałów badanych. Dla metanolu optymalne warunki analizy to natężenie przepływu w granicach 1,0 ÷ 1,5 cm³/min. W miarę zwiększania rozmiaru cząsteczek wzorca, minimum wysokości półki teoretycznej przesuwa się w kierunku mniejszych natężeń przepływu. Dla największych wzorców sprawność rośnie wraz z malejącym natężeniem przepływu w całym przebadanym zakresie. Porównując nie tylko położenia minimów, ale także bezwzględne wartości wysokości pólki teoretycznych, można zauważyć, że najwyższe wartości uzyskuje się dla glukozy i maltozy, a najniższe dla metanolu. Ustalając natężenie przepływu należy uwzględnić te zależności, przy czym nie można wskazać jednej wartości, która byłaby optymalna dla wszystkich stosowanych wzorców. Dla metanolu oraz glikoli powinno wynosić ono w granicach od 0,9 do

1,5 cm³/min, dla glukozy w granicach od 0,9 do 1,3 cm³/min i maltozy od 0,7 do 1,1 cm³/min. Dla dekstranów natężenia przepływu powinny być mniejsze: 0,3 ÷ 1,0 cm³/min dla najmniejszych, nie więcej niż 0,7 cm³/min dla dekstranów o masach molowych 12 do 50 kg/mol i poniżej 0,5 cm³/min dla dekstranów o większych cząsteczkach. Oprócz powyższych wskazań, natężenie przepływu powinno być dostosowane do ciśnienia w układzie.

Z punktu widzenia przygotowania materiału badawczego do analizy ważny jest sposób jego umieszczania w kolumnie chromatograficznej, ponieważ jednorodność i gęstość upakowania materiału wpływają na precyzję pomiaru. Stosowano dwie zasadnicze metody napełniania kolumny: materiałem suchym lub w zawieszynie wodnej. Najlepsza z punktu widzenia jednorodności złoża w kolumnie jest metoda mokra, jednak odnotowywano przypadki, szczególnie często dla celulozy o dużej gęstości ładowania, że kolumna ulegała w trakcie analizy zablokowaniu, w wyniku którego ciśnienie w układzie rosło powyżej granicy bezpieczeństwa chromatografu. Metoda sucha sprawdza się lepiej w takich przypadkach, dając mniejsze gęstości ładowania, jednak nadaje się tylko do materiałów pozyskanych w stanie suchym. Należy unikać suszenia próbek mokrych ze względu na nieodwracalne zmiany porowatości. Zjawisko to, którego przyczyną jest zgniecenie materiału w kolumnie powodujące zanik głównych dróg transportu eluentu, jest znane z literatury dla innych polisacharydów. W omawianej pracy stwierdzono, że ponowne napełnienie kolumny wydobytym materiałem, jednak z mniejszą gęstością ładowania, daje pozytywne rezultaty. Ważnym wnioskiem praktycznym jest nieprzekraczanie masy ok. 1,3 g celulozy lub 1,5 g mączki drzewnej do napełniania kolumn 250 mm × 4,0 mm.

Zbadano także, jak zmiany gęstości ładowania obu materiałów wpływają na sprawność rozdziału. Stwierdzono, że istnieje optymalna gęstość ładowania kolumny, odpowiadająca masie celulozy w granicach 0,5 ÷ 1,0 g. Większe masy powodują spadek sprawności układu chromatograficznego na skutek większych oporów ruchu, mniejsze natomiast mogą powodować niejednorodny lub nielaminarny przepływ. W przypadku mączki drzewnej najlepszą sprawność uzyskuje się dla masy próbki 0,9 do 1,3 g/cm³. Ogólnie dla mączki drzewnej zauważono, że wysokości półek teoretycznych są mniejsze niż dla celulozy. Wydaje się, że decydującym czynnikiem jest tu rozdrobnienie próbki, większe dla mączki drzewnej niż dla celulozy włóknistej. Zaobserwowano ponadto, że część próbek nie zachowywała się zgodnie z określoną wcześniej zależnością między masą próbki a wysokością półki teoretycznej. Częściej miało to miejsce dla celulozy, a odchylenie zawsze było w kierunku obniżenia sprawności, co należy wiązać z niejednorodnością badanego materiału. Przeprowadzono szereg eksperymentów, mających na celu odpowiedź na pytanie, jak różnego rodzaju niejednorodności wpływają na wysokość półki teoretycznej. Porównanie celulozy mokrej nierozwłóknianej z rozwłóknianą dla stężenia zawiesiny od 0,3 do 2 % wykazało, że stopień ujednorodnienia, tym większy, im mniejsze stężenie zawiesiny celulozy, wpływa na lepszą sprawność układu rozdzielającego. Celuloza rozwłókniana na sucho dała wyniki niewiele gorsze od rozwłóknianej na mokro, podczas gdy kolumna napełniana na sucho celulozą nierozwłóknianą miała wyraźnie mniejszą sprawność od napełnianej tą samą celulożą na mokro. Wprowadzone niejednorodności w postaci soli, wypłukiwanej podczas stabilizacji kolumny, wykazały, że przestrzenie poniżej 0,14 mm zostają wypełnione materiałem i nie obniżają znacząco sprawności, w odróżnieniu od przestrzeni powyżej 0,5 mm, które powodują ponad dwukrotny wzrost wysokości półki teoretycznej. Najsilniejszy wpływ niejednorodności, większy niż dla celulozy nierozwłóknianej, zaobserwowano w przypadku kolumny, w której chemicznie wygenerowany został gazowy azot.

W przypadku mączki drzewnej stwierdzono wyraźny związek pomiędzy spadkiem sprawności a niedokładnym odgazowaniem próbek, co nie miało miejsca w przypadku celulozy. Mniejsze znaczenie miała w tym przypadku niejednorodność złoża. Przeprowadzono badania nad szybkością zmian parametrów rozdziału podczas długotrwałego płukania kolumny, w celu usunięcia powietrza obecnego w złożu. Zastosowanie materiału suchego, nieodgazowanego spowodowało, że uzyskano bardzo duże wysokości półki teoretycznej. Stwierdzono

systematyczne zmniejszanie wysokości pólki, do $70 \div 80\%$ po 20 h i stabilizację na poziomie $40 \div 60\%$ wartości początkowych – 2,5 do 3 razy wyższym niż uzyskano dla próbek odgazowanych na mokro. Porównując zmiany objętości retencji wzorców polimerów i substancji małowcząsteczkowych, wyznaczone podczas płukania kolumny, można stwierdzić, że powietrze obecne w porach jest wypychane do przestrzeni międzyziarnowej szybciej niż eluent jest zdolny do jego rozpuszczenia i dopiero po kilku dobach jest całkowicie usuwane z układu. Na podstawie uzyskanych wyników za jedyną poprawną metodę napełniania kolumny materiałem drzewnym uznano metodę moką. W celu uzyskania dokładnych wyników dla drewna należy zatem zapewnić nie tylko całkowite zapełnienie porów w drewnie, ale zadbać także o wcześniejsze odgazowanie stosowanej do tego wody.

Porównano parametry analizy dla drewna rozdrabnianego różnymi metodami i stwierdzono wyraźnie wpływ rozdrobnienia materiału drzewnego na sprawność rozdziału. Zdecydowanie najlepsze wyniki uzyskano, stosując papier ścierny – kolejny najlepszy wynik był 3-krotnie wyższy. Stwierdzono, że na wysokość półki teoretycznej wpływa rozmiar oraz kształt uzyskanych drobin. Najkorzystniejsze są drobiny najmniejsze, o kształcie regularnym, a najmniej korzystne: duże lub wydłużone, w przypadku których trudno jest uzyskać dobre upakowanie materiału w kolumnie.

Ostatnim rozpatrywanym elementem metodyki analiz ISEC było porównanie objętości poszczególnych przestrzeni w kolumnie napełnionej materiałem lignocelulozowym. Ponieważ praktycznie niemożliwe jest precyzyjne wyznaczenie objętości układu pomiarowego, badano objętości retencji najmniejszego ze stosowanych wzorców – metanolu. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy masą materiału umieszczonego w kolumnie a objętościami retencji wzorców. Im większa masa próbki, tym mniejsza objętość międzyziarnowa i tym większa objętość porów, co przekłada się na spadek objętości retencji największego wzorca i wzrost różnicy pomiędzy nim a metanolem. Wyniki takiej korelacji zebrano dla celulozy w arkuszach, rozwłóknianej i upakowywanej na mokro i na sucho. Zebrano też dane dla drewna o różnym stopniu rozdrobnienia, umieszczanego w kolumnie metodą moką. W obu przypadkach znaleziono liniowe trendy o wysokich współczynnikach korelacji. Na ich podstawie obliczono gęstość rzeczywistą materiału, uzyskując wartości bardzo dobrze zgodne z danymi literaturowymi. Oszacowano także przybliżoną objętość porów o rozmiarach mniejszych od cząsteczki metanolu. Stwierdzono, że wyznaczona korelacja nie jest zachowana dla próbek zawierających powietrze w porach, co pozwala na ocenę poprawności analizy ISEC. Jednocześnie stwierdzono spełnianie korelacji przez złoża napełniane w sposób niejednorodny, co potwierdziło, że przyczyną mniejszej sprawności tych złożów jest nierównomierność wypełnienia, a nie powietrze obecne w porach.

Omawiana część pracy ma charakter metodyczny, mający na celu określenie poprawnej procedury postępowania podczas analizy ISEC materiałów lignocelulozowych. W badaniach zwrócono uwagę na wnioski praktyczne. Stwierdzono, że ze względu na ryzyko zatkania kolumny nie można dopuścić do zbyt dużego upakowania materiału. Pomiar masy materiału pakowanego wystarczy do oszacowania, czy nie zastosowano zbyt dużej gęstości ładowania, natomiast dokładne oznaczenie masy badanej próbki powinno być wykonane po opróżnieniu kolumny.

Zaproponowano też inne metody oceny, czy nie należy kolumny opróżnić i napełnić ponownie mniejszą ilością materiału. Zaznaczono konieczność sprawdzenia, czy w kolumnie po stabilizacji nie ma powietrza, najlepiej poprzez pomiar objętości retencji metanolu i zweryfikowanie z przedstawioną korelacją. Określono dopuszczalność poddania kolumny długotrwałemu płukaniu oraz rozwiązanie optymalne, polegające na, ponownym napełnieniu kolumny. Kolejnym testem jest określenie wysokości półki teoretycznej, co najmniej dla metanolu. Jeśli wartości są znacząco większe od typowych, przedstawionych w pracy, świadczy to o niejednorodnym upakowaniu i najlepiej powtórzyć napełnienie kolumny. Zachowanie opisanych zasad powinno być wystarczające do uzyskania poprawnych wyników analizy ISEC.

D) Wyniki – zastosowanie metody ISEC do badania właściwości wybranych materiałów i wnioski z badań

Istotną kwestią w badaniach naukowych jest możliwość wykorzystania ich w praktyce. Badania nad opracowaniem metod analitycznych z definicji zawierają aspekt aplikacyjny. Opracowana metoda pozwalana na określanie porowatości różnego rodzaju materiałów lignocelulozowych w stanie mokrym, w temperaturze zbliżonej do pokojowej lub wyższej, odpowiadającej warunkom obróbki tych materiałów. Jest to metoda doskonale spełniająca pod tym względem wymogi stawiane przez IUPAC. Wyraźnym ograniczeniem metody jest rozmiar dostępnych wzorców rozmiarów, nieprzekraczający kilkunastu nanometrów i wykluczający możliwość badania porów większych. Z drugiej strony, daje możliwość precyzyjnego badania porów o rozmiarach poniżej 1 nm, co jest niedostępne dla większości znanych metod analizy. W omawianej pracy umieszczono kilka przykładów zastosowania praktycznego metody ISEC. Przedstawiono wyniki badania zmian zachodzących w strukturze mezo- i mikroporów celulozy i drewna, oznaczonych zgodnie z opracowaną procedurą analityczną. Na podstawie analizy chromatograficznej otrzymano zależność objętości dostępnej dla wzorca od wielkości jego cząsteczek. Ze względów praktycznych zdecydowano o przedstawieniu wyników badań jako objętości właściwej dostępnej dla cząsteczek o określonych rozmiarach. Takie wyniki dają lepszą możliwość wykorzystania przez innych badaczy, gdyż nie są obciążone wpływem żadnego modelu kształtu porów i oddziaływań w układzie złoże-woda-wzorce. Na ich podstawie można zastosować różne algorytmy obliczania rozkładu wielkości porów.

Przeprowadzono analizy ISEC dla szeregu celuloz różniących się stopniem roztworzenia albo delignifikacji. Parametr, łatwy do oznaczenia i bezpośrednio związany z tą właściwością mas celulozowych, to liczba kappa, która określa ilość wzorcowego roztworu KMnO_4 , potrzebnego do zmiareczkowania 1 g masy celulozowej. Im mniejsza wartość tego parametru, tym mniejsza zawartość substancji niecelulozowych, przede wszystkim ligniny. Na podstawie wyników analiz skonstruowano krzywe zależności dostępnej objętości właściwej porów w masach celulozowych od wielkości cząsteczek penetrujących. Stwierdzono istnienie zasadniczych różnic pomiędzy krzywymi w obszarze odpowiadającym cząsteczkom o promieniach poniżej $1 \div 2$ nm, przy czym największe różnice występowały dla najmniejszych cząsteczek wzorcowych. Przebieg krzywych rozkładu miał podobny charakter, jednak wraz ze wzrostem stopnia delignifikacji wyraźnie rosła wartość całkowitej objętości właściwej porów. Uzyskano bardzo dobrą korelację otrzymanych wartości dostępnych objętości właściwych z wartościami liczby kappa. Stwierdzono, że największy udział w objętości właściwej mają pory niewielkie, o rozmiarach poniżej 5 nm. W tym też zakresie zaobserwowano największe zmiany struktury porowatej, związane z delignifikacją. Co ważne, ponad połowa objętości przypadła na pory penetrowane tylko przez cząsteczki o promieniach hydrodynamicznych poniżej 1 nm, leżących poza granicami pomiarów innych, powszechnie stosowanych metod porozymetrycznych.

W kolejnych badaniach wykorzystano masę celulozową bieloną i analizowano zmiany jej porowatości na skutek powtarzających się cykli suszenia i powtórnego nasączenia wodą. Stwierdzono wyraźny stały spadek porowatości materiału, zgodny z tendencją opisywaną w literaturze, przy czym największa zmiana występowała na początku procesu, w ciągu pierwszych trzech cykli. Szczegółowa analiza zachodzących zmian została przeprowadzona po określeniu różnic objętości właściwej w różnych przedziałach promieni cząsteczek penetrujących. Dla zakresu powyżej 1 nm widoczna była stała tendencja malejąca. Dla zakresu $0,5 \div 1$ nm wyraźny spadek widoczny był tylko w początkowej fazie doświadczenia, co korespondowało z charakterem zmian całkowitej objętości porów. Dla zakresu poniżej 0,5 nm nie zaobserwowano tendencji do zmiany porowatości. Wypływa stąd ważny wniosek, że zapadanie porów, prowadzące do rogowacenia mas celulozowych, jest związane w dłuższym czasie z porami większymi, powyżej 1 nm.

W omawianym fragmencie pracy rozstrzygnięto ponadto wątpliwości powstałe w ramach realizacji jednej z prac dyplomowych, kiedy wyniki analiz sugerowały możliwość istnienia innych niż opisane tendencji. Ponowne, staranne wykonanie analizy zgodnie z procedurą opracowaną i opisaną we wcześniejszej części dało inne wyniki, zgodne z trendami opisanymi w literaturze. Stwierdzono, że wykazująca anomalie próbka masy niesuszonej wykazywała zbyt małą objętość retencji metanolu w stosunku do masy wypełnienia kolumny. Po drugie, masa materiału w kolumnie znacznie przekraczała ustaloną granicę. Po prawidłowym rozdrobieniu masy celulozowej i usunięciu z niej powietrza, zmierzona objętość właściwa porów nie wykazywała anomalii.

Potwierdzono potrzebę badań metodologicznych oraz przydatność ISEC jako metody badania porowatości mas celulozowych. Metoda daje dobry wgląd w zmiany ich struktury i pozwala na badanie w stanie mokrym. Co równie ważne, ISEC umożliwia badanie zmian struktury na poziomie rozmiarów poniżej 1 nm, co stanowi istotne rozszerzenie możliwości analitycznych np. w stosunku do metod adsorpcyjnych, dla których nie ma uniwersalnego modelu opisującego właściwości mikroporów.

Zauważono, że badania struktury mikro- i mezoporowatej materiałów lignocelulozowych w stanie mokrym mogą mieć bardzo ważne zastosowanie praktyczne, przytaczając przykład drewna topoli różnych gatunków, stanowiącego potencjalny surowiec do enzymatycznej technologii pozyskiwania bioetanolu. Szybkość hydrolizy enzymatycznej w tej technologii jest bezpośrednio zależna od możliwości penetracji cząsteczek enzymów, a obróbka wstępna biomasy ma za zadanie zwiększenie dostępności ścian komórkowych dla enzymów. W tym przypadku dostęp zależy od możliwości wnikania makrocząsteczek przez wejście do poru, co czyni ISEC najlepszą dostępną metodą analityczną.

W przypadku analizy drewna materiał musi być poddany rozdrobieniu, co wpływa na precyzję pomiarów. Dlatego pierwszym omówionym zastosowaniem praktycznym analizy ISEC w przypadku drewna było określenie wpływu metody rozdrobnienia na strukturę porów. Porównano wyniki analizy dla drewna rozdrabnianego ręcznie i różnymi metodami mechanicznymi. Stwierdzono brak znaczących różnic dla rozmiarów powyżej 1 nm. Największe różnice widoczne były w zakresie najmniejszych promieni penetrujących wzorców. Dla większości przypadków całkowita objętość dostępnych porów wykazywała ujemną korelację z wysokością pólek teoretycznych. Stwierdzono, że rozdrobienie materiału sprzyja uzyskaniu dobrej precyzji oznaczeń, ale jednocześnie wpływa w największym stopniu na badany materiał. Czynnikiem, który najprawdopodobniej jest za to odpowiedzialny, jest temperatura pracy narzędzia. Hipotezę tę potwierdzono w kolejnych doświadczeniach, w których zmieniano warunki rozdrabniania. Zmniejszenie prędkości ruchu powierzchni roboczej narzędzia powodowało wzrost dostępnej objętości, natomiast większy stopień rozdrobnienia – spadek. Z kolei frakcjonowanie uzyskanego materiału nie powodowało zauważalnych różnic w wynikach. Z przeprowadzonych badań wypływają ważne wnioski co do sposobu analizy drewna. Z punktu widzenia zmian zachodzących w materiale, najlepsze jest użycie narzędzi mało ingerujących w strukturę. Należy wówczas jednak liczyć się z obniżeniem precyzji metody, co może nawet uniemożliwić uzyskanie poprawnych wyników dla dużych porów. Z drugiej strony zastosowanie mączki drzewnej w analizie ISEC może prowadzić do zmiany właściwości materiału. Wybór powinien być podyktowany specyficznymi wymaganiami co do konkretnej analizy i nie można podać uniwersalnego rozwiązania.

Omówiono znaczenie uzyskanych wyników dla obróbki wstępnej drewna w technologii bioetanolu. Stwierdzono, że rozdrabnianie drewna w stanie suchym może niekorzystnie wpływać na strukturę drewna podczas dalszej hydrolizy enzymatycznej. Podjęto także dyskusję ogólną na temat struktury drewna topoli. We wszystkich badanych próbkach uzyskano objętość właściwą porównywalną z masami celulozowymi i większą niż doniesienia literaturowe. Przyczyną jest zakres wielkości porów – w zdecydowanej większości poniżej 0,8 nm, co wykracza poza zakres

pomiarowy innych metod. Szczególnie wyraźne różnice zaobserwowano w zakresie promieni $0,24 \div 0,5$ nm. Otwiera to nowe możliwości badawcze, związane z zastosowaniem metody ISEC.

W toku dalszych badań położono nacisk na aplikacyjny aspekt metody ISEC. Badano wpływ czynników hydromechanicznych na porowatość drewna, pod kątem ich wykorzystania w technologii biopaliw z drewna. Analizowano właściwości mączki drzewnej, nasyconej wodą i poddawanej cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu. Zaobserwowano znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami, związane jednak niemal wyłącznie z najmniejszymi porami. Praktycznie niezauważalne są zmiany w zakresie porów największych, powyżej 5 nm. Stwierdzono, że obserwowane zmiany nie mogą być związane z tworzeniem fazy stałej o większej objętości niż ciekła, ponieważ w warunkach eksperymentu woda w takich porach nie ulega przemianie fazowej. Można założyć, że woda krzepnąc w większych porach i przestrzeni międzyziarnowej powoduje powstanie obszarów wysokich ciśnień wewnątrz materiału, co powoduje zmiany struktury porowatej. Niezależnie od mechanizmu procesu można stwierdzić, że mimo zwiększenia objętości właściwej porów, zamrażanie nie znajdzie zastosowania w technologii hydrolizy enzymatycznej, gdyż nie zwiększa objętości porów dostępnych dla cząsteczek enzymów.

Ten sam materiał drzewny został poddany działaniu ultradźwięków w zawiesinie wodnej, by zbadać wpływ fali uderzeniowej wytwarzanej podczas kawitacji. Obserwowany charakter zmian był zdecydowanie odmienny od omawianego wcześniej zamrażania. Duże różnice w przebiegu krzywych rozkładu zaobserwowano dla największych promieni cząsteczek penetrujących, podczas gdy brak jest istotnych zmian w zakresie najmniejszych porów. Objętość porów o największych promieniach wzrosła ponad 3-krotnie już po 3 h działania ultradźwięków. Stwierdzono, że szybkość zmian porowatości w początkowym okresie jest niewielka, co można wyjaśnić obecnością powietrza w materiale oraz medium. Dopiero po odgazowaniu mieszaniny kawitacja staje się skutecznym źródłem zachodzących zmian. Wyniki wskazują, że warto podjąć dalsze badania nad optymalizacją procesu i wykorzystaniem ultradźwięków w biotechnologii.

Ostatnim zagadnieniem przedstawionym w omawianej pracy jest zmiana struktury porowatej drewna pod wpływem działania gorącej wody oraz rozprężającej się pary wodnej. Wyniki badań próbek wiórków drewna topoli poddanych obróbce w temperaturze $130 \div 180$ °C wskazują na charakter zmian odmienny od zaprezentowanych wcześniej dla metod hydromechanicznych. Stwierdzono, że zmiany nie mają charakteru jednostajnego wraz ze wzrostem temperatury. Zaproponowano złożony mechanizm przemian, który może prowadzić do obserwowanych zmian. Pierwszym czynnikiem jest ciśnienie pary wodnej, gwałtownie generowanej po obniżeniu ciśnienia w układzie. Efekt jego działania jest widoczny we wzroście objętości porów najmniejszych, obserwowanym już w najniższej temperaturze. Drugim czynnikiem jest uplastycznianie ligniny, prowadzące do zamykania porów i spadku dostępnej objętości, widoczne w temperaturze 165 °C. Ostatnim czynnikiem jest hydroliza polisacharydów, głównie hemiceluloz, której szybkość rośnie wykładniczo ze wzrostem temperatury. W temperaturze 180 °C staje się czynnikiem dominującym, prowadzącym do wzrostu objętości porów największych.

Przeprowadzono także analogiczne badania procesu hydrolizy wysokotemperaturowej bez wybuchu parowego i stwierdzono, że zaobserwowane zmiany porowatości drewna istotnie różnią się od wcześniej omówionych. Przyrost objętości całkowitej był znacznie mniejszy, a w niskich temperaturach prawie niezauważalny. W wyższych temperaturach zaobserwowano systematyczne zmniejszenie porowatości w analizowanym zakresie rozmiarów cząsteczek penetrujących, co potwierdziło istotny wpływ ligniny jako czynnika regulującego szybkość procesu. Potwierdzono także hipotezę, że hydroliza nie zachodzi w całym materiale równomiernie, co prowadziłoby do wyraźnego wzrostu porowatości w całym zakresie porów, a więc także w zakresie badanym metodą ISEC. Wykazano duże znaczenie ciśnienia w procesie powstawania porów, zwłaszcza najmniejszych.

Wszystkie opisane w niniejszej pracy doświadczenia stanowią początek szerzej zakrojonych badań, lecz dowodzą zarazem, że odwrrotna chromatografia wykluczania przestrzennego jest wygodnym narzędziem analitycznym w tego typu analizach. Pozwala na badanie materiału w stanie mokrym, czyli dokładnie w takiej postaci, w jakiej poddawany jest procesom przedstawionym w omówionych przykładach. Biorąc pod uwagę obserwowane zmiany w najmniejszych porach, które w wielu przypadkach były zmianami największymi z zachodzących, metoda ISEC dodatkowo zyskuje na znaczeniu. Metoda pozwala na osiągnięcie dużej precyzji i dokładności pomiarów, pod warunkiem zachowania należytej staranności.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Okres 1995 – 2005 (Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Zakład Materiałów Wysokoenergetycznych)

Badania naukowe rozpocząłem w 1994 r., jeszcze jako student 5 roku. Oprócz badań w ramach pracy dyplomowej, zajmowałem się numerycznym modelowaniem równowagi termodynamicznej spalin. Jestem autorem programu napisanego w języku Turbo Pascal, który służył do obliczeń. Na podstawie teoretycznych założeń obliczano warunki pracy silników rakietowych na paliwo stałe, publikując wyniki na konferencji. W ramach pracy dyplomowej zajmowałem się syntezą azydometylooksiranu (azydku glicydylu) oraz opracowałem metodę jego polimeryzacji anionowej. Efektem moich badań było zgłoszenie patentowe i przyznany patent "Sposób otrzymywania polimeru azydku glicydylu", którego jestem współautorem.

Rozpoczynając w 1995 r. pracę w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych (ZMW), zostałem przydzielony do nowo zakupionego wysokosprawnego chromatografu cieczowego. To ukierunkowało w znacznym stopniu moją aktywność zawodową – większość moich prac badawczych związana była z wykorzystaniem tego urządzenia. W ciągu prawie 10 lat zajmowałem się opracowaniem wielu metod **analizy chromatograficznej** materiałów wybuchowych, napędowych i substancji pomocniczych, a także surowców, półproduktów i produktów ich rozkładu. Analizy te można podzielić na kilka zasadniczych grup:

Nowe materiały kruszące i nowe technologie

Opracowywałem i stosowałem metody chromatograficzne do analizy nowych materiałów, których synteza była przedmiotem badań w ZMW. Najważniejszymi materiałami były nitrowe pochodne mocznika, jako półprodukty do otrzymywania m.in. dinitroamidku amonu. Analizowałem także surowce, półprodukty i produkty syntezy 2-okso-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexanu (keto-RDX, K-6) metodą kondensacji dinitromocznika. Innym materiałem z grupy nitroamin był 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksazaizowurtzitan (HNIW, CL-20). W tym przypadku znaczna część analiz poświęcona była półproduktom, takim jak pochodna heksabenzylowa heksazaizowurtzitanu. Analizy prowadzone były głównie w odwróconym układzie faz, pojedyncze zaś w normalnym układzie faz oraz na kolumnie jonowymiennej (anionit). W przypadku HNIW i jego półproduktów uzyskano zadowalające rezultaty stosując wąskoporowatą kolumnę w układzie wykluczania przestrzennego.

Analogiczne analizy prowadziłem dla materiałów znanych, ale otrzymywanych nowymi metodami. W tym przypadku ważne było uwzględnienie konieczności rozdzielenia głównego produktu od substratów i produktów ubocznych. Badania związane były przede wszystkim z materiałami termostabilnymi, jak otrzymywane z trotylu 2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben (HNS) oraz 2,2',4,4',6,6'-heksanitrobibenzyl (NHBB). Istotną grupą analiz były także metody analizy 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktanu (oktogen, HMX), uwzględniające produkty częściowej kondensacji heksaminy i formaldehydu w obecności bezwodnika octowego. We współpracy z przemysłem prowadzone były także badania technologiczne materiałów „klasycznych”, takich jak 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan (heksogen, RDX), 2,4,6-trinitrotoluen (trotyl, TNT), tetraazotan pentaerytrytolu (pentryt, PETN). Analizy wymagały

opracowania warunków pozwalających na badanie czystości związków zawierających zanieczyszczenia lub dodatki specyficzne dla stosowanej technologii.

Analizy powybuchowe

We współpracy z policją i prokuraturą opracowywałem metodyki i wykonywałem analizy chromatograficzne pozostałości powybuchowych. Analizy prowadzone były w kierunku identyfikacji użytego materiału wybuchowego, uwzględniając materiały kruszące (np. trotyl lub heksogen), górnicze (nitroestry, dinitrotolueny) lub detonatory. W kilku przypadkach identyfikowano materiały samodiałowe. Metodyka analityczna w tym przypadku obejmowała także wstępne zbieranie, zateżanie i selektywną ekstrakcję materiałów, co było konieczne ze względu na małą zawartość substancji badanych i silnie zanieczyszczoną matrycę. Próbkę pobierane były nie tylko z pozostałości urządzeń wybuchowych, co jest najlepszym sposobem, ale także z materiałów takich jak beton, tynki, drewno, a nawet szczątki organiczne. Analiza prowadzona była zazwyczaj z zastosowaniem co najmniej dwóch różnych warunków rozdziału lub detekcji, by zapewnić poprawną identyfikację na tle substancji towarzyszących.

Górnice materiały wybuchowe

Kolejną grupą analiz, dla których konieczne było opracowanie dedykowanych procedur i warunków chromatografii były górnicze materiały amonowosaletrzone, przede wszystkim z grupy dynamitów. W tym przypadku opracowanie procedury analitycznej uwzględniało zawartość dużych ilości soli nieorganicznych oraz konieczność analizy nitroestrów, wykazujących znacznie słabszą absorpcję w nadfiolecie od nitroamin i związków aromatycznych. Jednocześnie w tym samym procesie rozdziału konieczne było oznaczenie m.in. izomerów dinitrotoluenów oraz stabilizatorów typu centralitów. Osobnym zagadnieniem był azotan celulozy (nitroceluloza, NC), obecny w większości badanych materiałów. Jako polimer, w standardowych warunkach chromatografii cieczowej nieodwracalnie wiązałby się z fazą stacjonarną, blokując kolumnę. W początkowym okresie mieszaniny rozdzielałem metodą selektywnej ekstrakcji lub wytrącania nitrocelulozy z roztworu. W późniejszych badaniach zastosowałem chromatografię wykluczania przestrzennego do ilościowego rozdzielania polimeru od frakcji małocząsteczkowej.

Nitroceluloza

Liczne badania metodologiczne poświęcone były także analizie samej nitrocelulozy. Zastosowałem metody chromatograficzne SEC i HPLC do badania nitrocelulozy i materiałów zawierających nitrocelulozę. Opracowałem warunki analizy SEC nitrocelulozy pozwalające na uzyskanie dużej powtarzalności wyników. Zbadalem szczegółowo wpływ warunków przygotowania próbek do badań na otrzymywane wyniki i określiłem zoptymalizowaną procedurę przygotowania próbek, obejmującą wielkość pobieranej próbki, czas i warunki rozpuszczania oraz stężenie roztworów do analizy, uwzględniając potrzebę pełnego rozpuszczenia polimeru, tak by nie występowały w roztworze mikrożele i aglomeraty, a także szybkość degradacji nitrocelulozy w roztworach. Zbadalem możliwość oznaczania bezwzględnego rozkładu mas cząsteczkowych nitrocelulozy na podstawie analizy metodą SEC z detektorem refraktometrycznym. Zweryfikowałem literaturowe wartości współczynników równania Marka-Houwinka i określiłem poprawne wartości dla wybranych zawartości azotu w nitrocelulozie, stosując wiskozymetryczne pomiary granicznej liczby lepkościowej dla nitroceluloz o różnym stopniu estryfikacji. Określiłem wpływ warunków analizy, w tym historii kolumny, na uzyskiwane wyniki oznaczeń. Opracowałem ponadto metodę jednoczesnego oznaczania liczby azotowej i stężenia nitrocelulozy w nieznanym materiale na podstawie analizy metodą SEC z podwójną detekcją RI/UV. Metoda może zostać zastosowana nawet do bardzo małych próbek.

Prochy bezdymne i mieszaniny zawierające nitrocelulozę

Opracowałem prostą i szybką metodę ilościowego oznaczania dwuskładnikowych mieszanin nitrocelulozy z wykorzystaniem techniki SEC. Zaproponowana metoda pozwala wyeliminować etap wydzielenia składników małocząsteczkowych z matrycy polimerowej, co jest główną przyczyną błędów dotychczas stosowanych metod analizy. Ważną zaletą metody jest możliwość równoczesnego oznaczania rozkładu mas cząsteczkowych nitrocelulozy.

Zastosowanie podwójnej detekcji UV/RI pozwala na bezpośrednie analizowanie mieszanin trójskładnikowych. Opracowałem dwuetapową metodę analizy złożonych mieszanin zawierających nitrocelulozę. Metoda wykorzystuje technikę SEC z jednej strony do charakteryzowania nitrocelulozy, z drugiej do ilościowego wydzielenia składników małowcząsteczkowych przez frakcjonowanie chromatograficzne. Przeprowadziłem optymalizację warunków analizy zebranej frakcji małowcząsteczkowej techniką HPLC w odwróconym układzie faz pod kątem składu eluentu oraz detekcji. Zbadałem możliwość zastosowania opracowanej metody do analizy lotnych składników materiałów zawierających nitrocelulozę. Opracowałem metodę oznaczania zawartości octanu etylu w materiałach napędowych, a także metodę kompleksowej analizy dynamitów, uwzględniającej charakteryzowanie nitrocelulozy oraz oznaczanie stężenia składników małowcząsteczkowych.

Zastosowałem opracowane metody do kompleksowej analizy prochów strzelniczych, jedno- i dwubazowych. Oznaczone były nitroestry, nitrozwiązki aromatyczne, stabilizatory, jak np. difenyloamina i centrality, i produkty ich reakcji z tlenkami azotu, plastyfikatory, jak np. fosforan tributylu, węgiel propylenu lub ftalany. Opracowane metody analityczne pozwalają na kontrolę jakości wyrobów oraz umożliwiają śledzenie zmian zachodzących w nich podczas składowania. Jest to bardzo ważne zagadnienie z punktu widzenia nie tylko przydatności składowanych materiałów, ale i bezpieczeństwa ich składowania i eksploatacji. Szybkość wykonania proponowanych metod stwarza możliwość zastosowania ich do kontroli procesu produkcyjnego materiałów napędowych. Pozwalają one na kompleksową ocenę właściwości stosowanych surowców oraz otrzymywanych materiałów. Szczególnie cenna jest możliwość charakteryzowania nitrocelulozy w gotowych wyrobach typu materiałów napędowych lub dynamitów.

Opracowane metody analityczne zostały przeze mnie wykorzystane w praktyce. Nie wchodząc w szczegóły, które w większość przypadków stanowią informację niejawną, prowadziłem badania we współpracy z przedsiębiorstwami, m.in.:

- Analizowałem przyczyny niewłaściwego zachowania materiałów górniczych typu dynamitów, w szczególności tzw. wypacania nitroestrów oraz utraty stabilności. Określałem przy tym skład MW oraz właściwości zawartej w nim nitrocelulozy.
- Analizowałem pozostałości powybuchowe oraz surowce i mieszanki technologiczne w przedsiębiorstwie w celu ustalenia przyczyny wypadku przy produkcji MW typu dynamitów.
- Identyfikowałem skład wielu pozyskanych prochów jedno- i dwubazowych oraz analizowałem właściwości użytej w nich nitrocelulozy w celu opracowania krajowej receptury produkcji prochów wielokanalikowych i kulkowych.
- Analizowałem złożę osadów poprodukcyjnych pod kątem zawartości MW kruszących oraz inicjujących, w celu opracowania bezpiecznej procedury utylizacji nagromadzonego odpadu.

Inne polimery

Opracowałem metodę chromatograficznej analizy funkcyjności oligomerów stosowanych jako lepiszcza na przykładzie prepolimeru GAP. Wykorzystałem w badaniach kolumny dedykowane do chromatografii wykluczania przestrzennego i adsorpcyjnej w normalnym układzie faz. Określiłem warunki konieczne do uzyskania chromatografii w tzw. krytycznym punkcie adsorpcji, co pozwoliło na rozdzielanie frakcji polimeru różniących się funkcyjnością i bezwzględne oznaczenie tej właściwości. Przeprowadziłem dyskusję zależności właściwości fizycznych GAP od masy cząsteczkowej i opracowałem metodę oznaczania bezwzględnego rozkładu mas cząsteczkowych techniką SEC.

Prowadziłem badania innych polimerów stosowanych jako substancje pomocnicze w technologii materiałów wybuchowych, przede wszystkim jako lepiszcza oraz składniki lakierów. Prowadziłem analizy octanu celulozy, poliuretanów oraz półproduktów do ich otrzymywania i sieciowania, żywic butadienowo-akrylonitrylowych, a także nylonów różnego typu. Opracowałem dedykowane metody analizy dla reaktywnych oligomerów z grupami

izocyjanianowymi, a także kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych stosowanych jako sieciowane lepiszczą.

Inne wykorzystanie chromatografii

Pod koniec pracy w ZMW zająłem się dwoma zagadnieniami, które w znacznym stopniu wpłynęły na moją aktywność po przejściu do SGGW w Warszawie. Pierwszym z nich była analiza chromatograficzna celulozy, podjęta we współpracy z Zakładem Nauki o Drewnie (ZNoD) Wydziału Technologii Drewna (WTD). W ramach prac uczestniczyłem w opracowaniu metodyki analitycznej, której najważniejszą częścią była procedura rozpuszczania celulozy. Wykonywałem także wiele analiz celulozy poddanej różnym procesom wpływającym na jej degradację. Drugim zagadnieniem była porowatość mas włóknistych na bazie nitrocelulozy, z wykorzystaniem techniki odwrotnej chromatografii wykluczania przestrzennego. Metoda w założeniu miała być wykorzystana do badania mikrostruktury prochów strzelniczych, zwłaszcza kulkowych. Prace nad jej wdrożeniem zostały przeze mnie zarzucone wraz ze zmianą miejsca pracy (m.in. nie miałem podstaw do wystąpienia o zgodę na pracę z materiałami wybuchowymi), jednak zdobyta wiedza i doświadczenie posłużyły mi jako podstawa w badaniach struktury porowatej materiałów lignocelulozowych.

Inne zagadnienia analityczne

W ostatnich latach pracy w ZMW rozpocząłem badania z wykorzystaniem metod analizy termicznej, głównie różnicowej kalorymetrii skaningowej. Określałem korelację między zawartością składników wysokoenergetycznych (NG, DEGDN) a ciepłem rozkładu (spalania) prochów kanalikowych oraz kulkowych. Analizowałem przebieg zależności strumienia ciepłego od temperatury w celu oceny głębokości flegmatyzacji ziarna prochowego. Stwierdziłem, że większe znaczenie od ogólnej zawartości poszczególnych składników ma ich dystrybucja w ziarnie prochowym. Określałem parametry kinetyczne procesu rozkładu, takie jak szybkość w danej temperaturze, energia aktywacji i czynnik częstości dla różnych etapów spalania ziarna. Korzystałem z innych technik analizy termicznej, m.in. termogravimetrycznie określałem zależność temperaturową ubytku masy towarzyszącego rozkładowi prochu, w bombie manometrycznej określałem żywość dynamiczną prochów, w bombie kalorymetrycznej określałem ciepło reakcji. Prowadziłem też obliczenia teoretyczne, w oparciu o założony lub wyznaczony skład prochów, uzyskując bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem.

Prowadziłem badania nad wykorzystaniem termoporymetrii do badania struktury porowatej nitrocelulozy włóknistej. Określiłem model struktury materiału badanego oraz przeprowadziłem obliczenia na podstawie danych kalorymetrycznych. Stwierdziłem, że w przypadku nitrocelulozy można zaobserwować zachowanie niespotykane w typowych, hydrofilowych adsorbentach, jak krzemionka lub celuloza. Efekt cieplny procesu topnienia w porach był w znacznej części przesunięty w kierunku wyższych temperatur, co uniemożliwiało bezpośrednią analizę. Stwierdzono, że słaba zwilżalność nitrocelulozy może być przyczyną zahamowania przepływu ciepła w próbkach i badania w warunkach nierównowagowych. Podobną zależność uzyskano dla benzenu jako medium wypełniającego pory.

Osobnym zagadnieniem analitycznym było opracowanie na potrzeby Wojskowego Instytutu Technicznego Uzbrojenia metody badania właściwości jednorodnych, dwubazowych paliw rakietowych. Wykorzystałem konsystometr Höpplera do określenia właściwości lepkosprężystych niewielkich próbek, pozwalających na zachowanie wysokiego stopnia bezpieczeństwa podczas badań w podwyższonej temperaturze (do 80 °C). Za pomocą metod numerycznych dopasowałem czteroelementowy model Burgera do danych eksperymentalnych i określiłem ilościowo zjawisko pełzania dla badanych ładunków.

Oprócz prac *stricte* analitycznych, zajmowałem się przede wszystkim zagadnieniami **technologicznymi**. Najważniejsze z nich to:

Przetwórstwo nitrocelulozy i wyrobów na jej bazie

Zaproponowałem model kinetyczny degradacji nitrocelulozy oraz wykorzystanie techniki SEC do badania procesów degradacji. Analizowałem wpływ zawartości azotu i stopnia polimeryzacji nitrocelulozy na szybkość jej depolimeryzacji w roztworze. Przeprowadziłem badania degradacji termicznej nitrocelulozy w mediach niepolarnych i polarnych oraz degradacji mechanicznej pod wpływem mielenia oraz ultradźwięków. Stwierdziłem odmienny mechanizm degradacji pod wpływem czynników mechanicznych, w którym prawdopodobieństwo rozerwania łańcucha rośnie z odległością od jego końców. Zastosowałem opracowane metody do badania procesów migracji nitrogliceryny w matrycy nitrocelulozowej. Stwierdziłem istotny udział fazy gazowej w transporcie nitrogliceryny. Zastosowałem metodę oznaczania octanu etylu w mieszaninach zawierających nitrocelulozę do kontroli procesu oddestylowania rozpuszczalnika w procesie formowania granulatu nitrocelulozowego metodą „mokrą”.

Technologia ciekłych nitroestrów

Prowadziłem prace w celu opracowania technologii wytwarzania ciekłych nitroestrów, przede wszystkim diazotanu glikolu dietylenowego (DEGDN), a także diazotanu glikolu trietylenowego (TEGDN). Przeprowadzony został wstępny rachunek ekonomiczny surowców i wykonane liczne próby w periodycznym układzie reakcyjnym w celu określenia założeń dla bezpieczeństwa procesu, uwzględniających strumień cieplny procesu nitrowania oraz robocze i alarmowe progi temperatury. Efektem prac był projekt i złożona instalacja laboratoryjna do produkcji DEGDN metoda ciągłą na skalę wielkolaboratoryjną. W celu zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa zastosowany został reaktor o strumieniu poniżej średnicy krytycznej DEGDN oraz duży stosunek wagowy nitrozy do DEGDN, zapewniający utworzenie układu homogenicznego. Zastosowano podwójne chłodzenie wodne reaktora, którego efektywność sprawdzono, obliczając na podstawie empirycznych równań kryterialnych współczynnik przenikania ciepła. Zaprojektowana instalacja pozwala na otrzymywanie DEGDN metodą ciągłą w ilości 1 kg/h.

Poli(azydometylooksiran)

Przeprowadziłem optymalizację dwuetapowej syntezy azydometylooksiranu z epichlorohydryny, która polegała na nukleofilowym otwarciu pierścienia epoksydowego jonem azydkowym w środowisku buforu, a następnie reakcji ponownego zamknięcia pierścienia w otrzymanym 1-azydo-3-chloro-2-propanolu pod wpływem zasady. Określiłem najkorzystniejsze pH, rodzaj buforu, temperaturę i sposoby rozdzielania produktów. Określiłem warunki przeprowadzenia polimeryzacji anionowej azydometylooksiranu w układzie homoi heterogennym. Zweryfikowałem ponadto metodę bezpośredniej, jednoetapowej syntezy poli(azydometylooksiranu) z epichlorohydryny i NaN_3 w rozpuszczalniku typu DMF, lecz stwierdziłem ograniczone możliwości praktycznego zastosowania produktu.

Zagadnienia bezpieczeństwa procesowego

Przy okazji badań technologicznych podjąłem prace nad procedurą oceny ryzyka procesów oraz sposobów zabezpieczeń. Zaprojektowałem i oprogramowałem interaktywny formularz do zbierania danych i wspomagania zarządzania ryzykiem – „Karta Oceny Bezpieczeństwa i Instrukcji Procesowej”. Celem aplikacji było wprowadzenie stałej procedury, wymagającej od użytkownika świadomej oceny rodzaju i skali zagrożeń oraz podjętych środków bezpieczeństwa. Niestety, zgodnie z moją wiedzą, projekt ten został zarzucony po moim odejściu.

Okres 2005 – 2017 (Wydział Technologii Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Katedra Nauki o Drewnie i Ochrony Drewna)

W 2005 r. rozpocząłem pracę na stanowisku adiunkta w Zakładzie Nauki od Drewnie (ZNoD). Zmiana ta wiązała się z praktycznie całkowitą zmianą profilu badań. Z drugiej strony doświadczenie zdobyte w poprzednim ośrodku naukowym pozwoliło mi wykorzystać posiadane umiejętności i zaadaptować techniki analityczne, głównie chromatograficzne, na nowym polu badawczym. Badania na analizą chromatograficzną celulozy były kontynuacją prac rozpoczętych w ZMW, natomiast badania struktury porowatej były adaptacją koncepcji, która powstała w latach pracy w ZMW, do nowego materiału badawczego, wymagającego zupełnie innych warunków analizy.

W przypadku badań prowadzonych w ZNoD ścisły podział na prace analityczne i technologiczne jest niemożliwy. Pomijając pewne badania o charakterze czysto metodologicznym, w większości przypadków metody analityczne były środkiem, a nie celem. Dlatego ten etap mojej kariery naukowej został podzielony wg zagadnień ogólnych, a nie stosowanych metod.

Skład chemiczny naturalnego drewna i innych składników biomasy drzewnej

Zagadnienie to ma kontekst przede wszystkim analityczny, nie technologiczny. Uczestniczyłem w badaniach składu **drewna** oraz innych składników biomasy drzewnej, jak kora lub liście, a także części korzeni lub gałęzi. Badania obejmowały wiele gatunków drzew, jak dąb, sosna, świerk, brzoza, klon, topola, morwa, pochodzących z różnych siedlisk. Badania obejmowały także drewno wykopaliskowe oraz zabytkowe, narażone na długi wpływ atmosfery, i ich porównanie z drewnem współczesnym. Prowadziłem badania nad wpływem na właściwości chemiczne drewna czynników antropogenicznych – dla siedlisk takich jak obszar wielkomiejski, sąsiedztwo elektrowni, kopalnie odkrywkowe lub strefy wokół dróg szybkiego ruchu. Analizowane były m.in. zawartość substancji strukturalnych, substancje mineralne, w tym metale ciężkie, chlorki i inne aniony, oraz ekstrakcyjne, jak kwasy tłuszczowe. W badaniach wykorzystywane były techniki klasycznej analizy chemicznej, techniki spektroskopowe oraz chromatograficzne (TLC, HPLC, SEC, GC-MS). Spektrofotometria IR wykorzystana była do analizy krystaliczności celulozy. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy ilością i czystością celulozy a jej indeksem krystaliczności dla metody Crossa-Bevana, Kürshnera-Hoffera i Seiferta. Brałem udział w badaniach z wykorzystaniem techniki spektrofluorymetrii rentgenowskiej (XRF). Prowadziłem badania metodologiczne nad opracowaniem procedur wiarygodnej analizy materiałów drzewnych. Z rezultatów badań wynika duża różnorodność matrycy drzewnej i konieczność kalibrowania metody dla każdego gatunku osobno. Brałem udział w badaniach nad rozkładem pierwiastków ciężkich na przekroju drewna, w celu porównania stopnia skażenia pochodzącego z transportu drogowego oraz awarii elektrowni w Czernobylu. W ramach tych badań opracowałem też metody bezwzględnej kalibracji w XRF dla ołowiu w drewnie, oparte na weryfikacji metodami „mokrymi”.

Część badań związana była z drewnem poddanym procesom degradacji pod działaniem grzybów białego i brunatnego **rozkładu**. Analizowane były przede wszystkim zmiany zawartości składników strukturalnych i korelacja z innymi wskaźnikami postępu degradacji drewna. Stwierdzono, że degradacja celulozy wywołana przez grzyby rozkładu brunatnego jest szybsza, niż rejestrowany ubytek masy drewna. Oznaczany był także rozkład mas molowych celulozy wg metody omówionej osobno. Analizowałem także zmiany składu chemicznego drewna sosny w procesie naturalnej degradacji.

Ważnym zagadnieniem w analizie drewna było poszukiwanie sposobu wyeliminowania toksycznego i rakotwórczego **benzenu** w oznaczaniu substancji ekstrakcyjnych. Przeprowadziłem selekcję teoretyczną na podstawie systemu trzech parametrów rozpuszczalności Hansena, a następnie weryfikację doświadczalną. Jako najlepszy zamiennik dotychczas stosowanej mieszaniny benzen-etanol wskazałem azeotropową mieszaninę chloroformu i etanolu, co

następnie zostało wdrożone we wszystkich późniejszych badaniach w zespole, a także na zajęciach laboratoryjnych ze studentami.

Uczestniczyłem w badaniach obiegu azotu i fosforu w odniesieniu do drewna i biomasy drzewnej, w tym badaniach wpływu na szkody odzwierzęce w drzewostanach oraz poprawę systemu odporności drzew na patogeny. Moim zadaniem było opracowanie dedykowanych procedur analitycznych. Stwierdziłem możliwość wykorzystania metod spektrofotometrycznych do analizy zawartości azotu **amonowego** po reakcji z salicylanami oraz cieczowej chromatografii jonowymiennej z użyciem detektora konduktometrycznego i spektrofotometrycznego do analizy **azotanów**. Przeprowadziłem analizy zawartości azotanów w korze, proponując efektywną metodę ekstrakcji wodą z zastosowaniem nasycania próżniowego i cyklicznego zamrażania. Opracowałem oryginalną metodykę analizy **fosfonianów** w tkankach roślinnych, opartą na reakcji z jonami srebra w środowisku kwaśnym. Do analizy ilościowej większych ilości wytrąconego metalicznego srebra zaproponowałem spektroskopię XRF, a do śladów spektrofotometrię UV-VIS, po uprzednim rozpuszczeniu srebra i przeprowadzeniu go w kompleks z ditizonem.

Zapoczątkowałem badania **ekotoksyczności** drewna i innych elementów biomasy drzewnej. Opracowałem metodykę z wykorzystaniem rzęsy drobnej jako organizmu testowego, uwzględniając warunki hodowli i badania szybkości wzrostu. Prowadziłem badania nad wykorzystaniem spektrofotometrii UV-VIS do analizy zawartości chlorofilu w badanej biomacie. Opracowałem procedurę ilościowej ekstrakcji chlorofilu, zapewniającą jednocześnie jego zaniechwalną degradację. W obecnej chwili prowadzone są ponadto badania nad możliwością wykorzystania analizy spektrum obrazu do szybkiego oznaczania ilości biomasy w próbkach. Analizy ekotoksyczności prowadzone były na różnych gatunkach krajowych i egzotycznych.

Właściwości celulozy i mas celulozowych

Brałem udział w badaniach właściwości **celulozy**, głównie wydzielonej z drewna sosny, a później topoli. Opracowywałem metodykę analizy chromatograficznej, uwzględniając sposób rozpuszczania i przechowywania próbek, stosując jako rozpuszczalnik i eluent roztwór LiCl w N,N-dimetyloacetamidzie (DMAc). Badania potwierdziły, że decydującym etapem jest aktywacja celulozy przez zasadniczym rozpuszczaniem. Najlepsze wyniki daje spęcznianie celulozy w wodzie, z kolejną wymianą rozpuszczalników na niewodne i rozpuszczenie próbki. Opracowałem koncepcję określenia poprawnych parametrów rozkładu mas molowych celulozy i zaproponowałem wiskozymetrię jako metodę uzyskania danych kalibracyjnych. Na podstawie pomiarów lepkości wyznaczono wartości granicznej liczby lepkościowej dla próbek celulozy, a następnie zmodyfikowano współczynniki równania Marka-Houwinka tak, aby uzyskać zgodność parametrów rozkładu mas molowych. W przypadku klasycznej wiskozymetrii z wykorzystaniem roztworu wodorotlenku bis(etylenodiamino)miedzi(II) (CUEN) jako rozpuszczalnika, zaproponowałem zastosowanie metody analizy kinetyki degradacji celulozy i ekstrapolację wyników do warunków odpowiadających zerowemu czasowi przebywania w roztworze. Uzyskana poprawka pozwala na dokładniejsze pomiary stopnia polimeryzacji celulozy.

Opracowane metody analizy masy molowej zostały wykorzystane do badania **zmian** właściwości celulozy w różnych warunkach. Porównano trzy metody laboratoryjnego wydzielania celulozy z drewna: Crossa-Bevana, Kürschnera-Hoffera i Seiferta, pod kątem wpływu na jej stopień polimeryzacji. Stwierdzono, że istnieje korelacja między wydajnością metody i masą molową celulozy. Opracowałem koncepcję badań wymienionych metod z punktu widzenia kinetyki degradacji celulozy i możliwości ekstrapolacji do warunków początkowych materiału przed rozтворzeniem. Wyniki potwierdziły stosowność zaproponowanego modelu kinetycznego i wskazały, że największą szybkość depolimeryzacji obserwuje się dla metody Seiferta, a najmniejszą dla Crossa-Bevana. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, podjąłem zagadnienie możliwości oznaczania właściwości celulozy w drewnie bez jej depolimeryzacji. Rozpocząłem badania nad niedegradującym nitrowaniem celulozy. Wykorzystując mieszaninę

kwasu azotowego, octowego i bezwodnika octowego w niskiej temperaturze, uzyskałem azotan celulozy o stopniu estryfikacji bliskim 3 i zawartości azotu 14,1 %. Określiłem optymalne warunki procesu, prowadzące do najwyższej masy molowej otrzymanej nitrocelulozy.

Opracowana metodyka chromatograficznej i wiskozymetrycznej analizy masy molowej celulozy została wykorzystana w badaniach nad jej **degradacją** pod wpływem różnych czynników. Wykonywałem analizy i wyznaczałem parametry kinetyczne procesów, w tym energie aktywacji i określałem na podstawie zależności kinetycznej mechanizm procesu. Badane były czynniki mechaniczne, jak mielenie, dla którego stwierdzono nielosowy mechanizm – preferujący rozrywanie łańcucha w środku. W przypadku kawitacji pod wpływem ultradźwięków, stwierdzono, że celuloza z bielu sosnowego degradowuje się najszybciej, a dla celulozy z twardej jest wyższa energia aktywacji. Kolejną badaną była degradacja celulozy pod wpływem ultradźwięków, dla której potwierdzono mechanizm losowy na podstawie liniowej zależności odwrotności stopnia polimeryzacji od czasu ekspozycji. Brałem udział w badaniach termicznego starzenia celulozy oraz wpływu dodatków naturalnych i syntetycznych przeciwutleniaczy. W przypadku galusanu propylu stwierdzono, że w atmosferze azotu ma działanie stabilizujące, natomiast w powietrzu, w początkowym etapie przyspiesza rozkład, a działanie inhibujące jest widoczne dopiero po dłuższym czasie. Wykonywałem także analizy celulozy wyodrębnionej z drewna poddanego działaniu grzybów białego i brunatnego rozkładu. Stwierdziłem, że celuloza ulega depolimeryzacji już w najwcześniejszych stadiach rozwoju grzybów. Rozkład biały charakteryzuje się mniejszą szybkością degradacji celulozy i stałym poziomem frakcji małowcząsteczkowej węglowodanów. Rozkład brunatny powoduje znacznie szybszą depolimeryzację celulozy, a zawartość produktów małowcząsteczkowych stale rośnie.

Tematycznie związane z celulozą były prowadzone przez mnie badania metodologiczne, dotyczące analizy **środków pomocniczych** w masach celulozowych. Ze względu na sorpcję substancji na włóknach celulozy, ich wydzielenie zazwyczaj nie jest proste. Zaproponowałem koncepcję badań warunków ekstrakcji syntetycznych przeciwutleniaczy fenolowych. Prowadziłem badania nad ilościowym wydzieleniem wybielacza optycznego, stosowanego w masach papierniczych, dobierając rozpuszczalniki, pH, czas i temperaturę ekstrakcji. Opracowałem warunki analizy chromatograficznej ekstraktów jako szybkiej metody oceny wydajności.

Osobnym zagadnieniem badawczym, związanym jeszcze z moją współpracą z Zakładem Materiałów Wybuchowych, było opracowanie warunków formowania **kompozytów** celulozy i nitrocelulozy. Zastosowano metodę mokrą formowania i określono zmiany właściwości kompozytów w zależności od składu i warunków obróbki. Badano wytrzymałość mechaniczną otrzymanych kształtek pod kątem przydatności do wytwarzania samospalających się lusek. Badano także wpływ impregnacji na właściwości fizyczne oraz stabilność termiczną kompozytów.

Drewno poddane różnym procesom fizykochemicznym

Kolejnym obszarem badań było drewno poddawane różnego rodzaju modyfikacjom, przy czym przedmiotem badań były zarówno zmiany zachodzące w składzie chemicznym drewna, jak i same środki modyfikujące. Prowadziłem badania zawartości metali i chlorowców wprowadzanych do drewna w postaci różnych związków, m.in. miedzi, chromu, chloru, bromu, najczęściej jako **środki ochrony**. Badania obejmowały sorpcję jonów i związków chemicznych oraz ich migrację w drewnie w różnych warunkach i prowadzone były z wykorzystaniem techniki XRF. Podobne badania, ale ukierunkowane na zmianę barwy drewna dębowego w celu uzyskania imitacji **czarnej dębiny**, prowadziłem z użyciem soli żelaza. Zastosowałem związki żelaza na różnym stopniu utlenienia oraz różne związki kompleksujące w celu zabezpieczenia przed strącaniem trudno rozpuszczalnych osadów w wierzchnich warstwach drewna. Badania migracji żelaza prowadzone były metodami optycznymi oraz XRF.

Brałem udział w badaniach nad **modyfikacją termiczną** drewna m.in. brzozy, sosny. Modyfikacja prowadzona była w atmosferze azotu lub pary wodnej, w oleju, a także dla porównania w powietrzu. Analizowane były zmiany składu chemicznego drewna w zależności od

warunków procesu, przede wszystkim w zakresie składników strukturalnych. Badano właściwości fizyczne, jak nasiąkliwość i pęcznienie, a także mechaniczne, głównie wytrzymałość na ściskanie i moduł sprężystości. Stwierdzono znaczny ubytek frakcji polisacharydów, głównie hemiceluloz, szczególnie w temperaturze 200 °C, a także spadek wytrzymałości. W porównaniu z drewnem niemodyfikowanym stwierdziłem istotnie mniejszą nasiąkliwość, rzędu 15 ÷ 20 %.

Kolejnym zagadnieniem związanym z przetworzonym drewnem była analiza materiału zaklejonego. Analizowałem skład ekstraktów wodnych z użytkowych płyt wiórowych. Opracowałem koncepcję i metodykę badania zawartości polisacharydów w drewnie zawierającym usieciowane kleje formaldehydowe, weryfikując możliwość zastosowania metod analizy laboratoryjnej, takich jak Kürschnera-Hoffera. Badano gatunki iglaste, jak sosna i świerk, a także liściaste, jak buk i brzoza. Stwierdzono, że w przypadku zastosowania żywicy mocznikowo-formaldehydowej, delignifikacja zachodzi nawet łatwiej niż dla drewna natywnego z próbek referencyjnych. Oznaczenie rozkładu mas molowych daje porównywalne wyniki w obrębie tego samego gatunku drewna, niezależnie od obecności i rodzaju kleju. Szczególną uwagę poświęcono drewnu topoli. W tym przypadku badane były wszystkie składniki strukturalne, a także profil cukrów i substancje ekstrakcyjne. Ma to bezpośredni związek z kolejnym zagadnieniem, omówionym poniżej.

Technologia bioetanolu z surowców lignocelulozowych

Najważniejszą dziedziną badań realizowanych przeze mnie jest technologia otrzymywania **etanolu** z biomasy lignocelulozowej. Pierwszym surowcem, który był przedmiotem badań, było drewno topoli. Kolejno analizowano inne składniki biomasy drzewnej, jak kora i liście. Prowadzę też badania możliwości wykorzystania użytkowego drewna topoli, także zawierającego kleje i inne substancje pomocnicze. Obecnie zakres badań rozszerzony został na słomę, ziarno i pozostałości kolb kukurydzy. Jest to bardzo zróżnicowana grupa badań, którą można podzielić na kilka zagadnień: oznaczenie składu i właściwości biomasy, obróbka wstępna surowca, hydroliza enzymatyczna i fermentacja otrzymanych cukrów prostych.

Prowadziłem badania właściwości drewna i innej biomasy z punktu widzenia przydatności w omawianej technologii. Oprócz badań składników strukturalnych, istotne była także analiza substancji ekstrakcyjnych jako potencjalnych inhibitorów enzymów. W tym zakresie szeroko wykorzystywałem technikę GC-MS. Zastosowałem także wspomniane wcześniej badania ekotoksyczności do substancji ekstrakcyjnych drewna topoli różnych gatunków krajowych i szybkorosnących, w tym hybryd. Rozpocząłem także analizy chromatograficzne cukrów prostych jako metodę analizy m.in. profilu polisacharydów w biomacie, po uprzedniej hydrolizie kwasowej. W badaniach surowca wdrożyłem także analizy porowatości metodą ISEC, której metodykę samodzielnie opracowałem i opisałem w monografii, omówionej w punkcie 4. Poza głównym nurtem badań, ale wciąż w obszarze potencjalnego źródła biomasy, prowadziłem badania składu chemicznego różnych odmian dyni. W tym przypadku badania wymagały dodatkowo opracowania metodyki analizy skrobi. Badania te kontynuuję obecnie w odniesieniu do ziarna kukurydzy i możliwości jego zabezpieczenia podczas przechowywania w stanie wilgotnym.

Pierwszym etapem technologii przetwarzania surowej biomasy jest obróbka wstępna. Jest to etap decydujący o szybkości późniejszej hydrolizy, ze względu na dostęp kompleksów enzymatycznych do polisacharydów zawartych w ścianie komórkowej. Badania prowadzone były przeze mnie w dwóch kierunkach: zmiany struktury wewnętrznej biomasy (zwiększenie dostępności) oraz usuwania inhibitorów, zarówno obecnych w biomacie, jak i powstających w procesie obróbki wstępnej. Zmiany struktury porowatej określane były metodą ISEC, co jest szerzej opisane w omówionej monografii. Prowadziłem ponadto intensywne prace nad wykorzystaniem wybuchu parowego, w tym zajmowałem się także analizą jego produktów i konstrukcją aparatury badawczej. Określałem wpływ warunków obróbki nie tylko na strukturę porowatą, ale także na skład chemiczny stałej pozostałości oraz lęgów ciekłych. Opracowałem koncepcję aparatury, umożliwiającą zbieranie ilościowe także frakcji lotnej z procesu.

Prowadziłem pilotażowe badania możliwości wykorzystania dwutlenku węgla zamiast wody. Prowadziłem badania ekotoksyczności ługów poprocesowych i ekstraktów z drewna poddanego obróbce.

Kolejny etap technologii bioetanolu to hydroliza enzymatyczna. Zapoczątkowałem badania wpływu warunków procesu na wydajność enzymów, stosując początkowo materiały o dużej dostępności (celuloza, holoceluloza), a w późniejszych pracach także drewno. Ważnym elementem badań było opracowanie dedykowanych metod analitycznych, przede wszystkim chromatograficznych. Prowadziłem badania nad możliwością zastosowania chromatografii wykluczania przestrzennego w fazie wodnej. Stwierdziłem konieczność oraz zaproponowałem sposoby usunięcia enzymów i buforów z mieszaniny poreakcyjnej. Opracowałem koncepcje badań szybkości pojedynczych reakcji enzymatycznych i poszukiwania „wąskiego gardła” procesu hydrolizy w celu wyboru najefektywniejszej mieszanki enzymów. Zaproponowałem kilka metod analizy cukrów prostych, w tym zastosowania derywatywacji poszerzającej możliwości analityczne i zwiększającej czułość detektorów. Badałem procesy hydrolizy w różnych warunkach temperatury, pH itp., w celu określenia najkorzystniejszych parametrów z punktu widzenia wydajności i szybkości reakcji. Badałem wpływ na wydajność i szybkość hydrolizy innych związków i mieszanin: jonów metali, substancji ekstrakcyjnych z różnych gatunków topoli, czystych związków występujących w drewnie, jak wanilina, produktów hydrolizy wysokotemperaturowej, jak furfural i innych. Porównywałem materiały o różnym stopniu rozdrobnienia, natywne i poddane obróbce mechanicznej, ultradźwiękowej, hydrotermicznej lub w procesie wybuchu parowego. Prowadziłem także badania związane z ostatnim etapem omawianej technologii, jakim jest proces fermentacji. Badałem wpływ dodatku substancji obecnych w drewnie topoli na wydajność fermentacji glukozy i hydrolizatu z drewna. Opracowałem koncepcję badań ziarna kukurydzy pod kątem oceny jego trwałości i korelacji z wydajnością fermentacji.

Polimery w technologii drewna

Prowadziłem liczne badania związane z wykorzystaniem polimerów w technologii drewna. Jednym z aspektów była analiza tzw. żywic konserwatorskich, stosowanych do wzmacniania strukturalnego zniszczonego drewna. Dla kopolimeru akrylowego o handlowej nazwie Paraloid B-72 określiłem warunki analizy SEC i interpretacji wyników pozwalające na uzyskanie bezwzględnego rozkładu mas molowych, wykorzystując także pomiary wiskozymetryczne. W celach analitycznych badałem także wpływ czasu i rodzaju rozpuszczalnika na wydajność ekstrakcji Paraloidu z nasyconego drewna. Badałem ponadto wytrzymałość mechaniczną nasyconego drewna oraz procesy starzenia Paraloidu i różnych żywic winylowych pod wpływem światła i czynników termicznych.

Osobnym zagadnieniem były prace metodologiczne z zakresu analizy komponentów wyrobów poliuretanowych, stosowanych w technologii drewna. Badałem możliwość miareczkowego oznaczania liczby izocyjanianowej z użyciem dietyloaminy. Opracowałem metodę bezwzględnego oznaczania funkcyjności oligoeteroli, wykorzystując analizę chromatograficzną (SEC), wiskozymetrię i odwrotne miareczkowanie po reakcji z bezwodnikiem octowym. Określiłem przydatność w tych badaniach różnych wskaźników pH w środowisku polarnych rozpuszczalników organicznych.

Najważniejszym obszarem badań związanych z polimerami jest modyfikacja litego drewna metodą polimeryzacji *in situ*. Opracowałem koncepcję badań z użyciem styrenu oraz bezwodnika maleinowego, jako komonomeru reaktywnego, zapewniającego wiązanie strukturalne z tkanką drzewną. Modyfikowane były różne gatunki drewna, w tym iglaste (sosna), pierścioniowonacznikowe (dąb, jesion) i rozpięrzchłonacznikowe (buk, olcha, lipa, topola). Badałem skuteczność różnych metod wprowadzania monomeru, różnych proporcji inicjatora oraz bezwodnika maleinowego, a także różnych warunków inicjowania i utwardzania. Po modyfikacji określone było zmniejszenie nasiąkliwości i pęcznienia, a także zmiana barwy i zwiększenie twardości drewna. Prowadziłem ponadto badania przyspieszonego starzenia modyfikowanego drewna

w cyklach nasycania wodą na gorąco, zamrażania i suszenia, określając trwałość uzyskanych efektów odporności na wnikanie wody i stabilności wymiarowej. Prowadziłem badanie porównawcze z innymi metodami modyfikacji, jak użycie olejów schnących oraz modyfikacja termiczna. Rozpocząłem także badania nad innymi związkami, które mogą być zastosowane do analogicznej modyfikacji, w szczególności maleinowania i furfurylowania drewna. Opracowałem też koncepcję wykorzystania monomerów akrylowych, w tym zdolnych do reakcji chemicznej z grupami funkcyjnymi ligniny i polisacharydów.

Inne badania

Prowadziłem także szereg innych badań, które trudno zakwalifikować do powyższych kategorii:

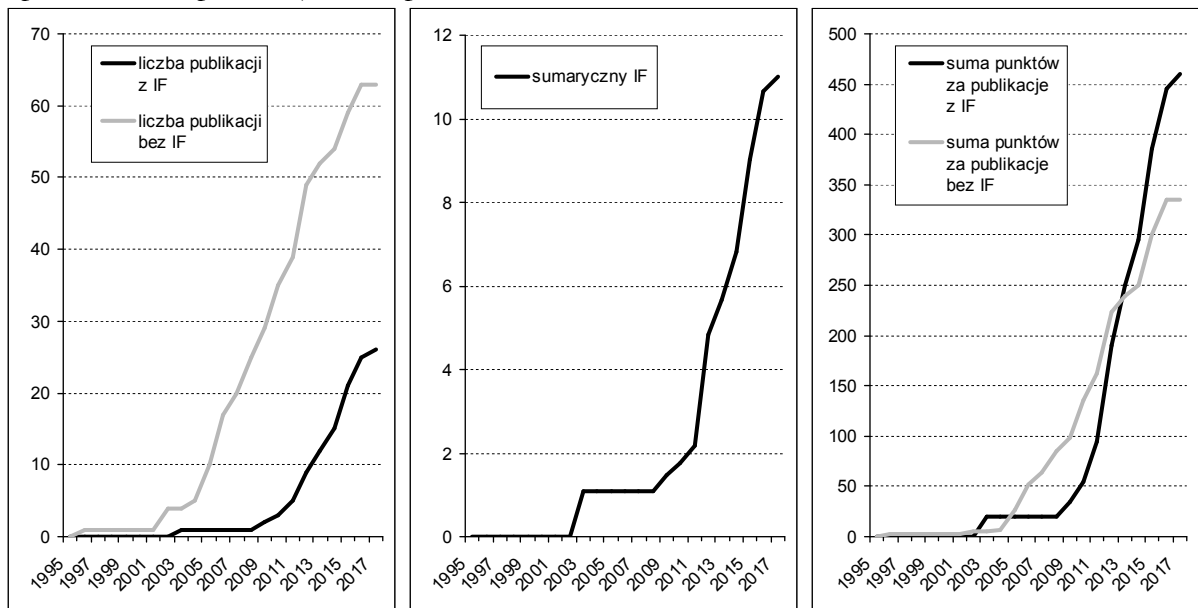
- Opracowałem metodę badania pigmentów stosowanych w malarstwie na podłożach drewnianych. Przeprowadziłem nieniszczącą analizę metodą XRF wielu historycznych i współczesnych pigmentów, część z nich uprzednio syntezując, i określiłem możliwości ich identyfikacji.
- Badałem możliwość zastosowania techniki fotograficznej – kalotypii – do zdobienia drewna. Testowałem także możliwość modyfikacji powierzchni drewna w celu zabezpieczenia przed reakcją barwną ze związkami żelaza.
- Brałem udział w badaniach nad zwalczaniem larw z rodziny kołatkowatych z zastosowaniem środków chemicznych, jak *p*-dichlorobenzen lub formaldehyd.
- Opracowałem metodę analizy chromatograficznej handlowych estrów kalafonii z wykorzystaniem techniki SEC, umożliwiającą ocenę czystości i składu. W celu zapewnienia wymaganej dokładności analizy złożonych mieszanin zastosowałem metody numeryczne analizy danych.
- Prowadziłem badania nad otrzymywaniem lekkich kruszyw ceramicznych z popiołów lotnych. Brałem udział w opracowaniu instalacji do produkcji kruszywa oraz prowadziłem badania możliwości wykorzystania substancji zawartych w niektórych ściekach niebezpiecznych jako wsadu energetycznego.
- Prowadziłem badania właściwości i możliwości wykorzystania w przemyśle trudnych do zagospodarowania odpadów górniczych.
- Opracowałem koncepcję instalacji i badań możliwości wykorzystania procesu utleniania w nadkrytycznej wodzie (SCWO). Prowadziłem badania wpływu warunków procesu na szybkość utleniania detergentów organicznych. Analizowana była także trwałość materiałów zastosowanych do budowy instalacji.
- Opracowałem koncepcję i prowadziłem wstępne badania sorpcji jonów metali ciężkich przez biomasę drzewną. Badane były różne gatunki drewna oraz sposoby jego obróbki chemicznej.

Wskaźniki bibliometryczne

Na mój dorobek naukowy składają się:

- 26 publikacji w czasopiśmie z IF,
- 46 publikacje z listy B ministerstwa, w tym 40 po angielsku,
- 6 inne publikacje,
- 10 rozdziałów w monografiach, w tym 7 po angielsku,
- 1 monografia,
- 1 patent,
- 2 zgłoszenia patentowe

Dynamikę rozwoju dorobku naukowego ilustrują poniższe wykresy, przedstawiające sumaryczne dane dotyczące liczby publikacji, łącznego IF i sumy punktów wg list ministerstwa, z podziałem na publikacje z IF i pozostałe.



Uzyskany w tym czasie łączny IF wynosi 11,013, index Hirsha 3, a liczba cytowań wg Web of Science 38. Zgodnie z bazą Google Scholar, uwzględniającą cytowania artykułów w czasopiśmie bez IF, liczba cytowań wynosi 85.

Andrzej Kubacki