

# CHEMIK

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
ORAZ POLSKIEJ IZBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK LIV

MAJ 2001

Nr 5

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

Mgr inż. Anna CZUMAK - BIENIECKA  
(p.o. redaktora naczelnego – sekretarz  
redakcji), dr hab. inż. Marian GROBELNY,  
mgr inż. Jerzy PAPROCKI, dr Danuta RÓŻYCKA

## RADA PROGRAMOWA

mgr inż. Konstanty CHMIELEWSKI, mgr inż.  
Mieczysław FICEK, mgr inż. Grzegorz GAWOR,  
mgr inż. Krzysztof KACZOROWSKI, mgr inż.  
Jerzy KROPIWNICKI, prof. dr hab. inż. Edwin  
MAKAREWICZ, mgr inż. Jerzy PAPROCKI,  
prof. dr hab. inż. Iwo POLLO, dr inż. Józef SAS,  
prof. dr hab. inż. Józef SZARAWARA, dr inż. Ryszard  
ŚCIGAŁA, prof. dr hab. inż. Jerzy WASILEWSKI,  
prof. dr hab. inż. Stefan ZIELIŃSKI (przewodniczący)

CHEMIK

czasopismo naukowo-techniczne –  
publikujemy aktykuły problemowe,  
naukowo-badawcze i przeglądowe,  
recenzowane przez specjalistów w  
poszczególnych dziedzinach.

CHEMIK

jest notowany przez Ośrodek Badań  
Prasoznawczych Uniwersytetu  
Jagiellońskiego w rankingu polskich  
czasopism naukowo-technicznych  
z liczbą punktów 14. Jest także  
referowany przez Chemical  
Abstract (USA), Chemical  
Engineering and Biotechnology  
Abstract (CEABA – Wielka Brytania) i  
Referativnyj Zhurnal Khimiya  
(Rosja)

Egzemplarze archiwalne „CHEMIKA”  
oraz pojedyncze egzemplarze wydawane  
na bieżąco można nabywać bezpośrednio  
w redakcji.

Ogłoszenia przyjmuje redakcja czasopisma w Gliwicach  
przy ul. Górnych Wałów 25, tel./fax (032) 231-61-35.  
Za treść ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

**ARDES REDAKCJI**  
44-100 Gliwice, skr. poczt. 46a,  
ul. Górnych Wałów 25,  
tel./fax (032) 231-61-35

ZW



CHEMPRESS

## Treść

str.

TADEUSZ STEFANOWICZ, MONIKA SŁOWIK,  
MAŁGORZATA OSIŃSKA – **Stabilizacja wodorotlenku  
chromu (III) w ceramice budowlanej** . . . . . 111

EDWIN MAKAREWICZ – **Badania trwałości  
wodnych dyspersji plastizoli poli(chloroku winylu)** . . . . . 114

BARBARA STRZELECKA-SĘK, JAN ZIMNICKI –  
**Barwniki nie tylko do włókien** . . . . . 120

**Porozumienie o współpracy pomiędzy  
Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników  
Przemysłu Chemicznego a Stałym Komitetem  
Kongresów Technologii Chemicznej** . . . . . 123

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

**Antykorozja 2001. Systemy. Materiały. Powłoki.**  
Ustron–Zawodzie, 21–23 marca 2001 r. . . . . 124

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Ronald M.Heck, Robert J.Farrauto:  
**Catalytic air pollution control commercial technology -  
Zenon Sorbak** . . . . . 126

Adolf Kiszka: **Elektrochemia I.Jonika - Maciej Gonet** . . . . . 126

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE . . . . . 128

NOWINY TECHNOLOGICZNE . . . . . 129

ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI . . . . . II okł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ . . . . . III okł.

Prezentacje:  
Grupa ANWIL . . . . . IV okł.

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane  
przez Komitet Badań Naukowych

Druk ukończono w kwietniu 2001. Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł

## Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Ciągle poszukuje się sposobów zagospodarowania osadów i szlamów pogalwanicznych z procesu neutralizacji ścieków galwanicznych zawierających metale ciężkie - odpadów niebezpiecznych dla środowiska. Pan *Tadeusz Stefanowicz* i Pani *Monika Słowik* i *Małgorzata Osińska* z Politechniki Poznańskiej opisują próby zagospodarowania takich odpadów poprzez domieszkowanie ich do gliny używanej przy produkcji ceramiki budowlanej.

Pan *Edwin Makarewicz* z Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy prezentuje wyniki badań właściwości roztworów wodnych różnego rodzaju środków powierzchniowo czynnych. Na podstawie wykonanych badań wskazuje na mechanizm działania dodatków stabilizujących w wodnych dyspersjach dwóch typów plastizoli poli(chloru winylu), w których cząstki plastizolu charakteryzuje silnie hydrofobowa powierzchnia,

Przemysł tekstylny zużywa dzisiaj tylko połowę produkowanych barwników - podają Pani *Barbara Strzelecka-Sęk* i Pan *Jan Zimnicki* z IBPO Chemicals z Łodzi. W swoim interesującym artykule omawiają niektóre współczesne kierunki pozatekstylnych zastosowań barwników, opisując jednocześnie nowe wymagania w zakresie ich cech aplikacyjnych i użytkowych.

Zwracamy uwagę Państwa na tekst Porozumienia w sprawie zacieśnienia i pogłębienia współpracy pomiędzy Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego oraz Stałym Komitetem Kongresów Technologii Chemicznej. Porozumienie o współpracy podpisali 2 kwietnia br. Przewodniczący Stałego Komitetu, prof. dr hab. inż. *Marian Taniewski* i Prezes Zarządu Głównego SITPChem, mgr inż. *Jerzy Kropiwnicki*.

Na Półce Księgarskiej znajdziecie Państwo interesujące pozycje i recenzje Pann *Zenona Sorbaka* i *Macieja Goneta*.

Zapraszamy do lektury.

Redakcja

## STRESZCZENIA

### **Stefanowicz T., Słowik M., Osińska M.: STABILIZACJA WODOROTLENKU CHROMU (III) W CERAMICE BUDOWLANEJ**

Chemik 2001, 54, nr 5, s. 111

W celu zbadania skutków stabilizacji wodorotlenku chromu (III), jako jednego ze składników szlamu pogalwanicznego w ceramice, domieszkowano go w ilości 1, 2, 3, i 10% s.m. do gliny stosowanej do wyrobu cegieł budowlanych i wypalono w formie kształtek w piecu przemysłowym w cegielni „Pyszcząca” w Śremie Wlkp. Badania wykazały, że o ile domieszka do 2% praktycznie nie obniża parametrów fizykochemicznych kształtek, to wymywalność chromu występuje nawet przy 1% domieszce wodorotlenku i wzrasta wraz z wielkością domieszki. Stwierdzono, że w toku wypalania ceramiki chrom (III) częściowo ulega się do bardziej toksycznego i łatwiej rozpuszczalnego Cr(VI). Otrzymane wyniki wskazują, że stabilizacja wodorotlenku chromu w ceramice budowlanej nie jest bezpieczna dla środowiska.

### **Makarewicz E.: BADANIA TRWAŁOŚCI WODNYCH DYSPERSJI PLASTIZOLI POLI(CHLORKU WINYLU)**

Chemik 2001, 54, nr 5, s. 114

Przedstawiono wyniki badań właściwości wodnych roztworów różnego rodzaju środków powierzchniowo czynnych. Stosowano związki niejonowe oraz anionowe typu etoksylovanych alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych, nonylofenoli, amin tłuszczowych i etanolamidów, a także sulfobursztynianu, sulfonowanych alkoholi tłuszczowych i alkilobenzenosulfonianów. Wymienione SPC zastosowano jako dodatki stabilizujące w wodnych dyspersjach dwóch typów plastizoli poli(chloru winylu). Na podstawie wykonanych badań wskazano na mechanizm ich działania w układach dyspersyjnych, w których cząstki plastizolu charakteryzuje silnie hydrofobowa powierzchnia.

### **Strzelecka-Sęk B., Zimnicki J.: BARWNIKI NIE TYLKO DO WŁÓKIEN**

Chemik 2001, 54, nr 5, s. 120

Omówiono zwięźle niektóre współczesne kierunki pozatekstylnych zastosowań wybranych barwników i wykazano, że badania nad barwnikami mają przyszłość, a zakres ich pozawłókienniczych zastosowań będzie się rozszerzał.

## CONTENTS

### **Stefanowicz T., Słowik M., Osińska M.: STABILIZING CHROMIUM(III) HYDROXIDE IN BUILDING CERAMICS**

Chemik 2001, 54, no. 5, p. 111

In order to investigate effects of Cr(OH)<sub>3</sub> stabilization in ceramics as one of post-galvanizing slurry components, it was admixed in amounts of 1, 2, 3, or 10% of dry substance to the clay used in making building brick and then burned out in the form of shaped stones, in an industrial oven at „Pyszcząca” brickyard, in the city of Śrem Wlkp. The investigations showed that Cr(OH)<sub>3</sub> admixtures up to 2% practically don't reduce physicochemical parameters of the shapes, but Cr-leaching exists even at as low as 1% admixture of Cr(OH)<sub>3</sub> and increases with its quantity. It was found that during burning out the ceramics, Cr(III) is being partially oxidized to the more toxic and more soluble Cr(VI). The results obtained show that stabilizing Cr(OH)<sub>3</sub> in building ceramics is not safe for the environment.

### **Makarewicz E.: INVESTIGATION INTO THE STABILITY OF AQUEOUS PVC PLASTISOLS DISPERSIONS**

Chemik 2001, 54, no. 5, p. 114

The findings of properties of various surfactants water solutions are presented. Non-ionic and anionic compounds of the type ethoxylated fatty alcohols, fatty acids, fatty amines, nonylphenols and alkylphenylsulfonates were used as stabilizing additives in water dispersions of two types of PVC plastisols. On the base of the investigations performed a mechanisms of their functioning in dispersion systems was pointed out in which plastisol particles are featured by their high hydrophobic surface area.

### **Strzelecka-Sęk B., Zimnicki J.: DYE-TUFFS - NOT ONLY FOR FIBRE**

Chemik 2001, 54, no. 5, p. 120

A brief discussion of some directions in non-textile applications of selected dyestuffs, showing that further dyestuff research seems very promising and that the range of non-textile uses of dyestuffs should continue to increase.

W Chemiku 6/2001 opublikujemy m.in.

- ◆ Wywiad z Panią *Wiesławą Bogutyn* - Naczelnikiem Wydziału Ekorozwoju w Ministerstwie Gospodarki

oraz artykuły:

- ◆ Pana *Tomasza Podgajniaka* - o zintegrowanym zapobieganiu zanieczyszczeniom
- ◆ Pana *Ryszarda Ścigały* - o nowoczesnych programach ekologicznych w przemyśle
- ◆ Pani *Danuty Rostowskiej* - o finansowaniu inwestycji proekologicznych.

# Stabilizacja wodorotlenku chromu (III) w ceramice budowlanej

**Dr hab. Tadeusz STEFANOWICZ, mgr Monika SŁOWIK, mgr Małgorzata OSIŃSKA**  
**Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej**

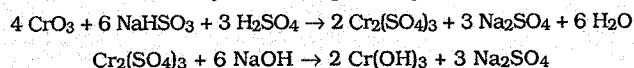
Osady i szlamy pogalwaniczne z procesu neutralizacji ścieków galwanicznych ze względu na zawarte w nich metale ciężkie stanowią odpady niebezpieczne dla środowiska, dlatego poszukuje się sposobów ich bezpiecznego składowania względnie zagospodarowania [1]. Jednym ze sposobów zagospodarowania jest domieszkowanie ich do gliny stosowanej przy produkcji ceramiki budowlanej [2, 3]. Aby wyjaśnić, czy sposób ten można uważać za bezpieczny, należało przeprowadzić badania wpływu tego rodzaju domieszki na właściwości użytkowe otrzymanej ceramiki, oraz wpływu takiego domieszkowania na środowisko.

Ocenę wpływu domieszkowania tych odpadów na własności fizykomechaniczne ceramiki można dokonać wykorzystując procedury stosowane w branży budowlanej, natomiast skutki domieszkowania dla środowiska należy ocenić na podstawie badania ich wymywalności do środowiska wodnego w warunkach nawet bardziej sprzyjających wymywaniu niż ma to miejsce w praktycznym użytkowaniu domieszkowanej ceramiki. Badania takie należy przeprowadzić z ceramiką domieszkowaną zarówno osadami, jak też pojedynczymi wodorotlenkami [4]. W przedstawionej pracy zaprezentowano badania własności fizykomechanicznych oraz wymywalności chromu z ceramiki domieszkowanej wodorotlenkiem chromu(III) - jednego z najbardziej niebezpiecznych składników szlamów pogalwanicznych.

## Część doświadczalna

### Przygotowanie wodorotlenku chromu

Wodorotlenek chromu przygotowano z bezwodnika kwasu chromowego przez redukcję Cr(VI) do Cr(III) pirosiarczynem sodu w środowisku kwaśnym (pH 2-2,5) z następną hydrolizą trójwartościowego chromu w środowisku zasadowym według reakcji:



Wytrącony osad kilkakrotnie przepłukano wodą przemiennie odwirowując go na wirówce K70D w celu usunięcia siarczanów. W supernatancie po ostatnim odwirowaniu stężenie siarczanów oznaczone metodą wagową [5] wynosiło 18 mg/dm<sup>3</sup>. Odwirowany osad suszono w temperaturze ok. 30°C przez dwa tygodnie. Wysuszony osad rozdrobniono przez rozcieranie w móżdżerzu.

### Przygotowanie matrycy

Do przygotowania matrycy użyto glinę z cegielni „Pysząca” k. Śremu Wlkp. pobraną z linii technologicznej,

zawierającą oprócz gliny rodzimej, 10% piasku, 10% dodatku schudzającego „HALDEX” i 5% trocin, dodawanych w celu zwiększenia porowatości wytwarzanych pustaków. Materiał ten wysuszono na wolnym powietrzu i rozdrobniono w laboratoryjnym młynie kulowym.

### Przygotowanie kształtek

Odpowiednie naważki wodorotlenku chromu (III) materiału matrycy zmieszano sporządzając kilkukilogramowe próbki zawierające 1, 2, 3 i 10% wodorotlenku chromu, do których następnie dodano odpowiednie ilości wody „zarobowej” i ugniatano ręcznie w celu otrzymania jednorodnego materiału. Dodatkowo materiał ten uplastyczniano, wielokrotnie zrzucając jego kęsy na twardą płaszczyznę z wysokości ok. 50 cm. Tak wyrobiony materiał owijano w wilgotną tkaninę oraz folię i pozostawiano na okres doby w celu kondycjonowania.

Kształtki o wymiarach 60x60x60 mm (do oznaczania wytrzymałości na ściskanie) oraz o wymiarach 80x40x25 mm (do oznaczenia pozostałych cech fizykomechanicznych) wykonano stosując odpowiednie metalowe formy [6]. Do badań wymywalności wykonano kształtki w formie waleczków o średnicy 25 mm i długości 50 mm. Na kształtkach w formie prostopadłościanu odcisnięto znacznikiem po przekątnych 2 skrzyżowane bruzdy o długości 50 mm, po czym kształtki zważono i suszono najpierw w temperaturze pokojowej przez okres 2 tygodni, następnie w suszarce przez 2 godziny w temp. 50°C i w temp. 110°C przez 8 godzin.

### Wypalanie kształtek

Kształtki wypalano w przemysłowym piecu tunelowym w cegielni „Pysząca” razem z wsadem produkcyjnym. Zakres temperatur tego procesu przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

#### Zakresy temperatur krzywej wypału dla cegły zwykłej

Lp.	Temperatura, °C	Czas, h
1	0 → 200	5,0
2	200 → 500	5,0
3	500 → 600	8,0
4	600 → 960	12,0
5	960	10,0
6	960 → 350	8,0

Po wypaleniu kształtek stwierdzono, że im więcej zawierały one wodorotlenku chromu, tym ciemniejsza była ich barwa. Kształtki o zawartości 10% wodorotlenku chromu miały kolor ciemnobrunatny.

### Badanie cech fizykomechanicznych

Badanie cech fizykomechanicznych wykonano zgodnie z Polską Normą [7], według opisu przedstawionego w pracy dotyczącej domieszkowania do ceramiki szlamu z procesu ołowienia [8]. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 2.

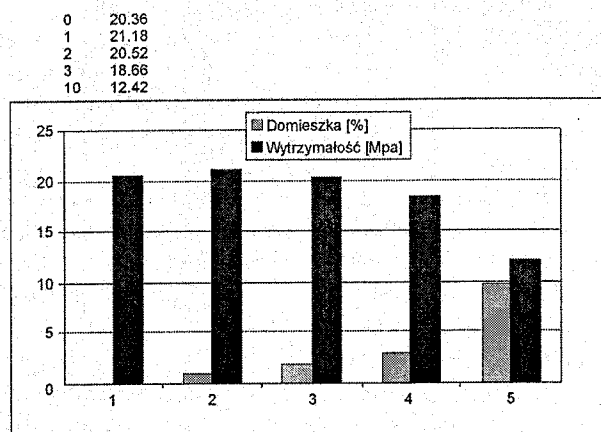
Tablica 2

**Wyniki badania skurczliwości, strat masy podczas wypalania i nasiąkliwości kształtek wykonanych bez domieszek oraz domieszkowanych wodorotlenkiem chromu (III) w zakresie 1-3 i 10% (wartości średnie z 6 próbek)**

Domieszka Cr(OH) <sub>3</sub> , %	0	1	2	3	10
Skurczliwość liniowa suszenia	7,5	7,3	7,2	6,6	6,1
Skurczliwość całkowita	7,7	7,6	7,5	7,0	6,6
Skurczliwość liniowa wypalania	0,2	0,3	0,3	0,4	0,5
Strata masy podczas wypalania	6,1	8,6	8,8	9,0	10,6
Nasiąkliwość na zimno	11,6	12,5	13,2	13,9	17,1
Nasiąkliwość we wrzącej wodzie	13,8	15,0	14,5	15,1	20,1

Z tablicy wynika, że domieszkowanie wodorotlenku chromu zmniejszało skurczliwość liniową suszenia i skurczliwość całkowitą, co jest zjawiskiem korzystnym. Wzrost nasiąkliwości świadczył o zwiększającej się porowatości wyrobu, co również jest cechą pozytywną, o ile nie osłabia wytrzymałości na obciążenia.

Badania wytrzymałości kształtek na ściskanie wykonano na prasie hydraulicznej P125 stosując kształtki o wymiarach 60x60x60 mm. Na rysunku 1 przedstawiono diagram obrazujący zmiany wytrzymałości ceramiki w zależności od wielkości domieszki.



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie kształtek ceramicznych o wymiarach 60x60x60 mm domieszkowanych wodorotlenkiem chromu(III) w ilości 0%, 1%, 2%, 3% i 10%. Badanie wykonano na prasie hydraulicznej P125 produkcji byłego ZSRR (wartości średnie z trzech próbek)

Jak wynika z rysunku 1 wraz ze wzrostem wielkości domieszki wytrzymałość na ściskanie malała. Zgodnie z Polską Normą [9] wytrzymałość na ściskanie dla cegły zwykłej najwyższej klasy „200” musi być nie mniejsza niż 20 MPa, a dla klasy „150” - 14,7 MPa. Z powyższego wynika, że dodatek 1 i 2% wodorotlenku chromu (III) nie zmienił klasy cegieł, natomiast domieszki 3% i 10% obniżyły ją do klasy „150”.

Badania mrozoodporności [7] dały wyniki pozytywne we wszystkich przypadkach: po 20 cyklach zam-

rażania do minus 15°C i rozmrażania do temperatury pokojowej nie stwierdzono żadnych mechanicznych uszkodzeń kształtek z domieszkami od 0 do 10% wodorotlenku chromu (III).

### Badania wymywalności

Badania wymywalności prowadzono stosując jako medium ługujące wodę destylowaną w stosunku masowym do kształtki 10:1, zgodnie z ogólnie przyjętą praktyką w tego rodzaju badaniach [10].

Kształtki o wymiarach 80x40x25 zalewano całkowicie wodą (w zlewce), pozostawiając na 48 godzin, po czym w eluacie oznaczano stężenie Cr(III), a także stężenie Cr(VI) w celu sprawdzenia, czy w toku wypalania ceramiki chrom (III) nie uległ utlenieniu do Cr(VI).

Do oznaczania stężenia chromu (VI) stosowano metodę difenylo-karbazydową w środowisku kwaśnym [11], mierząc spektrofotometrycznie absorbancję roztworu przy długości fali  $\lambda = 546$  nm wobec wody destylowanej jako odnośnika, korzystając z krzywej regresji opracowanej z użyciem serii roztworów wzorcowych dla zakresu stężeń Cr(VI) 0,01÷2 mg/dm<sup>3</sup>:

$$C_{(CrVI)} = (A - 0,005)/0,5538$$

gdzie:  $C_{(CrVI)}$  - stężenie Cr(VI) [mg/dm<sup>3</sup>],  
A - absorbancja roztworu przy długości fali  $\lambda = 546$  nm.

Do oznaczania stężeń Cr(VI) w zakresie 1,0÷10,0 mg/dm<sup>3</sup> stosowano bezpośredni pomiar absorbancji roztworu CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w środowisku zasadowym przy długości fali  $\lambda = 372$  nm. W tym przypadku krzywa regresji liniowej miała postać:

$$C_{(CrVI)} = (A - 0,0159)/0,093$$

Stężenie chromu (III) oznaczano w sposób następujący [11]: w jednej próbce badanego roztworu (50 cm<sup>3</sup>) oznaczano stężenie Cr(VI), a w drugiej - sumę stężeń Cr(VI) i Cr(III) po utlenieniu tego ostatniego nadtlenkiem wodoru. W tym celu, po zalkalizowaniu i podgrzaniu próbki do temp. 60°C dodawano do niej kroplami 30% roztwór nadtlenku wodoru do chwili, kiedy kolejna kropla nadtlenku nie powodowała wydzielania pęcherzyków gazu. Następnie roztwór podgrzewano do wrzenia w celu rozłożenia nadmiaru nadtlenku wodoru i po ostudzeniu oraz rozcieńczeniu do objętości pomiarowej (100 cm<sup>3</sup>) oznaczano stężenie Cr(VI). Stężenie Cr(III) obliczano z różnicy stężeń Cr(VI) oznaczonych w obu próbkach.

Tablica 3

**Wyniki badania wymywalności Cr(III) i Cr(VI) wodą destylowaną po 48 h z próbek ceramiki domieszkowanych wodorotlenkiem chromu (III)**

Parametr oznaczany	Domieszka Cr(OH) <sub>3</sub> , %			
	1	2	3	10
Masa próbki [g]	221,5	218,5	216,0	311,4
Ilość eluatu [cm <sup>3</sup> ]	250	470	200	1950
Stężenie Cr(VI) [mg/dm <sup>3</sup> ]	1,76	1,07	3,27	4,14
Stężenie Cr(III) [mg/dm <sup>3</sup> ]	5,38	0,32	7,31	6,42
Masa Cr(VI) wylugowana z próbki [mg]	0,44	0,50	0,65	8,07
Masa Cr(III) wylugowana z próbki [mg]	1,34	0,15	1,46	12,51

W tabelicy 3 przedstawiono wyniki wymywalności Cr(III) i Cr(VI) wodą destylowaną z kształtek domieszkowanych wodorotlenkiem chromu.

Z przedstawionych danych wynika, że w toku wypalania ceramiki z domieszkami wodorotlenku chromu następuje częściowe utlenianie Cr(III) do Cr(VI) i wymywalność chromu rośnie wraz z wielkością domieszki. Obserwację tę potwierdziła analiza wody stosowanej przy oznaczaniu nasiąkliwości na gorąco (tab. 4) i mrozoodporności (tab. 5).

Tablica 4

**Wymywalność Cr(III) i Cr(VI) do wody podczas badania nasiąkliwości kształtek domieszkowanych wodorotlenkiem chromu (III)**

Parametr oznaczany	Domieszka Cr(OH) <sub>3</sub> , %			
	1	2	3	10
Masa próbki [g]	331,98	332,52	321,19	307,75
Ilość eluatu [cm <sup>3</sup> ]	330	455	430	400
Stężenie Cr(VI) [mg/dm <sup>3</sup> ]	2,47	3,22	4,18	6,34
Stężenie Cr(III) [mg/dm <sup>3</sup> ]	28,28	21,64	33,18	57,07
Masa Cr(VI) wylugowana z próbki [mg]	0,82	1,46	1,80	14,27
Masa Cr(III) wylugowana z próbki [mg]	9,33	10,07	14,27	22,83

Tablica 5

**Wymywalność Cr(III) i Cr(VI) do wody podczas badania mrozoodporności kształtek domieszkowanych wodorotlenkiem chromu (III)**

Parametr oznaczany	Domieszka Cr(OH) <sub>3</sub> , %			
	1	2	3	10
Masa próbki [g]	327,8	324,6	317,5	311,4
Ilość eluatu [cm <sup>3</sup> ]	272	300	420	250
Stężenie Cr(VI) [mg/dm <sup>3</sup> ]	3,19	4,30	1,75	4,12
Stężenie Cr(III) [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,97	2,75	1,22	12,50
Masa Cr(VI) wylugowana z próbki [mg]	0,87	1,29	0,73	1,03
Masa Cr(III) wylugowana z próbki [mg]	0,26	0,82	0,51	3,12

Tablica 6

**Wymywalność Cr(III) i Cr(VI) z pokruszonych kształtek domieszkowanych wodorotlenkiem chromu (III).  
Wyniki lugowania wodą po 24 i 48 h.  
Masa kształtek - 50 g, objętość wody 500 cm<sup>3</sup>**

Parametr oznaczany	Domieszka Cr(OH) <sub>3</sub> , %			
	1	2	3	10
Stężenie Cr(VI) [mg/dm <sup>3</sup> ] po 24 h lugowania	0,97	1,36	1,72	3,22
Stężenie Cr(VI) [mg/dm <sup>3</sup> ] po 48 h lugowania	0,97	1,71	1,90	3,84
Stężenie Cr(III) [mg/dm <sup>3</sup> ] po 24 h lugowania	4,10	2,94	2,26	7,21
Stężenie Cr(III) [mg/dm <sup>3</sup> ] po 48 h lugowania	5,09	3,43	5,46	19,75
Masa Cr(VI) wylugowana z próbki [mg] po 24 h	0,49	0,68	0,86	1,61
Masa Cr(VI) wylugowana z próbki [mg] po 48 h	0,49	0,86	0,95	1,92
Masa Cr(III) wylugowana z próbki [mg] po 24 h	2,05	1,47	1,13	3,60
Masa Cr(III) wylugowana z próbki [mg] po 48 h	2,55	1,71	2,73	9,88

Jak wynika z danych przedstawionych w tablicach 4 i 5 - wymywalność chromu jest znaczna i oprócz Cr(III) w eluacie stwierdza się też obecność Cr(VI).

W celu wyjaśnienia jak może wpływać ewentualne rozkruszenie kształtek na wymywalność chromu, domieszkowane kształtki rozkruszone na drobne fragmenty i 50 g naważki zalano 500 cm<sup>3</sup> wody. Po upływie 24 godzin, a następnie po 48 godzinach pobrano próbki eluatów i oznaczono w nich stężenie Cr(III) i Cr(VI). Wyniki przedstawiono w tabelicy 6.

Uzyskane wyniki badania wymywalności chromu z domieszkowanej wodorotlenkiem chromu ceramiki wskazują, że immobilizacja Cr(III) w ceramice nie jest w pełni skuteczna. Ponadto w eluacie stwierdza się obecność również Cr(VI), znacznie bardziej toksycznego niż Cr(III), co świadczy o tym, że podczas wypalania ceramiki chrom (III) częściowo się utlenił do Cr(VI). A ten ostatni jest poza tym bardziej rozpuszczalny w środowisku zasadowym niż Cr(III).

Obserwacja ta wskazuje, że domieszkowanie wodorotlenku chromu (III) do ceramiki może nie być dla środowiska bezpieczne z powodu podatności chromu na wymywanie.

## Wnioski

Domieszkowanie 2% wodorotlenku chromu (III) do ceramiki nie pogarszało jej cech fizyko mechanicznych. Może jednak stwarzać zagrożenie dla środowiska ze względu na stwierdzoną wymywalność Cr(III) wodą, nawet przy domieszce 1 i 2, a zwłaszcza 3 i 10%. Dodatkowe niebezpieczeństwo wynika z faktu, że Cr(III) podczas wypalania domieszkowanej ceramiki częściowo się utlenia do bardziej toksycznego Cr(VI), który jest podatny na wymywanie nie tylko w kwaśnym ale i w zasadowym środowisku.

## Literatura

1. Fink L., Wochl G.: EPA Environ. Eng. Sourceb, 1996, 301.
2. Shibano S., Shimizu Y., Nishigaki M.: Kankyo Eisei Kagaku Kenkyu, 1997, 11(1) 35.
3. Budilovsky J.: The Economist of Lithuania, 1991, (3) 61.
4. Stefanowicz T., Osińska M.: Archiwum Ochrony Środowiska, 1998, 24, nr 4, 175.
5. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, t. 2, PWN Warszawa 1978.
6. Poznańskie Przedsiębiorstwo Ceramiki Budowlanej, Zakład „Pysząca”: Rygor technologiczny dla produkcji pustaków ceramicznych ściennych pionowo drażonych, Poznań 1989.
7. Polska Norma PN-70/B-12016 „Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne”.
8. Stefanowicz T., Osińska M., Napieralska-Zagozda S.: Archiwum Ochrony Środowiska, 2000, 26, nr 3, 137.
9. Polska Norma PN-70/13-12001 „Cegła pełna wypalana z gliny - zwykła”.
10. Stefanowicz T., Napieralska-Zagozda S., Osińska M., Szwanowski S.: Archiwum Ochrony Środowiska, 1994, nr 1-2, 177.
11. Minczewski Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków”, WNT, Warszawa 1968.

# Badania trwałości wodnych dyspersji plastizoli poli(chlorku winylu)

Prof. ATR dr hab. inż. Edwin MAKAREWICZ

Akademia Techniczno-Rolnicza, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Bydgoszcz

Interesującą postacią wodorozcieńczalnych materiałów malarskich są wyroby dyspersyjne. Najszerze zastosowanie znalazły farby emulsyjne. Zbudowane są one z dwóch faz, w których fazą rozpraszającą jest woda, a fazą rozproszoną cząstki polimeru. Postęp w technologii produkcji farb rozcieńczalnych wodą jest związany z badaniami w dziedzinie koloidalnych układów dyspersyjnych. Pozwoliły one na opracowanie nowych podstaw teoretycznych, związanych z budową polimerycznych układów dyspersyjnych, a także na opracowanie stabilnych kompozycji otrzymywanych przez emulgowanie polimerów nierozpuszczalnych lub trudnorozpuszczalnych w wodzie [1, 2].

## Podstawy teoretyczne

Trwałe układy dyspersyjne nie mogą istnieć bez stabilizacji związanej z wytworzeniem warstewki adsorpcyjnej lub solwatacyjnej na granicy rozdziału faz. Związkami stabilizującymi cząstki dyspersji są najczęściej środki powierzchniowo czynne (SPC), które zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału faz. Zjawisko adsorpcji SPC jest uwarunkowane występowaniem na powierzchni cząstki dyspersji innych czynników energetycznych niż w głębi poszczególnych faz. Warstewka adsorpcyjna na granicy międzyfazowej ma określoną energię powierzchniową. Stabilność dyspersji wiąże się przede wszystkim z nadmiarem wolnej energii na granicy faz. Energię wewnętrzną i entropię układu dyspersyjnego można opisać za pomocą następującego równania [3]:

$$dE = TdS + \sigma dP + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

w którym  $E$  jest energią wewnętrzną układu dyspersyjnego,  $S$  jest entropią,  $\sigma dP$  jest pracą wykonaną na granicy międzyfazowej związaną ze zmianą jej powierzchni  $dP$ ,  $\sigma$  jest napięciem powierzchniowym,  $\mu$  jest potencjałem chemicznym poszczególnych składników układu w liczbie  $n_i$ . Stanowi termodynamicznie stabilnych układów dyspersyjnych odpowiada minimum wolnej energii powierzchniowej. Przygotowanie dyspersji wymaga kontroli niektórych jej właściwości, a w szczególności: stężenia fazy rozproszonej, rozmiaru cząstek, stabilności i lepkości [4, 5]. Są one wzajemnie od siebie zależne. Na przykład, mniejszemu rozmiarowi cząstek odpowiada większa stabilność i mniejsza lepkość dyspersji. Pierwsi badacze właściwości dyspersji uważali, że napięcie powierzchniowe jest bardzo ważnym czynnikiem określającym stabilność i rozmiar cząstek. Z pewnością niska wartość napięcia powierzchniowego sprzyja dyspergowaniu [1, 3, 5]. Ważniejsze jednak są zmiany, które zachodzą w podwójnej warstwie elektrycznej utworzonej na po-

wierzchni cząstek dyspersji. Podwójna warstewka elektryczna zapewnia stabilność dyspersji, a przede wszystkim zapobiega koagulacji cząstek. Stabilizatory powinny zmniejszać napięcie powierzchniowe oraz adsorbować się na powierzchni cząstek, wytwarzając cienką warstewkę nie zmieniającą się przy zderzeniach cząstek i zapobiegającą ich koalescencji. Powinny one mieć specyficzną strukturę molekularną, składającą się z ugrupowań polarnych i niepolarnych, dobrze rozpuszczać się w środowisku dyspersyjnym i nadawać cząstkom dyspersji odpowiedni potencjał elektrokinetyczny [3, 6]. Stabilizator, którym jest SPC, można scharakteryzować przez tzw. hydrofilowo-lipofilowy balans (HLB). Przyjmuje się, że zagęszczenie SPC na powierzchni rozdziału faz oraz właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą od liczby i rodzaju grup polarnych, a także od budowy i długości łańcucha węglowodorowego [3]. Przybliżoną wartość optymalnej ilości stężenia stabilizatora można obliczyć wychodząc z wielkości powierzchni rozdziału faz, grubości warstewki i krytycznego stężenia molekuł SPC. Działanie stabilizujące SPC polega nie tylko na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego na granicy międzyfazowej, ale również na wytworzeniu w objętości roztworu bariery strukturalnej zapewniającej stabilność dyspersji [4, 5].

Dyspersja jest układem dwufazowym z fazą dyspersyjną, w której cząstki mają rozmiary od 0,1 do 100  $\mu\text{m}$ . Takie układy nigdy nie są w pełni stabilne, ponieważ przy złączeniu dwóch cząstek następuje zmniejszenie powierzchni międzyfazowej i w konsekwencji ich koalescencja. Do przygotowania stabilnych dyspersji niezbędny jest określony stabilizator. Można wyróżnić cztery rodzaje dodatków stabilizujących. Najmniej efektywne są proste, nieorganiczne elektrolity. Następnym rodzajem to środki powierzchniowo czynne. Są to związki zawierające jedną lub więcej grup hydrofilowych (anionową, kationową lub niejonową) i jedną lub więcej grup hydrofobowych. Większą stabilność można uzyskać przy wykorzystaniu związków wielkocząsteczkowych, ponieważ każda z molekuł ma dużą liczbę grup hydrofilowych oraz hydrofobowych i może w wielu punktach adsorbować się na powierzchni cząstki dyspersji. Czwartym rodzajem są drobnoziarniste nierozpuszczalne proszki. Cząstki proszku tworzą na powierzchni cząstki dyspersji monowarstwową otoczkę stabilizującą układ [5 + 8].

Przy aktualnym stanie wiedzy niemożliwe jest scharakteryzowanie stabilności układu dyspersyjnego jedną prostą metodą. Proces utraty stabilności przebiega w wyniku zderzenia cząstek pod wpływem ruchów Browna oraz ruchów konwekcyjnych, prowadzących do koalescencji. Wpływ budowy SPC na stabilność

dyspersji jest więc problemem podstawowym, który jest uwarunkowany trzema czynnikami [3, 5]:

- ♦ barierą geometryczną, związaną z zachowaniem minimalnej odległości molekuł stabilizatora w fazach i określonego stosunku wymiarów grupy polarnej i niepolarniej;
- ♦ barierą energetyczną określającą minimalną wytrzymałość warstewki adsorpcyjnej na deformację;
- ♦ barierą stężeniową, warunkującą obecność nasyconej warstewki adsorpcyjnej na powierzchni cząstki.

Często uważa się, że czynnikiem stabilności cząstek dyspersji jest obecność podwójnej warstewki elektrycznej. Jednak z poglądem tym nie można się zgodzić, ponieważ nie ma jakościowej i ilościowej korelacji między właściwościami układu dyspersyjnego. Podwójna warstewka elektryczna określa tylko grubość warstewki adsorpcyjnej i częściowo dyfuzyjnej i jak gdyby zwiększa rozmiary cząstki dyspersji [3, 7]. Należy tu wyodrębnić oddzielną grupę stabilizatorów wielko-cząsteczkowych. Jest to spowodowane tym, że ich struktura na powierzchni cząstki jest inna niż difilowych związków niskocząsteczkowych. Do stabilizacji jednostkowej powierzchni międzypfazowej cząstki dyspersji potrzebna jest znacznie większa ilość niskocząsteczkowego SPC niż stabilizatora wielko-cząsteczkowego [7, 8]. Należy również uwzględnić możliwe współdziałanie między cząstkami SPC i pozostałymi komponentami faz. Wybór konkretnego SPC powinien zależeć od rodzaju układu dyspersyjnego, który określa budowę i oddziaływanie SPC z fazami układu. Dotychczas brak zadowalającego teoretycznego opisu omawianych zjawisk. Dlatego biorąc pod uwagę wszystkie czynniki wpływające na trwałość układu dyspersyjnego, przy wyborze SPC należy zasadniczo uwzględnić przede wszystkim wyniki badań doświadczalnych [9 + 11].

Celem pracy było określenie wpływu budowy różnego rodzaju środków powierzchniowo czynnych na trwałość wodnych dyspersji plastizolu poli(chloru winyłu) tzw. zwykłego, stosowanego do nakładania powłok ochronnych dwuwarstwowych oraz plastizolu modyfikowanego, stosowanego do nakładania powłok ochronnych jednowarstwowych. Powłoki ochronne z plastizoli PVC wytwarza się zazwyczaj metodą nakładania na walcach lub metodą zanurzeniową. Opracowanie stabilnych wodnych dyspersji plastizoli PVC umożliwi ich nakładanie metodą rozpylania pneumatycznego lub hydrodynamicznego. Do dyspergowania stosowano anionowe i niejonowe SPC, w szczególności o różnym stopniu etoksylogowania, a tym samym różnej aktywności powierzchniowej. Zadaniem pracy badawczej było wytypowanie najbardziej stabilnego układu dyspersyjnego i określenie parametrów, które wiążą budowę SPC z jego trwałością.

### Część doświadczalna

#### Materiały

W tabelicy 1 podano nazwy chemiczne oraz zwyczajowe, a także niektóre właściwości stosowanych środków powierzchniowo czynnych.

Badane SPC są produktami Zakładów Chemicznych „Rokita SA” w Brzegu Dolnym. Do wykonania plastizoli poli(chloru winyłu) (PVC) stosowano typ emulsyjny o symbolu PVC E-68 Pmbbs, produkcji Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu. Plastyfikatorami pierwszorzędowymi były: ftalan di-n-butylowy (DBP) produkcji ZTS Boryszew w Sochaczewie i ftalan di(2-etyloheksyloxy) (DOP) produkcji „Fluka AG-Busch SA” w Szwajcarii. Plastyfikatorem drugorzędowym był Santicizer S-429, będący nasyconym oligomerem poliestrowym, produkcji „Monsanto Chemical Co” USA. Modyfikatorem była żywica epoksydowo-fenolowa „Kreolak 102FK” złożona z 75% wag. z żywicy epoksydowej E-3 i 25% wag. żywicy fenolowej nowolakowej produkcji Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzynna” w Nowej Sarzynie. Stabilizatorem termicznym był „Ergoterm BGTO”, będący mieszaniną produktu kondensacji tlenu dibutylocyny z estrem oktylowym kwasu tioglikolowego i epoksydowanego oleju sojowego produkcji ZTS „Boryszew” w Sochaczewie.

#### Sposób przygotowania plastizoli PVC

Badano dwa rodzaje plastizoli PVC o znacznie różniących się właściwościach i następujących składach:

- ♦ Plastizol PVC (I) tzw. zwykły, składał się z 100 g PVC-E i 120 g ftalanu di(2-etyloheksyloxy),
- ♦ Plastizol PVC (II) tzw. modyfikowany, składał się z 100 g PVC-E, 120 g ftalanu dibutyloxy, 80 g Santicizera S-429, 90 g Kreolaku 102FK, 5,85 g Ergotermu BGTO.

Plastizole przygotowano przez staranne mechaniczne wymieszanie wszystkich składników w ciągu 2 godzin za pomocą mieszadła dyskowego (700 obr/min), a następnie trzykrotne przetarcie za pomocą trójwałcarki laboratoryjnej typu HWP 110f3. Stosowano dościsł 0,5 MPa i chłodzenie walców wodą bieżącą o temp. 18°C. Po przetarciu, próbki odpowietrzono w spoczynku pod zmniejszonym ciśnieniem (6,5 Pa, temp. 22°C) w ciągu 24 godzin. Do badań stosowano próbki po upływie 48 godzin od chwili zakończenia odpowietrzania.

#### Sposób wykonania wodnej dyspersji plastizolu PVC

Do naczynia homogenizatora wprowadzano 10 g plastizolu PVC i 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej z rozpuszczonym w niej środkiem powierzchniowo czynnym. W badaniach stosowano: 0,5; 1,0; 2,0; 6,0; 8,0 i 10,0% wag. SPC w stosunku do ilości odważonego plastizolu PVC. Następnie całość dyspergowano za pomocą homogenizatora laboratoryjnego typu IKA-Ultra-Turrax T25, z mieszadłem typu IKA-S25N-18G, w ciągu 25 minut. Otrzymane w ten sposób wodne dyspersje plastizolu poddawano badaniom.

#### Metodyka badań

Parametr rozpuszczalności Hildebranda dla środków powierzchniowo czynnych obliczono na podstawie addytywności gęstości energii kohezji poszczególnych atomów i ugrupowań, wchodzących w skład związku i podanych w tablicach przedstawionych w monografii

Tablica 1

**Rodzaje użytych środków powierzchniowo czynnych oraz ich właściwości obliczone  
i wyznaczone metodą pomiaru napięcia powierzchniowego**

Numer SPC	Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	Nazwa handlowa	Masa cząsteczkowa, g/mol	Parametr rozpuszczalności Hildebranda, (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Balans hydrofilowo-lipofilowy HLB	Krytyczne stężenie tworzenia miceli C <sub>CMC</sub> · 10 <sup>-7</sup> , mol/cm <sup>3</sup>	Aktywność powierzchniowa SPC G-10 <sup>6</sup> , mN·m·cm <sup>3</sup> /mol
1	Oksyetylenowany alkohol laurylowy	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H	Rokanol L-4	376	7,3	9,4	4,0	59,3
2	Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> H	Rokanol K-7	591	6,8	10,4	1,0	28,2
3	Oksyetylenowany alkohol laurylowy	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> H	Rokanol L-10	610	8,4	14,4	8,0	47,8
4	Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy nasycony	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>18</sub> H	Rokanol Ł-18	1076	8,3	14,7	2,0	93,7
5	Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy nienasycony	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>18</sub> H	Rokanol O-18	1013	6,1	15,6	4,0	34,3
6	Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy nienasycony	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> H	Rokanol K-20	1163	8,2	15,1	3,0	54,1
7	Oksyetylenowany alkohol laurylowy	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> H	Rokanol L-25	1300	8,3	17,0	2,0	12,6
8	Oksyetylenowany kwas oleinowy	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> H	Rokacet O-7	590	8,6	10,4	0,8	37,8
9	Oksyetylenowany olej rzepakowy	(C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> )	Rokacet RZ-17	1632	8,3	9,2	5,0	66,1
10	Oksyetylenowany kwas stearynowy	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>26</sub> H	Rokacet S-24	1326	8,3	16,0	4,0	73,1
11	Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego	(C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>26</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> )	Rokacet R-26	2028	8,3	11,3	4,0	68,1
12	Produkt addycji tlenku etylenu do glicerydów pochodzenia roślinnego	(C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>28</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> )	Rokacet R-33	2471	8,5	11,8	0,3	74,0
13	Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego	(C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>40</sub> (CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> )	Rokacet R-40	2644	8,3	13,3	4,0	76,1
14	Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> H	Rokafenol N-5	430	7,7	10,2	4,4	12,1
15	Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7,5</sub> H	Rokafenol N705	540	7,3	12,2	1,7	20,1
16	Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> H	Rokafenol N-8	606	7,1	13,1	0,7	51,8
17	Addukt tlenku etylenu i propylenu do nonylofenolu	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>1,1</sub> H	Rokafenol N8P14	1374	6,5	17,0	0,4	86,8
18	Oksyetylenowana amina tłuszczowa	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> H	Rokamin SR-8	611	7,2	11,5	1,1	31,6
19	Oksyetylenowana amina tłuszczowa	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>22</sub> H	Rokamin SR-22	1227	6,5	15,8	0,8	30,3
20	Oksyetylenowany etanoloamid	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> CONH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> H	Rokamid MT-17	1059	6,8	14,1	0,9	31,4
21	Sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOSO <sub>3</sub> Na	Sulfobursztynian N5	648	7,1	10,0	6,0	63,7
22	Sól sodowa siarczanowego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	Sulforokanol L-225/1	462	6,9	8,3	2,0	16,37
23	Sól sodowa siarczanowego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	Sulforokanol L-327/1	518	6,8	9,1	3,0	10,1
24	Sól sodowa siarczanowego alkoholu tłuszczowego	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> OSO <sub>3</sub> Na	Rosulfan L	302	6,9	6,8	12,0	24,4
25	Kwas alkilobenzenosulfonowy	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	ABS	332	8,6	4,9	0,31	12,0
26	Sól sodowa kwasów alkilosulfonowych	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	ABS/Na	354	8,2	5,8	0,16	21,7



[12]. Balans hydrofilowo-lipofilowy (HLB) obliczono ze wzoru [1]:

$$\text{HLB} = 20 (M_i/M) \quad (2)$$

w którym  $M_i$  jest sumaryczną masą cząsteczkową grup etoksylogowych, aminowych lub siarczanowych (hydrofilowych) w cząsteczce SPC;  $M$  jest całkowitą masą cząsteczkową SPC. Krytyczne stężenie tworzenia miceli ( $c_{cmc}$ ) wyznaczono metodą doświadczalną, polegającą na graficznym wykreśleniu zależności napięcia powierzchniowego, mierzonego za pomocą wagi tensjometrycznej *de Nonyego*, od stężenia SPC w wodzie. Aktywność powierzchniową SPC obliczono ze wzoru [3]:

$$G = (\sigma_{H_2O} - \sigma_{cmc})/c_{cmc} \quad (3)$$

w którym  $\sigma_{H_2O}$  jest napięciem powierzchniowym wody,  $\sigma_{cmc}$  jest granicznym napięciem powierzchniowym roztworu SPC, gdy jego stężenie w wodzie wynosi  $c_{cmc}$ .

Badania sedymentacyjne otrzymanych wodnych dyspersji plastizolu PVC wykonano w cylindrach sedymentacyjnych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Pomiar polegał na określeniu ilości plastizolu PVC w fazie rozproszonej po 14 dniach ekspozycji. Tzw. wydajność dyspergowania oznaczoną jako  $W_d$  obliczono według wzoru [4, 5]:

$$W_d = c_1/c_0 \quad (4)$$

w którym  $c_0$  jest teoretyczną (wyjściową) ilością plastizolu PVC w wodnej dyspersji w przeliczeniu na [g/cm<sup>3</sup>],  $c_1$  jest ilością plastizolu oznaczoną przez pobranie 10 cm<sup>3</sup> próbki fazy rozproszonej dyspersji i następnie wysuszenie na szalce *Petrie*go w temp. 120°C do stałej masy w czasie 24 godzin. W tablicach podano największe wydajności dyspergowania, jakie uzyskano przy określonej ilości użytego SPC. Pozostałe dane zamieszczone w tablicach odnoszą się do dyspersji o największej wydajności dyspergowania. Graniczną liczbę lepkościową (GLL) wyznaczono metodą pomiaru lepkości wodnej dyspersji plastizolu PVC za pomocą kapilarnego wiskozymetru *Ubbelohda* [12]. Z danych wiskozymetrycznych obliczono stałą *Hugginsa*. Względne obniżenie napięcia powierzchniowego układu dyspersyjnego obliczono ze wzoru:

$$P = (\sigma_{H_2O} - \sigma_d)/\sigma_{H_2O} \quad (5)$$

w którym  $\sigma_d$  jest napięciem powierzchniowym wodnej dyspersji plastizolu PVC. Przewodnictwo równoważnikowe obliczono z zależności [13]:

$$\lambda = (\kappa_d - \kappa_{H_2O})/c_1 \quad (6)$$

w którym  $\kappa_1$  jest przewodnością właściwą wodnej dyspersji plastizolu PVC,  $\kappa_{H_2O}$  jest przewodnością właściwą wody.

### Wyniki badań

Środki powierzchniowo czynne wykazują zdolność do zmiany napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz. W rozcieńczonych roztworach wodnych występują w postaci pojedynczych cząstek. Gdy ich ilość w roztworze wzrasta, to w określonych warunkach powstają cząstki zwane micelami. Są to zespoły cząstek, które powodują zmianę właściwości fizycz-

nych roztworu. Stężenie SPC odpowiadające tworzeniu się miceli nazywa się stężeniem krytycznym i oznacza przez  $c_{cmc}$ . Po przekroczeniu stężenia  $c_{cmc}$  zespoły cząstek SPC stanowią postać trwałą, pozostającą w równowadze z pojedynczymi cząstkami SPC. W tablicy 1 podano obliczone wartości masy cząsteczkowej, parametru rozpuszczalności *Hildebranda*, balansu hydrofilowo-lipofilowego, krytycznego stężenia tworzenia miceli oraz aktywności powierzchniowej SPC.

Z danych tych wynika, że użyte SPC można uszeregować w pięciu grupach. Grupę pierwszą stanowią etoksylogowane alkohole tłuszczowe zwane Rokanolami. Grupą drugą są etoksylogowane kwasy tłuszczowe zwane Rokacetami. Do grupy trzeciej zaliczają się etoksylogowane alkilofenole zwane Rokafenolami. W grupie czwartej są zawarte etoksylogowane tłuszczowe aminy i alifatyczne amidy. Grupa piąta to środki anionoaktywne, do których należy sól sodowa kwasu sulfobursztynowego zwana Sulfobursztynianem i etoksylogowanego nonylofenolu, siarczanowe addukty etoksylogowanego alkoholu tłuszczowego zwane Sulforokanolami oraz roztwór soli sodowej siarczanu alkoholu tłuszczowego, a także kwas alkilobenzenosulfonowy i jego sól sodowa. Obliczone wartości mas cząsteczkowych SPC pierwszej grupy rosną ze wzrostem stopnia etoksylogowania. Wartość parametru rozpuszczalności jest w granicach od 6,1 do 8,3 i wskazuje na dobrą ich rozpuszczalność w wodzie i tworzenie roztworów przezroczystych (rzeczywistych). Ze wzrostem stopnia etoksylogowania SPC, rośnie jego balans hydrofilowo-lipofilowy, a tym samym i rozpuszczalność w wodzie. Doświadczalnie wyznaczone wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli oraz aktywności powierzchniowej wskazują na występowanie ogólnych zależności. Polegają one na tym, że mniejszej wartości stężenia krytycznego SPC odpowiada większa wartość aktywności powierzchniowej. Z kolei, masy cząsteczkowe SPC należących do grupy drugiej są znacznie większe, ponieważ większe są stopnie ich etoksylogowania. Wartość parametru rozpuszczalności mieści się w granicach od 8,3 do 8,5. Wykazują one zbliżoną wartość balansu hydrofilowo-lipofilowego, mniejsze wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli i mniejszą aktywność powierzchniową. Środki o większym stopniu etoksylogowania tworzą roztwory mętne (micelarne). Środki powierzchniowo czynne należące do grupy trzeciej są to ogólnie etoksylogowane nonylofenole o stosunkowo małych masach cząsteczkowych i parametrze rozpuszczalności w granicach od 6,5 do 7,7. Wartość balansu hydrofilowo-lipofilowego, krytycznego stężenia tworzenia miceli i aktywności powierzchniowej jest zbliżona do odpowiednich wartości dla związków grupy drugiej. Z kolei, etoksylogowane aminy tłuszczowe i etoksylogowane etanoloamidy mają masy cząsteczkowe zbliżone do środków grupy pierwszej, a parametr rozpuszczalności w granicach od 6,5 do 7,2, wartość balansu hydrofilowo-lipofilowego zbliżoną do grupy pierwszej, natomiast mają mniejsze wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli i aktywności powierzchniowej i są podobne do grupy trzeciej SPC. Grupę piątą stanowią środki anionoaktywne. Charakteryzują się

one małą masą cząsteczkową, parametrem rozpuszczalności w granicach od 6,8 do 8,6, dużą rozpiętością HLB (od 4,9 do 10,0), bardzo małymi (od 0,16) do bardzo dużych (do 12,0) wartościami krytycznego stężenia micelotworzenia oraz dużą rozpiętością aktywności powierzchniowej.

W tabelicy 2 podano właściwości wodnych dyspersji plastizolu poli(chloroku winylu), oznaczonego jako plastizol PVC (I). Określono wydajność dyspergowania, względną zmianę aktywności powierzchniowej dyspersji, graniczną liczbę lepkościową, stałą oddziaływania *Hugginsa* i przewodnictwo równoważnikowe cząstek dyspersji.

Tabela 2

**Badania właściwości wodnych dyspersji plastizolu PVC tzw. zwykłego**

Nazwa SPC	$W_d$	$W_d/c_{spc}$	P	GLL	$k_H$	$\lambda$
Rokanol L-4	0,312	1,63	0,56	0,068	-0,85	13,6
K-7	0,295	0,46	0,25	0,030	2,35	14,9
L-10	0,163	0,21	0,49	0,131	-1,21	16,1
L-18	0,165	0,22	0,42	0,028	24,3	12,8
O-18	0,247	0,37	0,41	0,030	6,90	17,4
K-20	0,100	0,24	0,41	0,073	-1,51	15,5
L-25	0,185	0,48	0,43	0,013	-108,1	14,3
Rokacet O-7	0,252	0,26	0,49	0,100	-0,60	14,1
RZ-17	0,243	0,26	0,53	0,071	-0,07	16,8
S-24	0,288	0,32	0,32	0,136	-0,64	14,4
R-26	0,356	0,37	0,42	0,062	-0,55	12,3
R-33	0,296	0,30	0,40	0,032	2,64	11,7
R-40	0,253	0,26	0,40	0,016	17,15	13,4
Rokafenol N-5	0,392	0,45	0,47	0,050	-0,43	11,2
N-705	0,408	0,42	0,44	0,021	5,79	9,9
N-8	0,346	0,41	0,31	0,052	-0,01	10,6
N-8, P-14	0,299	1,60	0,24	0,044	0,60	13,7
Rokamin SR-8	0,321	0,43	0,27	0,091	-0,60	13,6
SR-22	0,256	0,27	0,20	0,121	-0,62	14,8
Rokamid MT-17	0,337	0,35	0,46	0,032	-0,40	12,7
Sulfobursztynian N-5	0,283	0,63	0,53	0,039	0,07	32,7
Sulforokanol L-225	0,392	2,18	0,65	0,016	4,52	22,3
L-327	0,165	1,64	0,46	0,033	0,14	20,3
Rosulfan $\alpha$	0,136	3,21	0,43	0,006	456,1	29,4
ABS	0,339	1,84	0,51	0,050	-0,57	21,1
ABS/Na	0,191	3,48	0,50	0,066	-1,44	23,4

Z danych przedstawionych w tabelicy 2 wynika, że wydajność dyspergowania plastizolu PVC w wodzie jest najważniejszym parametrem charakteryzującym jakość układu. Rozpatrując pierwszą grupę badanych SPC można stwierdzić, że najbardziej efektywny jest Rokanol L-4, K-7 i O-18, które tworzą dyspersje zawierające od 25 do 30% wag. plastizolu w fazie rozproszonej. W tych wypadkach stwierdzamy największą ilość plastizolu przypadającą na jednostkę SPC, najwyższą aktywność powierzchniową, największy wymiar cząstek dyspersji oraz oddziaływanie silnie hydrofilowe, a także hydrofobowe w wypadku Rokanolu L-4. Na występowanie oddziaływania hydrofobowego wskazuje ujemna wartość stałej *Hugginsa*. To znaczy, że w takich wypadkach najczęściej tworzą się asocjaty cząstek. Spośród drugiej grupy użytych SPC największą efektywność wykazują Rokacet R-26, R-33

i S-24. W tych wypadkach zawartość plastizolu w fazie rozproszonej jest największa i wynosi od 30 do 36% wag., a także najwięcej jest plastizolu na jednostkę SPC. Wysoka względna aktywność powierzchniowa dyspersji, cząstki o średnich wymiarach i oddziaływania hydrofobowe świadczą o tworzeniu asocjatyw cząstek. Grupę trzecią stanowią pochodne etoksylo- wane alkilofenoli. Z tej grupy najwyższą wydajność dyspergowania przedstawiają Rokafenole N-705, N-5 i N-8; wydajność ta wynosi od 35 do 40% wag. plastizolu w fazie rozproszonej układu dyspersyjnego. W tych układach występuje największa zawartość plastizolu na jednostkę SPC, wysoka aktywność powierzchniowa i mały rozmiar cząstek. Spośród SPC należących do grupy czwartej zbliżoną wydajność dyspergowania wynoszącą od 32 do 34% wag. plastizolu w fazie rozproszonej wykazuje Rokamin SR-8 i Rokamid MT-17. Pozostałe właściwości są zbliżone do właściwości układów dyspersyjnych z użyciem SPC grupy drugiej. Najefektywniejszymi SPC z grupy czwartej są Sulfobursztynian N-5 i Sulforokanol L-225, tworzące dyspersje zawierające od 28 do 39% wag. plastizolu w fazie rozproszonej. Układy dyspersyjne charakteryzuje mały rozmiar cząstek i oddziaływania hydrofilowe, świadczące o dużej stabilności układu. Grupę piątą stanowią klasyczne środki anionowe, spośród których ABS wykazuje wydajność dyspergowania w granicach 34% wag. zawartości plastizolu w fazie rozproszonej. W tym wypadku uzyskano mały rozmiar cząstek o skłonności do asocjacji. Pomiaru przewodnictwa równoważnikowego wykazały we wszystkich wypadkach układów dyspersyjnych, stabilizowanych środkami niejonowymi, wartości do siebie zbliżone. Natomiast prawie dwukrotnie wyższe są one w układach stabilizowanych środkami anionowymi. Świadczy to o dużej zdolności do przenoszenia ładunków elektrycznych przez cząstki plastizolu stabilizowane tymi związkami. Można przypuszczać, że w układach dyspersyjnych stabilizowanych środkami niejonowymi występuje równoważne oddziaływanie między indywidualnymi cząstkami SPC jak i ich micelami, a także cząstkami plastizolu stabilizowanymi przez te SPC. Stąd wniosek, że potencjał powierzchniowy cząstki plastizolu jest bardzo mały.

W tabelicy 3 przedstawiono badania określające właściwości wodnych dyspersji plastizolu poli(chloroku winylu) tzw. modyfikowanego, oznaczonego jako plastizol PVC (II). Wykonano te same badania, jakie zamieszczono w tabelicy 2.

Porównując wydajność dyspergowania można stwierdzić, że właściwości środków niejonowych grupy pierwszej, drugiej i trzeciej są do siebie zbliżone. Wynosi ona od 4,0 do 13,0% wag. Najniższa jest w wypadku użycia Rokanolu, a najwyższa w wypadku Rokafenoli. Zbliżone są wartości ilości plastizolu przypadające na jednostkę SPC, a także aktywności powierzchniowej oraz wymiaru cząstek i oddziaływań hydrofobowych. Wyższe, lecz w tych samych granicach są wartości wydajności dyspergowania w wypadku Rokaminu i Rokamidu, a pozostałe właściwości są również zbliżone. Użycie anionowych SPC daje wyniki podobne jak Rokanole i Rokacety. Prawie takie same są wartości

Tablica 3

Badania właściwości wodnych dyspersji  
plastizolu PVC tzw. modyfikowanego

Nazwa SPC	$W_a$	$W_a/c_{90}$	P	GLL	$k_a$	$\lambda$
Rokanol L-4	0,038	0,074	0,58	0,165	0,386	11,04
K-7	0,103	0,202	0,49	0,058	-1,152	10,51
L-10	0,096	0,048	0,51	0,152	-1,79	12,40
L-18	0,117	0,058	0,39	0,179	-1,43	11,80
O-18	0,089	0,178	0,45	0,089	1,44	10,02
K-20	0,121	0,055	0,38	0,132	-1,31	11,75
L-25	0,120	0,060	0,39	0,116	-1,12	10,30
Rokacet O-7	0,078	0,039	0,47	0,122	-2,40	13,20
RZ-17	0,076	0,038	0,58	0,147	-1,96	11,50
S-24	0,092	0,046	0,41	0,174	-1,57	12,04
R-26	0,078	0,039	0,40	0,214	-1,77	13,50
R-30	0,081	0,041	0,38	0,194	-1,67	14,10
R-40	0,078	0,039	0,38	0,191	-1,76	11,20
Rokafenol N-5	0,045	0,086	0,56	0,078	-0,66	10,40
N-705	0,126	0,063	0,52	0,188	-1,69	11,72
N-8	0,126	0,063	0,52	0,209	-1,64	10,30
N-8, P-14	0,039	0,078	0,39	0,159	-3,58	10,50
Rokamin SR-8	0,110	0,219	0,33	0,063	-1,22	12,51
SR-22	0,073	0,146	0,43	0,127	-0,623	10,40
Rokamid MT-17	0,098	0,049	0,47	0,065	-1,45	11,72
Sulfobursztynian N-5	0,048	0,024	0,54	0,113	-2,99	15,80
Sulforokanol L-225	0,053	0,106	0,49	0,079	3,82	17,02
L-327	0,064	0,032	0,46	0,101	-2,43	16,30
Rosulfan $\alpha$	0,041	0,082	0,40	0,150	-1,28	21,40
ABS	0,064	0,032	0,50	0,195	-2,13	23,80
ABS/Na	0,076	0,038	0,50	0,176	-1,93	24,70

przewodności równoważnikowej dla środków niejonowych oraz prawie dwukrotnie wyższe dla środków anionowych. Można jednoznacznie stwierdzić mniejszą trwałość wodnych dyspersji plastizolu modyfikowanego i trudniejsze jego dyspergowanie. Niskiej wartości granicznej liczby lepkościowej odpowiadają mniejsze rozmiary cząstek plastizolu, co wskazuje na przebieg procesów koalescencji cząstek większych i tworzenie osadu. Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że warstewka adsorpcyjna środka powierzchniowo czynnego jest w sposób słaby związana z powierzchnią cząstki dyspersji tak, że nie zapewnia jej dobrej stabilności.

## Podsumowanie

Środki powierzchniowo czynne są zdolne do adsorpcji na powierzchni rozdziału faz i obniżania energii powierzchniowej (głównie napięcia powierzchniowego), przez co zwiększają stabilność układu dyspersyjnego. Adsorpcja następuje na granicy rozdziału faz ciecz - ciało stałe (powierzchnia cząstki plastizolu). W tym wypadku molekuly SPC w roztworze wykazują różną aktywność w stosunku do granicy fazowej, a także w stosunku do siebie. Można stwierdzić, że w wodnych roztworach dyspersji plastizolu PVC tzw. zwykłego, największą aktywność wykazują pochodne etoksylo- wane nonylofenoli oraz etoksylo- wane aminy tłuszczowe i etanolamidów, a także środki anionowe. Z kolei, w wodnych dyspersjach plastizolu PVC tzw. modyfikowanego, największą efektywność wykazują etoksylo-

wane alkohole tłuszczowe oraz nonylofenole. Badania potwierdzają jedną zasadniczą tezę. Mianowicie, stabilność układu dyspersyjnego będzie silnie zależała od charakteru powierzchni fazy rozproszonej, a w tym konkretnym wypadku od składu użytego plastizolu PVC. Plastizol modyfikowany zawiera między innymi inne plastyfikatory oraz żywicę epoksydowo-fenolową, która nadaje tworzącej się powłoce adhezję do metalu. Najprawdopodobniej jej obecność zwiększa hydrofobowość cząstek dyspersji i zmniejsza stabilność układu dyspersyjnego. Można przypuszczać, że jest to związane z heteroatomową budową cząstki żywicy epoksydowej i fenolowej nowolakowej. Z całości badań można wyprowadzić wniosek, że hydrofilowość powierzchni cząstki dyspersji plastizolu może się zwiększyć przez wprowadzenie dodatkowego związku zwilżającego jej powierzchnię, co powoduje wytworzenie warstewki adsorpcyjnej stabilizującej cały układ. Ten kierunek badań, jak i wprowadzenie zagęszczaczy powodujących zmniejszenie ruchliwości cząstek i tym samym zmniejszenie ilości ich zderzeń, prowadzących do koagulacji, można uznać za perspektywiczny.

## Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań właściwości wodnych roztworów różnego rodzaju środków powierzchniowo czynnych. Stosowano związki niejonowe oraz anionowe typu etoksylo- wanych alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych, nonylofenoli, amin tłuszczowych i etanolamidów, a także sulfobursztynianu, sulfonowanych alkoholi tłuszczowych i alkilobenzenosulfonianów. Wymienione SPC zastosowano jako dodatki stabilizujące w wodnych dyspersjach dwóch typów plastizoli poli(chlorku winylu). Na podstawie wykonanych badań wskazano na mechanizm ich działania w układach dyspersyjnych, w których cząstki plastizolu charakteryzuje silnie hydrofobowa powierzchnia.

## Literatura

1. *Spychaj T., Spychaj S.*: Farby i kleje wodorozcieńczalne. WNT Warszawa 1996.
2. *Ochrinienko I. S., Wercholanecw W. W.*: Chemia i technologia substancji błonotwórczych. WNT Warszawa 1982.
3. *Sonntag H.*: Koloidy. PWN Warszawa 1982.
4. *Anastasiu S., Jelescu E.*: Środki powierzchniowo czynne. WNT Warszawa 1973.
5. *Sherman P.*: Emulsji (przekład pod red. A. Abramzona). Khimija, Leningrad 1972.
6. *Goodwin J. W., In.*: An Introduction to Polymer Colloids. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 1990.
7. *Goodwin J. W., Ottewill R. H.*: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991, **87**, 357.
8. *Napper H.*: Stabilizacja kolloidnych disperstii polimerami (przekład pod. red. V. P. Privalko, J. S. Lipatova). Mir Moskwa 1986.
9. *Howe A. M., Clarke A., Whitesides T. H.*: Langmuir 1997, **13**, 2617.
10. *Hayakawa K., Kawaguchi M., Kato T.*: Langmuir 1997, **13**, 6069.
11. *Weiss A., Dingenouts N., Ballauff M., Seuff H., Richtering W.*: Langmuir 1998, **14**, 5083.
12. *Van Krevelen D. W.*: Properties of polymers correlations with chemical structure. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London, New York 1972.
13. *Kortum G.*: Elektrochemia. PWN Warszawa 1970.

# Barwniki nie tylko do włókien

*Mgr Barbara STRZELECKA-SĘK, dr Jan ZIMNICKI  
IBPO Chemicals, Łódź*

## Wprowadzenie

Barwniki kojarzą się zazwyczaj z przemysłem włókienniczym, którego dynamiczny rozwój zapoczątkowany w drugiej połowie XIX wieku był rzeczywiście głównym stymulatorem rozwoju barwników syntetycznych. Jednak już wkrótce po ich odkryciu podejmowano próby zastosowania nowych barwników do innych celów niż barwienie włókien, i proces ten trwa do dziś, co sprawia, że przemysł tekstylny zużywa aktualnie tylko ok. 50% produkowanych barwników.

Zasadniczą cechą pojęcia „barwnik” jest obecnie zdolność absorpcji i przekształcania promieniowania elektromagnetycznego w określonym zakresie widma oraz celowość praktycznego wykorzystania takich substancji do nadania tej cechy różnym materiałom. W zależności od rodzaju przekształcania pochłoniętej energii, związki te posiadają barwę, luminescencję lub zdolność oddziaływania na procesy fotochemiczne. W pierwszym przypadku stosuje się je do barwienia różnych materiałów i są to barwniki w wąskim znaczeniu tego słowa. W drugim przypadku substancje te służą do nadawania właściwości luminescencji i wówczas są to organiczne luminofory i wybielacze optyczne bądź fluoroscencyjne. W trzecim przypadku mamy do czynienia z sensybilizatorami i desensybilizatorami optycznymi, których używa się do zwiększania lub zmniejszania czułości materiałów fotograficznych. Przy tak szeroko pojmowanym znaczeniu słowa „barwniki”, samo pojęcie barwy ulega ograniczonemu zastosowaniu, a zakres stosowania tego rodzaju związków z natury rzeczy wykracza poza wyroby tekstylne.

Barwienie różnych substancji może opierać się na powinowactwie barwników do tych substancji, na zdolności do rozpuszczania się lub do dyspergowania w nich, bądź na mechanicznym rozpuszczaniu w substancjach barwionych, a także na przyklejaniu się do ich powierzchni, jak również na tworzeniu z odpowiednich półproduktów barwników bezpośrednio na barwionym materiale. Zdolność niektórych barwników do rozpuszczania się w materiale barwionym jest wykorzystywana do barwienia węglowodorów, tłuszczów, olejów, alkoholi, produktów żywnościowych, atramentów oraz wprowadzania odpowiednich składników przy wyrobie błon fotograficznych do fotografii barwnej. Na mechanicznym rozpraszaniu barwników w materiałach barwionych oparto barwienie gumy, tworzyw sztucznych, włókien sztucznych i syntetycznych (barwienie w masie) oraz barwienie mas do wyrobu rdzeni kolorowych ołówków itp. Na tak zwanym przyklejaniu do powierzchni barwionego materiału opiera się zastosowanie barwników nierozpuszczalnych w przemyśle farb i lakierów, w poligrafii, w druku pigmentowym na tkaninach oraz przy powierzchniowym

barwieniu skóry. Na podstawie zastosowania barwników do różnych materiałów i do różnych celów, została opracowana techniczna klasyfikacja barwników, w której podzielono je na kilkanaście klas, takich jak: ogólnie znane barwniki bezpośrednie, kwasowe, tłuszczowe i inne. W miarę rozwoju barwników i ich zastosowań, podział ten stał się niewystarczający i zaczęto wyodrębniać grupy, czy podgrupy, barwników specjalnego przeznaczenia, np. barwniki do barwienia aluminium, do barwienia drewna, do barwienia żywności i kosmetyków, do zabarwiania materiałów biologicznych i inne.

Niektóre z tych grup rozwinęły się znacznie i ze względu na swoje szczególne bądź wyjątkowe cechy zasługują na krótkie omówienie.

## Barwniki do żywności i kosmetyków

Barwniki do żywności i barwniki kosmetyczne w przeważającej mierze zostały wyodrębnione z barwników i pigmentów stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Podstawą selekcji były pożądane cechy użytkowe oraz nieszkodliwość dla zdrowia. Ta ostatnia cecha została zaakcentowana już w 1887 r. w niemieckim akcie prawnym *Farbengesetz*, normującym stosowanie środków barwiących w artykułach żywnościowych, który wspomina również o kosmetykach, zakazując używania barwników szkodliwych dla zdrowia. Barwniki spożywcze nie spełniają funkcji technologicznych i nie posiadają wartości odżywczych. Dodaje się je w celu uatrakcyjnienia żywności poprzez przywrócenie barwy naturalnej bądź jej intensyfikację, albo przez nadanie barwy nowej. Są więc składnikami żywności i nie mogą być szkodliwe dla zdrowia.

Połączony Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności (JECFA) od wielu lat wydaje raporty zawierające wytyczne dotyczące stopnia czystości, dopuszczalnych dawek, dopuszczalnych zanieczyszczeń i wymagań toksykologicznych. Względy bezpieczeństwa związane ze stosowaniem substancji dodatkowych do żywności, skłoniły Światową Organizację Zdrowia (WHO) do opracowania międzynarodowych przepisów i zaleceń dla rządów i producentów. Na podstawie tych wytycznych i zaleceń Unia Europejska i poszczególne kraje członkowskie, a także Polska, opracowały własne listy barwników dozwolonych do barwienia żywności, wśród których dominującą pozycję zajmują barwniki syntetyczne (UE 32/44). Syntetyczne barwniki spożywcze, oprócz produkcji żywności, stosowane są zwykle w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym, gdzie stanowią część asortymentu barwników kosmetycznych, który ustaliła europejska dyrektywa kosmetyczna 76/768/EEC, zaakceptowana również w Polsce. Lista środków barwiących dopuszczonych do stosowania w kosmetyce obejmuje

157 pozycji ułożonych według rosnącego numeru strukturalnego Colour Index i zawiera informacje co do koloru, zakresu stosowania oraz innych ograniczeń i wymagań. Wśród dopuszczonych środków barwiących znajdują się 93 barwniki, w tym 14 naturalnych oraz 64 pigmenty, z których 28 stanowią pigmenty nieorganiczne.

### Barwniki i pigmenty do żywności

Ważną grupę stanowią tutaj barwniki i pigmenty dozwolone do barwienia żywności oznaczone kodem Unii Europejskiej, tj. literą E i trzycyfrową liczbą zaczynającą się na 1. Grupa ta, składająca się z 12 barwników naturalnych, 22 barwników syntetycznych i 10 pigmentów nieorganicznych, może być stosowana do wszystkich kosmetyków. Umieszczenie środka barwiącego na liście pozytywnej, poprzedza opracowanie jego karty charakterystyki, na której umieszcza się nazwę, numer strukturalny i rejestrowy według Colour Index, numer CAS (Chemical Abstracts Service), informacje o jego czystości, trwałości i rozpuszczalności wraz z danymi chromatograficznymi i spektrofotometrycznymi, a także wyniki badań toksykologicznych i dermatologicznych oraz rakotwórczości, wykonane zgodnie z zaleceniami Komitetu Ekspertów FAO/WHO. Przy ocenie barwników do żywności, szczególnej uwagi wymagają badania metabolizmu barwników oraz toksyczności przewlekłej. W celu otrzymania porównywalnych wyników badań nad biologicznym działaniem barwników, dąży się do ujednoczenia metod badań. Zastosowanie barwnika i jego zakres uzależnione są od naturalnych właściwości oraz od stopnia jego czystości, tzn. od określonej zawartości, lub braku, pewnych zanieczyszczeń, które normuje się na drodze legislacyjnej. Obydwie z wyżej zaprezentowanych grup barwników zostały szczegółowo omówione w fachowych czasopismach technicznych [1, 2].

### Barwniki stosowane w biologii i medycynie

Pokrewną grupę, również sięgającą korzeniami drugiej połowy XIX wieku, stanowią barwniki stosowane w biologii i medycynie. Barwniki syntetyczne wkrótce po ich odkryciu zastosowane zostały do zabarwiania materiałów biologicznych poddawanych badaniom mikroskopowym, a odkryty w 1867 r. odczynnik *Schiffa* (sulfofuksyna) wykorzystano do wykrywania grup aldehydowych w strukturach biologicznych. Kilkanaście lat później (1884) G. Gram zaobserwował, że fiolet krystaliczny zabarwia trwale (nieodwracalnie) pewne bakterie, a inne nietrwale. Do dziś zachował się podział na bakterie Gram dodatnie i Gram ujemne. Od początku więc barwniki arylometanowe wykorzystywane były także w badaniach histologicznych do barwienia tkanek i komórek. Potem dołączyły się do nich barwniki kationowe, które szybko zabarwiają struktury bogate w aniony, jak np. DNA i RNA, a także proteiny, ale przy wyższych wartościach pH, kiedy ujawnia się ich anionowy charakter. Barwniki zasadowe wykazują natomiast powinowactwo do struktur amfoterycznych i wykorzystywane są do zabarwiania substancji białkowych.

Bardzo użyteczny zbiór danych chemicznych o barwnikach stosowanych w biologii i medycynie zawiera książka *Gurra* [3], która podaje jednak zbyt mało informacji na temat bazy biochemicznej. Teoretyczne podstawy aplikacji barwników na materiale biologicznym przedstawia w swojej książce *Horobin* [4], wyjaśniając, że podobnie jak przy barwieniu tekstyliów, zabarwienie polega na pewnych reakcjach barwnik-substrat i ich kinetyce. Biologiczna tkanka składa się zwykle z morfologicznie różnych jednostek, których selektywne zabarwienie jest właśnie istotne. Podstawą selektywności jest różne powinowactwo lub różna szybkość dyfuzji barwnika na podłożu. Teoria wiązania chemicznego barwnik-włókno albo inaczej barwnik-podłoże znajduje również zastosowanie w aplikacji biologicznej, czego przykładem jest wykorzystanie reaktywnych barwników winylosulfonowych w badaniach histologicznych oraz do cechowania mieszanin protein i ich rozdzielania na kolumnach wypełnionych żelem poliakryloamidowym. Fluorescencyjne barwniki typu Lucifer Yellow CH i VS, obok kationowych barwników cyjaninowych, służą jako indykatory zmian potencjału wewnątrzkomórkowego w komórkach niektórych roślin i zwierząt oraz do monitorowania aktywności neuronów. W przeszłości niektóre barwniki, jak np. eozylna, błękit metylenowy, prontosil rubrum, rubrokol, rivanol i inne, były używane, okresowo bądź trwale, jako środki terapeutyczne, czego kontynuacją mogą być współczesne próby wykorzystania pochodnych hematoporfiryn (Photofrin II) w leczeniu raka. Aktualnie rozwijana terapia fotodynamiczna (PDT) lub fotoradiacyjna (PRT) polega na wstrzykiwaniu w tkankę rakową fototerapeutycznego barwnika, a następnie ekspozycji jej na określony rodzaj światła w celu dokonania fotodegradacji komórek. Jeśli wstrzykiwane są odpowiednie barwniki fluorescencyjne, metoda może być wykorzystana do wykrywania nowotworów złośliwych.

### Barwniki stosowane w fotografii

Jeszcze inną niekonwencjonalną grupą są barwniki stosowane w fotografii i to zarówno czarno-białej jak i kolorowej. Ponieważ bromek srebra ma ograniczoną czułość na działanie światła, do emulsji fotograficznych wprowadza się znikome ilości niektórych barwników polimetynowych, które uczulają je na promieniowanie długofalowej części widma, w tym także na promieniowanie podczerwone. Liczne polikarbocyjaniny uczulają emulsję fotograficzną w zakresie promieniowania podczerwonego tak dalece, że umożliwiają fotografowanie z dużej odległości, w nocy oraz przez mgłę i chmury. Barwniki azometynowe natomiast znalazły zastosowanie w fotografii barwnej, gdzie za ich pomocą uzyskuje się barwy żółtą i purpurową oraz te barwy, w których skład wchodzi żółcień i purpura, np. oranż, czerwień, zieleń i inne. W tym celu do odpowiednich warstw żelatynowej emulsji błony fotograficznej lub filmowej wprowadza się związki, które podczas wzajemnego oddziaływania, wobec naświetlonego bromku srebra, z wywoływaczem „barwnym” tworzą żółty lub purpurowy barwnik azometynowy. Ponieważ wywoły-

wacz barwny jest aminą pierwszorzędową, składniki barwne powinny być związkami zawierającymi aktywne grupy metylenowe. Odcienie błękitne i te, w skład których wchodzi błękit, uzyskuje się przy udziale niektórych barwników chinonoinowych, powstających z odpowiednich składników wprowadzonych do emulsji w wyniku naświetlania połączonego z utlenianiem zaktywowanym bromkiem srebra. Obszerny przegląd związków występujących jako komponenty barwotwórcze w fotografii barwnej zawiera wcześniejsza publikacja [5].

### **Barwniki w nowoczesnych technikach kopiowania i powielania**

Podobnie dwuskładnikowy charakter mają barwniki stosowane w nowoczesnych technikach kopiowania i powielania. Do tego celu w najprostszej postaci wykorzystywane są niektóre bezbarwne pochodne (np. leukozwiązki) barwników arylometanowych, dzięki którym uzyskuje się efekt barwny z powodu łatwości ich przechodzenia w barwnik pod wpływem czynników elektrofilowych. Na wierzchnią stronę arkusza stosowanego do powielania nanosi się cienką warstwę stałego czynnika elektrofilowego (kwaśne substancje nieorganiczne – kaolin, siarczan glinu, zeolit itp.), a na drugą stronę tak samo cienką warstwę mikrokapsulek żelatynowych agar-agarowych zawierających roztwór bezbarwnego składnika barwotwórczego w rozpuszczalniku hydrofobowym, np. chlorowanym difenyli. Mikrokapsułki powstają podczas utwardzania subtelnej emulsji roztworu składnika barwotwórczego w wodnym roztworze żelatyny. W wyniku nacisku na szereg ułożonych jeden na drugim arkuszy papieru, mikrokapsułki leżących wyżej arkuszy pękają i bezbarwny składnik reaguje z kwaśną substancją na wierzchniej stronie arkuszy leżących niżej i przekształca się w barwnik. W rezultacie tego na wierzchniej stronie arkuszy w punktach kontaktu (litery, rysunek) otrzymuje się odbitki barwne. W tego typu technice powielania istotną rolę odgrywają również barwniki diamino-ksantynowe w swojej bezbarwnej postaci laktanowej.

W papierach termoczułych stosowany jest też często proces bezkapsułkowy, w którym komponent i wywoływacz zawarty jest w jednej warstwie w rozpuszczalnym w wodzie środku błonotwórczym z dodatkiem substancji uniemożliwiających przedwczesną reakcję barwną. Powstawanie barwy w pewnym przedziale temperatur uzyskuje się przez dodatek odpowiednio topliwych substancji, np. mocznika, tiomocznika, acetanilidu i innych, które powodują równoczesne topienie się komponentu i wywoływacza, co powoduje pojawienie się barwy w miejscu styku z ogrzonym piórem. W papierach kopiujących, jak i w papierach termoczułych, obok barwników już wymienionych najczęściej stosowane są barwniki chinazolinowe oraz aminofluoranowe. Zasady działania papierów kopiujących i termoczułych oraz stosowane w nich chemikalia i barwniki omówiono wyczerpująco w artykule przeglądowym [6].

### **Barwniki w technice laserowej**

Barwniki, szczególnie niektóre barwniki polimetynowe, znalazły również zastosowanie w technice laserowej jako czynne składniki laserów cieczowych, głównie jako tak zwane modulatory mocy optycznych generatorów kwantowych. Najprostszym sposobem sterowania mocą takich generatorów w celu uzyskania pojedynczego impulsu, zamiast chaotycznych pulsacji promieniowania, okazał się sposób pasywnej modulacji mocy, oparty na zmianie przejrzystości środowiska na długości fali promieniowania lasera pod działaniem światła. Jako pasywne modulatory mocy optycznych generatorów kwantowych wprowadzono roztwory barwników polimetynowych. Zastosowanie ich stworzyło możliwości otrzymywania bardzo dużych impulsów promieniowania, przy czym niezwykle cenną właściwością barwników polimetynowych okazała się wielka szybkość prześwietlania ich roztworów, co pozwala na otrzymywanie nadzwyczaj krótkich impulsów. Roztwory niektórych barwników dihydroksyfenoksazynowych, lub ich tlenków, znalazły również zastosowanie w systemach laserowych dla uzyskania określonej długości fali promieniowania, podobnie jak pewne pochodne karbostyrylu bądź kumaryny.

### **Barwniki fluorescencyjne**

Szerokie zastosowanie znajdują także barwniki fluorescencyjne posiadające zdolność przekształcania pochłoniętego promieniowania ultrafioletowego w promieniowanie widzialnej części widma, co wywołuje znaczny wzrost jaskrawości wybarwień. Barwniki o takich właściwościach są zwykle stosowane w przypadkach konieczności zwiększenia widzialności napisów i znaków umieszczonych w dużych odległościach lub dla zwrócenia szczególnej uwagi, np. na znaki ostrzegawcze lub tablice reklamowe, bądź dla zwiększenia efektów dekoracyjnych (plakaty, dekoracje sceniczne), a także do produkcji innych wyrobów łatwopozrzedalnych.

### **Barwniki używane w nowoczesnych elektronicznych wyświetlaczach ciekłokrystalicznych**

Jeszcze inne zastosowanie mają barwniki w nowoczesnych elektronicznych wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, które cechuje niski pobór energii, konieczny w urządzeniach takich jak zegarki lub kalkulatory. Dodatek barwnika do materiału ciekłokrystalicznego zmniejsza ilość niezbędnych polaryzatorów i usprawnia jego działanie, przez co urządzenia te stały się tańsze i łatwo dostępne. Stosowane do tego celu barwniki muszą mieć niejonowy charakter, zdolność do rozpuszczania i kompatybilność z materiałem ciekłokrystalicznym oraz wysoką czystość. Są to zwykle proste barwniki azowe i zmodyfikowane barwniki antrachinowe zawierające długie łańcuchy alkilowe. Z chwilą zastąpienia w kserokopiarkach fotoprzewodników senlenowych przez fotoprzewodniki organiczne (OPCs), barwniki i tutaj znalazły swoje miejsce. Przeważnie są to symetryczne barwniki di- i trisazowe, barwniki perylenowe i antantronowe oraz cyjaninowe i ftalocyjaninowe.

### Podsumowanie

Jak widać, oprócz włókiennictwa, są jeszcze inni użytkownicy barwników, którzy zgłaszają nowe dodatkowe wymagania w zakresie ich cech aplikacyjnych i użytkowych. Wyjaśnia to, dlaczego przemysł barwnikarski produkuje tak szeroki asortyment wyrobów i dlaczego uchodzi za jedną z trudniejszych pod względem technologicznym gałęzi przemysłu.

### Streszczenie

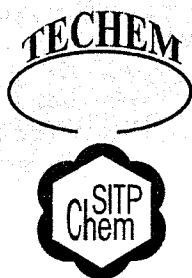
Omówiono zwięźle niektóre współczesne kierunki pozatekstylnych zastosowań wybranych barwników i wykazano, że badania nad barwnikami mają przysz-

łość, a zakres ich pozawłókiennicznych zastosowań będzie się rozszerzał.

### Literatura

1. *Zimnicki J.* i inni: *Przem. Spożywczy* 1997, **51**, 3, 32.
2. *Strzelecka-Sęk B., Zimnicki J.*: *Pollena - TPSK* 1998, **42**, 12, 494.
3. *Gurr E.*: *Synthetic Dyes in Biology, Medicine and Chemistry*. Academic Press, London 1971.
4. *Horobin R. W.*: *Histochemistry, An Explanatory Outline of Histochemistry and Biophysical Staining*. Stuttgart 1988.
5. *Muszyński M., Wyrębska Ł.*: *Barwki, Środki Pomocnicze* 1986, **4**, 75.
6. *Wyrębska Ł.*: *Barwniki, Środki Pomocnicze* 1992, **1**, 1.

Gliwice, dnia 2 kwietnia 2001 r.



## POROZUMIENIE O WSPÓŁPRACY POMIĘDZY STOWARZYSZENIEM INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STAŁYM KOMITETEM KONGRESÓW TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Stały Komitet Kongresów Technologii Chemicznej oraz Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zawierają niniejsze porozumienie o zacieśnieniu i pogłębieniu współpracy pomiędzy obydwoma organizacjami i społecznościami.

Potrzeba zacieśnienia i pogłębienia współpracy wynika m.in. z następujących przesłanek:

- ♦ zachodzących obecnie przeobrażeń strukturalnych i własnościowych w polskim przemyśle chemicznym;
- ♦ koniecznych poszukiwań dróg zapewniających konkurencyjność krajowej produkcji chemicznej na rynkach europejskim i światowym, również w obliczu przyszłego przystąpienia Polski do UE;
- ♦ konieczność propagowania proinnowacyjnych postaw wśród chemików i wiedzy o nowoczesnych kierunkach rozwoju technologii chemicznej;
- ♦ koniecznego utrzymania i rozwoju krajowych ośrodków badawczych z zakresu technologii chemicznej i inżynierii chemicznej;
- ♦ koniecznego utrzymania w kraju inżynierskiego systemu nauczania na politechnicznych studiach chemicznych, stale dostosowywanego do współczesnych potrzeb i rozwoju nauki i przemysłu;
- ♦ zaniku lub szczątkowej roli wcześniej istniejących instytucji i organizacji stwarzających forum kontaktów i koordynacji.

#### Strony postanawiają:

- 1) uczestniczyć na zasadach wzajemności w ważniejszych posiedzeniach ciał kierowniczych obu organizacji;
- 2) wzajemnie informować się o podejmowanych przedsięwzięciach będących w sferze zainteresowań obu organizacji;
- 3) informować swoich członków i środowiska o ważniejszych imprezach i wydawnictwach partnera;
- 4) aktywnie współdziałać przy organizacji przedsięwzięć każdej strony (Kongresy Technologii Chemicznej, zjazdy, konferencje, szkolenia itp.) oraz przeanalizować możliwość organizacji przedsięwzięć wspólnych;
- 5) obie instytucje wspólnie opracują, wydadzą drukiem i rozpropagują w uczelniach i ośrodkach naukowych materiał prognostyczny zawierający próbę określenia pożądanego przez przemysł chemiczny w przyszłości profilu i programu akademickiego kształcenia studentów chemicznych wydziałów politechnicznych;
- 6) podejmować inne działania zmierzające do osiągnięcia celów niniejszego porozumienia.

Przewodniczący  
Stałego Komitetu Kongresów  
Technologii Chemicznej

Prof. dr hab. inż. Marian TANIEWSKI

Prezes  
Zarządu Głównego SITPChem

Mgr inż. Jerzy KROPIWNICKI

# KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

## ANTYKOROZJA 2001 ◆ Systemy ◆ Materiały ◆ Powłoki ◆ (Ustroń – Zawodzie, 21 – 23 marca 2001 r.)

Doroczna, IX już konferencja naukowo-techniczna z cyklu Antykorozja. Systemy – Materiały – Powłoki zgromadziła blisko 160 uczestników – przedstawiciele przemysłu, instytutów naukowo-badawczych i uczelni. Organizatorami konferencji był Zarząd Oddziału SITPChem w Gliwicach i Sekcja Ochrony przed Korozją przy Zarządzie Głównym SITPChem – z jej przewodniczącym mgr. inż. Edwardem Śmieszkiem.

Całość obrad podzielono na cztery sekcje, podczas których wygłoszono 23 referaty.

### Sesja I

**EDWARD ŚMIESZEK** – Z korozją w trzecie Milenium  
**WOJCIECH DĄBROWSKI, WITOLD MILEWSKI** – Certyfikacja a jakość ochrony przed korozją  
**JERZY KARYŚ** – Algorytm obliczeń współpracy grubych powłok ochronnych z podłożem betonowym lub stalowym  
**MAREK PUCZKARSKI** – Rola i skutki umowy gwarancyjnej zabezpieczenia antykorozyjnego powłokami malarskimi  
**ANDRZEJ KUBACKI** – Techniczne i ekonomiczne aspekty doboru systemów malarskich  
**ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI** – Ocena szybkości korozji atmosferycznej cynku w Polsce

### Sesja II

**JANUSZ FLIS** – Monitorowanie korozji jako podstawa do oceny trwałości obiektów  
**WOJCIECH SOKÓLSKI** – Aktualne problemy korozji i ochrony przeciwkorozyjnej w gospodarce morskiej  
**ALEKSANDRA BARANIAK, JOANNA MAJEWSKA** – Metody przygotowania i oceny powierzchni betonu przed aplikacją systemów ochronnych  
**ELŻBIETA BŁACHOWICZ** – Ekologiczne technologie przygotowania powierzchni metali do malowania  
**ANTONINA KOZŁOWSKA, ALFRED ŚLIWA** – Chemiczna obróbka powierzchni metali w przemysłowych zabezpieczeniach antykorozyjnych – aspekty ekologiczne

### Sesja III

**AGNIESZKA KRÓLIKOWSKA** – Wady powłok lakierowych  
**TERESA MOŻARYN, ANNA SOKALSKA** – Zabezpieczenie betonów powłokami malarskimi i z żywic syntetycznych  
**STANISŁAW CEBULSKI, KAZIMIERZ UHACZ** – Farby epoksydowe w praktyce antykorozyjnej  
**MICHAŁ WÓJTOWICZ** – Stosowanie powłok metalowych do zabezpieczeń wyrobów budowlanych  
**MAŁGORZATA ZUBIELEWICZ, KRYSZYNA ZIRNSAK** – Rozprzestrzenianie się korozji podpowłokowej w przypadku uszkodzeń mechanicznych powłok  
**RYSZARD SZOZDA** – Ryzyko zawodowe pracowników narażonych na rozpuszczalniki organiczne – czy jego oznaczanie i dokumentowanie jest kolejną fikcją?

**JACEK ANTONI KLJEŃSKI** – Świat chemii – Chemia świata

### Sesja IV

**JACEK BORDZIŁOWSKI, KAZIMIERZ DAROWICKI, STEFAN KRAKOWIAK, AGNIESZKA KRÓLIKOWSKA** – Możliwości oceny powłok i wykładzin metodą impedancji „in situ”  
**HANNA JÓŹWIAK, EDWARD KON** – Strukturalne i materiałowe aspekty zwiększenia odporności betonu na działanie czynników agresywnych – na tle wprowadzanych norm europejskich  
**SYLWIA WŁODARCZYK, CZESŁAW DYBIEC** – O możliwości wykorzystania prądów wirowych w badaniach korozji naprężeniowej  
**JAN GRUSZCZYŃSKI** – Wybrane problemy wysokotemperaturowej korozji ceramicznych materiałów ogniotrwałych  
**GRZEGORZ TWARDOSZ, ZDZISŁAW KUBLICKI, PIOTR PAWLAK** – Symulacja komputerowa w badaniach procesu korozji elektrochemicznej

Konferencję przygotowali: mgr inż. Elżbieta Jarguz – Kierownik Biura ZO SITPChem Gliwice, mgr inż. Jerzy Kropiwnicki – Prezes ZG SITPChem, mgr inż. Grażyna Król – sekretarz ZO SITPChem Gliwice, prof. dr hab. inż. Józef Szarawara – Wiceprezes ZO SITPChem Gliwice i mgr inż. Edward Śmieszek – Przewodniczący Sekcji Ochrony przed Korozją ZG SITPChem, zapewniając uczestnikom nie tylko wysoki poziom merytoryczny prezentowanych prac, ale także możliwość dyskusji technicznych przy zaaranżowanych prezentacjach i stoiskach posterowych.

Systematyczne spotkania osób zajmujących się problemami korozji są już tradycją, wpisaną w kalendarz imprez, których nie można opuścić. Taki jest efekt wieloletniej, dobrej współpracy Sekcji Ochrony przed Korozją przy Zarządzie Głównym SITPChem i Gliwickiego Oddziału Stowarzyszenia.

Przygotowane na IX Konferencję Antykorozja 2001 materiały, wydane w formie książki (ISBN 83-913226-0-2) przez Zakład Wydawniczy SITPChem CHEMPRESS, można jeszcze nabyć w Oddziale SITPChem w Gliwicach (tel./fax 032 2312726).

Za rok jubileuszowa, X Konferencja Antykorozja 2002, na którą już teraz zapraszają organizatorzy.

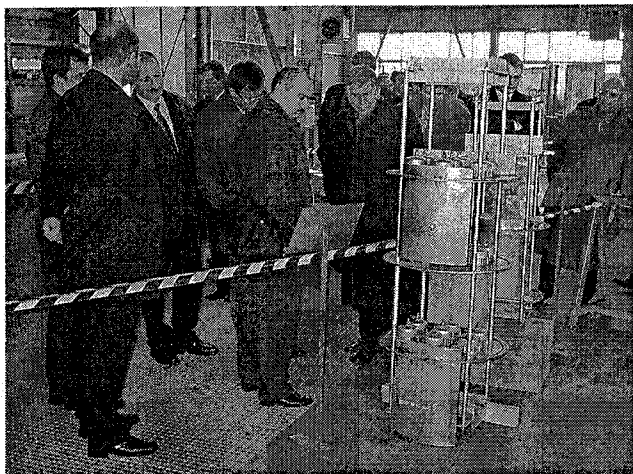


# Dzień Klienta w Sulzer Chemtech Polska Sp. z o.o.

(Baranów, 21 marca 2001 r.)

W hotelu Edison w Baranowie pod Poznaniem odbył się pierwszy Dzień Klienta, na który firma Sulzer Chemtech Polska zaprosiła przedstawicieli polskiego przemysłu chemicznego i rafineryjnego oraz ośrodków naukowych zajmujących się badaniami z zakresu inżynierii chemicznej.

Sulzer Chemtech jest firmą zajmującą się projektowaniem i produkcją urządzeń związanych z wymianą masy, a jej rozwiązania od lat wyznaczają światowe standardy w tej dziedzinie. Firma oferuje swoim klientom elementy wyposażenia wewnętrznego kolumn destylacyjnych i absorpcyjnych, jak wypełnienia strukturalne różnych typów (serie BX, Mallapak, Mellagrid), wypełnienia usypowe (pierścienie *Nuttera*), kolektory i dystrybutory, półki destylacyjne (klasyczne oraz wysokiej wydajności). Obszar zainteresowań Sulzer Chemtech obejmuje również oczyszczanie i rozdział mieszanin za pomocą krystalizacji stopowej i perwaporacji, technologię mieszania i reakcji (mieszacze statyczne, reaktory do polimeryzacji, Katapak-S do destylacji reakcyjnej) oraz kilka kompletnych technologii, jak etanoloaminy, buten-1, etery glikoli, octany czy bisfenol A.



Celem marcowego spotkania było zapoznanie zaproszonych gości z najnowszymi rozwiązaniami i propozycjami oraz zaprezentowanie wybudowanego w 1994 roku w Przeźmierowie pod Poznaniem zakładu (jednego z ośmiu na świecie), który jest obecnie największym centrum produkcyjnym elementów wyposażenia kolumn w regionie Europy, Bliskiego Wschodu i Afryki.

Na spotkanie przybyli przedstawiciele PKN ORLEN, Rafinerii GLIMAR, Zakładów Azotowych w Tarnowie Mościcach, ANWIL, JANIKOSODA, ELANA, Kombinatu Koksochemicznego ZABRZE, Solvent Dwory, ZACHEM, Zakładów Chemicznych ROKITA, Zakładów Chemicznych POLICE, Zakładów Azotowych Puławy, Przedsiębiorstwa Przemysłu Fermentacyjnego „AKWAWIT”, BIPROZAT, CHEMECO, ICSO „Blachownia”, Prosynchem oraz Politechniki Poznańskiej, Wrocławskiej, Gdańskiej i Łódzkiej.

Seminarium otworzył Prezes Zarządu Sulzer Chemtech Polska *Andrzej Łyko*, który przedstawił gościom strukturę i organizację, zatrudnienie, zakres i możliwości produkcyjne, oferowane produkty oraz rozwój firmy, w trakcie którego znaczącymi wydarzeniami było otrzymanie certyfikatów ISO 9001 i 14001.

Następnie dr *Armin Ruetti* oraz *Andreas Marti* z centrali w Szwajcarii zaprezentowali referat pt. „Mellapak Plus – nowa generacja wypełnień strukturalnych”, w którym przedstawili najnowszy typ udoskonalonego wypełnienia oraz możliwości jego zastosowań i korzyści z tego płynących.

W kolejnej prezentacji *Andy Turner*, po krótkim omówieniu całego szeregu typów półek konwencjonalnych projektowanych i dostarczanych przez Sulzer Chemtech, przedstawił oferowane w ścisłej współpracy z firmą Shell specjalne typy półek wysokiej wydajności. Podpisane pomiędzy oboma firmami porozumienie pozwala na udostępnienie szerokiemu gronu klientów Sulzera wielu technologii będących dotychczas ścisłą własnością koncernu Shell.

Po wspólnym obiedzie autokar przewiózł gości do oddalonego o 2 kilometry zakładu produkcyjnego, gdzie można było prześledzić proces produkcji półek destylacyjnych i wypełnień strukturalnych oraz obejrzeć przeprowadzane właśnie testy obciążeniowe dwóch dystrybutorów cieczy. Stanowisko do prób jest najnowocześniejszym obiektem tego typu, pozwalającym testować dystrybutory o średnicach do 11 m.

Na zakończenie spotkania, goście wysłuchali jeszcze jednej prezentacji, w której *Manfred Stepanski* skrótkowo przedstawił obszary aktywności grupy zajmującej się systemami procesowymi, a więc technologią rozdziału i reakcji (między innymi Katapak S do destylacji reaktywnej), procesami produkcji i przetwórstwa polimerów, krystalizacją oraz perwaporacją. W przerwach pomiędzy poszczególnymi prezentacjami w kuluarach był prezentowany program komputerowy SULPAK, służący do wstępnego doboru wypełnień strukturalnych, którego kopię mógł otrzymać każdy zainteresowany (program jest dostępny także na stronie internetowej [www.sulzerchemtech.com](http://www.sulzerchemtech.com)).

Spora dawka użytecznych dla inżynierów i projektantów informacji o produktach i usługach firmy oraz okazja do formalnych i nieformalnych spotkań i dyskusji na temat aktualnych i przyszłych projektów, sprawiły, iż Pierwszy Dzień Klienta, w opinii jego uczestników należy zaliczyć do udanych.

Firma Sulzer Chemtech Polska ma nadzieję, że coroczne spotkanie na stałe zagości w kalendarzu imprez, stając się tym samym forum dyskusji oraz wymiany informacji i doświadczeń, a także pozwoli na dostęp polskich klientów do najnowocześniejszych technologii i procesów wymiany masy.

# ZPÓŁKI PRSIEGARSKIEJ

**Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto: CATALYTIC AIR POLLUTION CONTROL COMMERCIAL TECHNOLOGY. John Wiley & Sons, Inc., New York 1998, 206 stron.**

**ISBN-0-471-28614-1**

Recenzowana monografia zasługuje na szczególne polecenie, gdyż opisuje zagadnienia dotyczące ochrony środowiska przed zanieczyszczeniami emitowanymi przez urządzenia spalające paliwa ciekłe. Wydalane spaliny zawierające składniki trujące muszą być zamienione na bezpieczne, nietrujące związki. Jedną z efektywnych metod usuwania tych zanieczyszczeń jest zastosowanie katalizatorów.

Monografia opisuje współczesne katalityczne techniki ważne z praktycznego punktu widzenia.

**Część I** zawiera wprowadzenie do katalizy, preparatyki katalizatorów, ich charakterystyki oraz dezaktywacji. Szczególnie przydatna jest dla tych, którzy nie mają głębszej znajomości podstaw katalizy. Jednakże należy podkreślić, że w tej części książki przedstawiono szereg zagadnień, których nie można znaleźć w podstawowych podręcznikach akademickich.

W **części II** omawiane jest zastosowanie systemów katalitycznych w kontroli emisji ze źródeł stacjonarnych i mobilnych; budowa i działanie konwentorów katalitycznych, katalizatorów utleniających stosowanych w silnikach dieslowskich oraz rozkład ozonu w samolotowych silnikach odrzutowych.

**Część III** opisuje katalizatory stosowane w celu obniżenia emisji ze źródeł stacjonarnych, a w tym w usuwaniu lotnych związków organicznych, redukcji tlenków azotu i utlenianiu tlenku węgla i węglowodorów.

Końcowa **część IV** dyskutuje przyszłościowe katalityczne technologie mogące odegrać ważną rolę w kontroli usuwania zanieczyszczeń na drodze katalitycznej.

Książka napisana jest jasno i zwięźle.

Autorzy monografii Dr Heck i Dr Farrauto mają ponad 20-letnie doświadczenie we wdrożeniach katalizatorów przemysłowych stosowanych w ochronie środowiska i procesach petrochemicznych. Obaj są bardzo aktywnymi naukowcami zatrudnionymi w wiodącym przemysłowym ośrodku należącym do korporacji Engelhard – opracowującym i wdrażającym zaawansowane technologie katalityczne. Każdy z autorów opublikował wiele prac w recenzowanych czasopiśmie naukowych oraz jest autorem licznych patentów, często prezentującym wyniki swoich badań na międzynarodowych konferencjach.

Recenzowaną monografię można polecić zarówno naukowcom jak i inżynierom zainteresowanym usuwaniem zanieczyszczeń z silników i generatorów energetycznych. Z książki mogą również korzystać magistrowie i doktoranci wykonujący prace w tej i pokrewnych tematykach.

prof. dr hab. Zenon Sorbak

**Adolf Kisz: ELEKTROCHEMIA I. JONIKA. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 2000.**

Książka została wydana przez Wydawnictwa Naukowo-Techniczne jako kolejny tom z serii podręczników pod wspólnym tytułem „Wykłady z chemii fizycznej”. Jej treść obejmuje przede wszystkim zagadnienia dotyczące właściwości roztworów elektrolitów, czyli tytułowej joniki: termodynamikę, teorie roztworów elektrolitów, procesy transportu oraz metody pomiarowe.

Po krótkim wstępie drugi rozdział to dość szczegółowy opis wodnych roztworów elektrolitów: ich właściwości koligatywnych, charakterystyki termodynamicznej, wyznaczania aktywności oraz równowag jonowych. Rozdział trzeci poświęcono teoriom roztworów elektrolitów. Omówiono teorię dysocjacji Arrheniusa oraz szczegółowo teorie mocnych elektrolitów Debye'a-Hückla i Stokesa-Robinsona, a nieco bardziej skrótowo teorię asocjacyjną Bjerruma i Fuossa. Czwarty rozdział dotyczy charakterystyki roztworów z punktu widzenia ich przewodnictwa elektrolitycznego oraz procesów transportu: dyfuzji i migracji w roztworach elektrolitów.

Piąty rozdział poświęcono pojęciu potencjału elektrodowego i SEM ogniw, tradycyjnie zaliczanych już do elektrodyki. Włączenie tej tematyki do tego tomu pozwoliło opisać zastosowanie pomiarów potencjałów i SEM do wyznaczania liczb przenoszenia, współczynników aktywności oraz charakterystyk termodynamicznych jonów. Pokrewnie tematycznie rozdział szósty poświęcono pomiarom pH i zastosowaniu pomiarów przewodnictwa i potencjału do celów analitycznych, w tym z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych. Znalazł się tu również podrozdział opisujący biochemiczne aspekty joniki, głównie zagadnienia transportu w membranach biologicznych.

Rozdział siódmy omawia jonikę w roztworach niewodnych. Przedstawiono tu zarys teorii rozpuszczalników niewodnych i mieszanych oraz roztworów elektrolitów w tych rozpuszczalnikach, jak również soli stopionych.

Ostatni rozdział poświęcono elektrochemicznemu źródłom energii. Jest on dość krótki i wyraźnie odbiega treścią od pozostałych. O ile poprzednie rozdziały mają charakter teoretyczny, dotyczą metod pomiarowych lub obliczeniowych, o tyle ten poświęcono praktycznym przykładom ogniw i akumulatorów, ich konstrukcji i cechom użytkowym. Ten ostatni rozdział trochę nie pasuje do całości, gdyż rozpoczyna omawianie aspektów technologicznych elektrochemii, a przy swej małej objętości może tylko bardzo powierzchownie potraktować ten temat.

Wszystkim omawianym w podręczniku zagadnieniom towarzyszą liczne przykłady obliczeniowe, które ułatwiają zrozumienie teorii i pokazują, jak można in-

terpretować wyprowadzone wzory. Przykłady są zwykle ilustrowane starannie opracowanymi wykresami.

\*\*\*

Niestety, w prawie każdym opracowaniu znaleźć można błędy i usterki, które nie zostały usunięte w trakcie korekty. Te, które udało mi się zauważyć przytaczam – w celu poprawienia przy okazji kolejnego wydania książki.

- ♦ s. 81 wzór (3.3.31): „B” poprawić na „b”.
- ♦ s. 84 w. 2: ma być: „współczynników aktywności”.
- ♦ s. 96 w. 5 od dołu: niefortunne sformułowanie o przewodnikach metalicznych, które potem jest domyślnie rozszerzone na przewodniki jonowe.
- ♦ s. 97 wzór (4.2.7): należy określić wymiar  $\Lambda$ , gdyż przed równaniem (4.2.6) określono go niejednoznacznie.
- ♦ s. 105 wzór (4.2.19) w mianowniku ma być:  $z_+ + |z_-|$ .
- ♦ s. 107 przed równaniem (4.2.24) należy przywołać równania (4.2.22) i (4.2.23).
- ♦ s. 110 – 111 w kilku miejscach ma być: bromku etyloamoniowego (jedno m).
- ♦ s. 125 lewa strona równania (4.3.37) ma być:  $(v_+ \lambda_+^0 + v_- \lambda_-^0) \eta = \dots$  i konsekwentnie należy wprowadzić współczynniki  $v_+$  i  $v_-$  do prawych stron równań (4.3.37) i (4.3.38), zgodnie z równaniem (4.2.12).
- ♦ s. 130 w równaniu (4.4.20) „dx” ma być po prawej stronie, a nie po lewej, w równaniu (4.4.22) po lewej stronie w mianowniku ma być  $\partial t$ .
- ♦ s. 131 Przykład 4.4.1. W równaniu drugiego prawa Ficka po lewej stronie w mianowniku ma być  $\partial t$ .
- ♦ s. 150 komentarz po równaniu (5.3.8): Standardowa SEM dotyczy ogniwa, w którym aktywności reagentów są jednostkowe, natomiast temperatura nie jest określona ( $E^0$  jest funkcją temperatury).
- ♦ s. 179 równania nienumerowane powinny mieć postać:

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{p_{O_2} a_{H^+}^4} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Nachylenie obu prostych jest ujemne, co widać na rys. 5.4.2. Z postaci równań podanej w książce i z komentarza do nich wynikałoby nachylenie dodatnie.

- ♦ s. 181–3 Przykład 5.5.1. W równaniu na  $\Delta G$  czwarty wyraz ma mieć znak „+”, konsekwentnie we wzorze na  $\Delta H$  trzeci wyraz jest równy  $-2,551 \cdot 10^{-4} T^3$ . W temperaturze 298 K wartości  $\Delta G = -21,4$  kJ,  $\Delta H = -39,7$  kJ. (Większa dokładność nie jest uzasadniona). Ogólna uwaga do tego przykładu: dokładność danych wyjściowych nie uzasadnia stosowania równania 3-go stopnia do ich opisu. Wystarczy równanie 2-go stopnia. Wzory będą prostsze, a dokładność obliczeń taka sama, np. wartości funkcji termodynamicznych w temperaturze 298 K wyniosą  $\Delta G = -21,4$  kJ,  $\Delta H = -39,7$  kJ,  $\Delta S = -61,4$  JK<sup>-1</sup>.
- ♦ s. 188 w drugim wzorze drugi wyraz ma być:  $-552,29T$ .
- ♦ s. 229 w. 12 od dołu: przenikalność elektryczna

90% metanolu – w tekście podano wartość 29,03, na rys. 7.2.2 wartość ta wynosi ok. 39.

- ♦ s. 245 rozdział 8.1. Wprowadzona tu definicja „baterii” jako pojęcia uogólniającego ogniwo i akumulator jest nietypowa. Na ogół „baterią” nazywa się kilka połączonych elektrycznie ogniw lub akumulatorów.
- ♦ s. 252 w drugim równaniu brak indeksu w  $O_2$ .
- ♦ s. 252 w. 3 od dołu: Zdanie jest niejasne:  $\beta$  alumina to określenie angielskojęzyczne, oznaczające  $\beta$ -tlenek glinu, czyli odmianę tlenku glinu, zawierającą domieszkę tlenku alkalicznego, lecz na pewno nieodpowiadającą podanej stechiometrii glinianu litu, poza tym w pierwszej części zdania wymieniono ogólnie węglany alkaliczne, a nie tylko węglan litu.
- ♦ Właściwa pisownia nazwisk: s. 19, 22 i 24: van't Hoff, s. 224 – 5: Gutmann, s. 248: Bjerrum.

\*\*\*

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów i absolwentów wydziałów chemicznych oraz dla nauczycieli pracujących z wybitnie uzdolnioną młodzieżą. Pomimo zauważonych usterek można go polecić wszystkim, których interesują teoretyczne aspekty elektrochemii. Znajdą tu przystępne wyjaśnienie problemów uważanych często za trudne i zawile obliczeniowo.

dr inż. Maciej Gonet

## V Konferencja

### Technologie Bezodpadowe I Zagospodarowanie Odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie

(Łukęcin, 22 – 25 maja 2001 r.)

#### Komitet Organizacyjny:

Przewodniczący

– prof. Kazimierz Katucki

Sekretarz Naukowy

– dr hab. Ryszard J. Kaleńczuk

Sekretarz Organizacyjny

– dr hab. Barbara Grzmil

#### Informacje:

Biuro V Konferencji

Instytut Technologii Chemicznej

Nieorganicznej Inżynierii Środowiska.

Politechnika Szczecińska

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

tel. (091)449-47-30, 434-08-43

fax. (091)433-03-52

e-mail: rk@mailbox.tuniv.szczecin.pl

## LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

### Nowy spektrometr

Niemiecki producent aparatury, Quantachrome GmbH, wprowadził nowy wielofunkcyjny spektrometr dla stężonych dyspersji i emulsji. Akustyczny i elektroakustyczny spektrometr DT-1200 pozwala na pomiar wielkości cząstek i potencjału zeta. Wielkość cząstek mierzy się na podstawie transmisji fal dźwiękowych przez próbkę. Osłabienie tych impulsów zależy od wielkości cząstki, którą można obliczyć na podstawie zmierzonego widma. Wielkość cząstek w zakresie 0,005 – 100  $\mu\text{m}$  można zmierzyć w ciągu 10 minut bez konieczności kalibracji, co jest dodatkową zaletą aparatu.

Potencjał zeta określa równowagę między siłami przyciągania i elektrycznymi siłami odpychania na granicy faz: ciecz/ciało stałe. Daje to ważną informację o tendencji medium do osadzania się lub koagulacji. Mierzy się go za pomocą ultradźwięku, który indukuje ruch cząstki względem cieczy oraz mierzalnego pola elektrycznego.

Nowy aparat może znaleźć zastosowanie w przemyśle cementowym i ceramicznym, a także farb i lakierów. (DR)  
*Industr. Minerals 2000, nr 395, 87*

### Oznaczanie fluoru w wodach naturalnych

Kontakt: A. C. Lopes da Conceição  
fax: +351-1-8464455, Portugalia

Oznaczenie polega na gradientowym miareczkowaniu przepływowym w naczyniu mieszczącym komorę gradientową i standardową elektrodę fluorkową. Względne odchylenie standardowe wynosi ok. 3%, a średnie wyniki oznaczeń po dodaniu wzorca fluorkowego do naturalnych próbek mieszczą się w zakresie 100 – 102%. (MG)

*Talanta 2000, 50, nr 6, 1245*

### Równoczesne oznaczanie katechoamin

Kontakt: J. Ouyang  
fax: +86-10-62200567, Chiny

Opracowano metodę równoczesnego oznaczania katechoamin przy użyciu chromatografii jonowej z bezpośrednią detekcją przewodności, opartą na jonizacji katechoamin w środowisku kwaśnym z pominięciem tłumienia chemicznego. Nadaje się ona do kontroli jakościowej leków.

Odzysk katechoamin wynosi powyżej 97%, a względne odchylenie standardowe poniżej 2,1%. W jednej analizie chromatograficznej czas oznaczania norepinefryny, epinofryny i dopaminy nie przekracza 10 min. (MG)

*Talanta 2000, 50, nr 6, 1197*

### Potencjometryczne oznaczenie nadtlenu wodoru

Kontakt: Xingwang Zheng  
Tel: +86-29-523570, Chiny

Przedstawiono nowatorski czujnik potencjometryczny dla  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wykonany z elektrody węglowej w postaci pasty domieszkiwanej  $\text{MnO}_2$ . Granica wykrywalności  $\text{H}_2\text{O}_2$  wynosi  $1,2 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Omówiono wpływ komponentów elektrody i innych czynników na odzew czujnika i mechanizm odzewu. (MG)

*Talanta 2000, 50, nr 6, 1157*

### Oznaczanie bisfenolu A (BPA) w obecności fenolu metodą fluorescencji różniczkowej

Kontakt: I. L. Vilchez  
Tel: +34-958-243-326, Hiszpania

Oznaczanie polega na mikroekstrakcji próbek wody nasyconych chlorem sodu, eterem dietylu i bezpośrednioj analizie fluorometrycznej ekstraktów. Widma wzbudzenia obu związków w eterze dietylu rejestrowano w zakresie od 200 do 290 nm przy długości fali emisyjnej 306 nm. Widma pierwszej pochodnej obliczono mierząc sygnał analityczny dla BPA przy 239 nm. Metodę stosowano w zakresie stężeń BPA od 0,5 do 10,0  $\mu\text{g/l}$  i wykorzystano ją z powodzeniem do oznaczania BPA w mieszaninach syntetycznych i próbkach wody z różnych źródeł, zadawanych różnymi ilościami tych chemikaliów. (MG)

*Talanta 2000, 50, nr 6, 1141*

### Oznaczanie homocysteiny całkowitej i związanej proteinowo w płazmie ludzkiej krwi

Kontakt: E. Bald  
fax: +48-42-6355835, Polska

Homocysteinę zadaje się jodkiem 2-chloro-1-metylopirydyny jako tioloselektywnym znacznym UV odczynnikiem i oddziela od innych tiolowych pochodnych plazmy przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją przy 312 nm. S-pirydynowa pochodna homo-

cysteinę wymywana jest w ciągu 6,5 min. Aby oznaczyć homocysteinę całkowitą i związaną proteinowo konieczne jest rozerwanie wiązań disiarczkowych przy użyciu tri-n-butylofosfiny w celu utworzenia wolnej grupy sulfhydrylowej. Metoda ma niską czułość pikomolową i daje powtarzalne wyniki. Metodę stosuje się u ludzi zdrowych. (MG)

*Talanta 2000, 50, nr 6, 1233*

### Urządzenie do mikropróbkiowania

Do wykrywania bardzo małych ilości substancji chemicznej metodą spektroskopii masowej lub chromatografii gazowej trzeba zwykle posługiwać się urządzeniem do wstępnego zateżenia. W Sandia National Laboratory (Albuquerque, New Mexico) zminiaturyzowano to ważne urządzenie, otwierając drogę do ultraczułych, ręcznych urządzeń terenowych. Mały, tani i zużywający niewielką ilość energii zagęszczacz jest interesujący zarówno dla celów przemysłowych, jak i wojskowych.

Do niedawna zagęszczacze składały się z rurek wypełnionych adsorbentem, który wchłaniał próbkę gazu, przesyłaną pompą. Naładowaną rurkę przenoszono do laboratorium i umieszczano w termicznym desorberze; ogrzewanie rurki do temp. 200°C powodowało desorpcję gazu do analizy.

Urządzenie miniaturowe działa na tej samej zasadzie, ale jego powierzchnia czynna ma rozmiary tylko 2 x 2 mm. Wykonuje się ją metodą mikrofabrykacji otrzymując do 200 jednostek na pojedynczej płytce krzemowej o średnicy 10 cm. Ma ona podstawę krzemową z warstewką azotku krzemu o grubości 0,5  $\mu\text{m}$ . Częściowe wytrawienie Si daje szablon  $\text{SiN}_3$ , utrzymujący grzejnik platynowy powleczony adsorbentem zol-żel, który można tak modyfikować, aby zbierać określone molekuly. Mała pompka przeciąga próbkę nad adsorbentem. Przepuszczanie prądu przez Pt powoduje ogrzanie mikropłytki do temp. 200°C, co doprowadza do uwolnienia substancji chemicznej i jej zanalizowanie mikrodetektorem. Osiągnięcie temp. 200°C trwa zaledwie 6 ms i wymaga 100 mW energii, a więc 1000 razy szybciej aniżeli w metodzie konwencjonalnej. (MG)

*Chem. Eng. 2000, 107, nr 11, 21*

## NOWINY TECHNOLOGICZNE

### Tworzywa sztuczne

#### Reklama Makrolonu na liniach kolejowych Deutsche Bahn AG

Do akcji reklamowej swego poliwęglanowego tworzywa sztucznego Makrolon firma Bayer wykorzystuje cztery lokomotywy IC w regularnym ruchu posażerskim. Reklama z hasłem „High-Tech Kunststoff für CDs – Makrolon” podaje adres internetowy [www.makrolon.com](http://www.makrolon.com), pod którym można uzyskać informacje o zastosowaniach i właściwościach tego tworzywa, zapoznać się z historią jego odkrycia i rozwoju, a także obejrzeć film o pierwszych minutach „lokomotywy makrolonowej” na szynach.

CDs są tak rozpowszechnione i znane, jak prawie żaden inny produkt wysokiej technologii. Niedawno wyprodukowano 20-miliardowy egzemplarz z Makrolonu. Przed 16 laty zaczęto je stosować do zapisu muzyki z nieosiągalną dotychczas wiernością. Od dawna służą one jako CD-ROM czy CD-R również do przechowywania danych i informacji, a spokrewnione z CD tzw. Digital Versatile Disc (DVD) – nawet do nagrywania całych filmów fabularnych.

Poza tym Makrolon, wynaleziony 47 lat temu przez firmę Bayer jest niemal powszechnie stosowany w elektronice, komunikacji, gospodarstwie domowym, bhp, technice medycznej, technice oświetleniowej, optyce i budownictwie. Można tu wymienić przykładowo: poręczne obudowy, szyby rozpraszające do reflektorów samochodowych, przeszklenia do ogródków zimowych i cieplarni, szkła do okularów, pojemniki na mleko i wodę, oprawy oświetleniowe, hełmy ochronne, skrzynki radiowe i wiele innych. Znaczenie Makrolonu dla Bayera określają następujące liczby: jest to produkt o największych w zakresie polimerów obrotach wynoszących ok. 1 miliarda EUR (1999). Jego światowa zdolność produkcyjna ma wzrosnąć z obecnych 520 tys. t/r do 800 tys. ton w 2005 r.

Cztery lokomotywy, każda o długości 19 i wysokości 4 m, ustrojone w reklamę Makrolonu, uzupełniają prawdziwą „Flotę Bayera” – od początku czerwca ub. roku jeździ po całych Niemczech 11 „sióstr” z krzyżem Bayera i 7 z wzorem „Aspirin-Plus-C”. Bayer jest pierwszym partnerem Kolei Niemieckich w tego rodzaju reklamie i prezentuje się jako innowacyjne przedsiębiorstwo także w zakresie marketingu.

Motyw Makrolonu naniesiono pod koniec lipca ub. roku na pierwsze cztery lokomotywy serii 101 podczas ich postoju i konserwacji na dworcu Hamburg-Eidelstedt. W przyszłości lokomotywy IC będzie można oglądać w makrolonowej wersji także w domu, ponieważ producenci kolejek modelowych zamierzają wypuścić na rynek wersję miniaturową. (MG)

Bayer inf. nr 2000-0597

#### Nowa folia odporna na zarysowanie

Jest nią wytłaczana folia Marnot® XL otrzymywana przez lakierowanie poliwęglanowej folii Bayera Mikrofol®. Nowa folia ma typowe cechy Makrolonu®, takie jak dobra przezroczystość, udarność i odporność na odkształcenie cieplne. Dzięki dużej przepuszczalności światła, na odwrotnej stronie folii można wykonywać błyszczące i kontrastowe nadruki przy użyciu zwykłych farb do sitodruku na bazie akrylanów i PVC lub zdyspergowanych w wodzie. Również dekoracja przedniej strony folii nie stanowi problemu, zwłaszcza przy użyciu farby drukarskiej UV.

Nowa folia jest odporna na działanie wielu substancji, m. in. rozpuszczalników (np. aceton, izopropanol), a także artykułów spożywczych jak np. keczup, sok cytrynowy, musztarda czy kawa oraz różnych markowych środków czyszczących.

Nową serię produktów Bayer zamierza oferować producentom zadrukowywanych i prześwietlanych ekranów oraz wyświetlaczy. Przed nową folią otwierają się szerokie możliwości zastosowań: od sprzętu gospodarstwa domowego, biurowego i medycznego do elektroniki rozrywkowej, wyposażenia wnętrza samochodów, a także ekranów przemysłowych. Są nią zainteresowani również producenci szyb okiennych, elementów dekoracyjnych i ekranów dla telekomunikacji, a także wytwórcy płaskich przełączników membranowych.

Oferta Marnotu XL ogranicza się wyłącznie do Europy. Oferowana folia ma powierzchnię gładką lub o różnym stopniu zmatowienia; jej spód jest zawsze błyszczący. W sprzedaży jest folia o standardowej grubości: 175, 250, 375, 500 i 750  $\mu\text{m}$  – w rolkach o szerokości 1220 mm lub w arkuszach. (MG)

Bayer inf. (2000-0634)

#### Krzemionka i silany w oponach zimowych

Degussa-Hüls AG jest producentem i głównym dostawcą środków wzmacniających dla przemysłu oponiarskiego. Należą do nich sadze przemysłowe, różnego rodzaju krzemionki, jak np. łatwo dyspergowalna krzemionka o nazwie Ultrasil 7000 GD oraz organosilany, jak np. znany w całym świecie Si 69.

Nowoczesne opony zimowe wykonane technologią Silica/Silan wykazują nie tylko doskonałą przyczepność na śniegu, błocie i lodzie, ale także mały opór toczenia, cichobieżność toczących się opon oraz dobrą sprawność. Ta ostatnia uwidacznia się szczególnie podczas hamowania na ośnieżonej drodze. W porównaniu do opon letnich, droga hamowania na oponach zimowych skracza się o około 30%.

Dotychczas, najwyższa prędkość przy oponach zimowych była ograniczana, zależnie od ich średnicy i konstrukcji, do 160, 190 lub 210 km/h. Obecnie można już zakładać opony zimowe, tzw. opony V, dla których dopuszcza się prędkości do 240 km/h. Tym samym wady związane z przestawianiem się z opon let-

nich na zimowe zostały zminimalizowane. Według motta: „Nie ma złej pogody, jest tylko złe ubranie”, kierowcy aut dla zapewnienia sobie jak największego bezpieczeństwa jazdy na drogach w warunkach zimowych, powinni przestawić się na nowoczesne opony produkowane według technologii „Silica/Silan”. (MG) *Degussa-Hüls inf. nr 02/01*

## Produkty nieorganiczne

### Nowe membrany ceramiczne do oddzielania wody od rozpuszczalników organicznych

Membrany polimerowe dzięki swym walorom ekonomicznym, technologicznym i ekologicznym są już od 30 lat coraz częściej stosowane w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, spożywczym i rafineryjnym, a także w medycynie i biotechnologii. Natomiast rozwój membran nieorganicznych nastąpił dopiero w ostatnim dziesięcioleciu. Ich zaletą w porównaniu do membran polimerowych jest większa odporność chemiczna i termiczna, zaś wadą – znacznie wyższe koszty wytwarzania.

Porowate membrany ceramiczne o średnicy porów ~ 1 nm (nanofiltracja) są już wytwarzane w skali przemysłowej. Do rozdzielania molekularnego potrzebne są jednak membrany o jeszcze mniejszych porach. Dotychczas wytwarzano je tylko na etapie prac badawczych przez nakładanie na warstwy nośne o porach  $\geq 1$  nm możliwie jak najcieńszych warstewek funkcjonalnych, różnymi metodami, np. metodą zol-żel lub CVD/CVI, przez wykryszalizowanie zeolitów lub chemiczną modyfikację powierzchni membrany wyjściowej.

W berlińskim Instytucie Chemii Stosowanej otrzymano nowe, hydrofilowe membrany ceramiczne z  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  modyfikowanego tlenkiem krzemu ( $\text{SiO}_x$ ). Mają one wysoki współczynnik rozdzielczości i są przeznaczone do rozdzielania mieszanin woda/rozpuszczalnik organiczny. Powstają w wyniku osadzania sieci  $\text{SiO}_x$  w powierzchniowej warstwie  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  handlowej asymetrycznej membrany UF, na drodze hydrolizy *in situ* tetraetyloortokrzanu (TEOS), prowadzonej w autoklawie w temp. 250°C. Są one odporne na działanie rozpuszczalników do temp. 150°C. Mechanizm wytrącania krzemionki polega prawdopodobnie na wzajemnej kondensacji częściowo zhydrolizowanych molekuł TEOS, a także z reaktywnymi grupami Al-OH na powierzchni porów, z wytworzeniem  $\text{SiO}_x$ . Powierzchnia porów ceramiki nośnej z wbudowaną subtelnie rozgałęzioną siecią krzemionkową nabiera właściwości hydrofilowych dzięki grupom Si-OH należącym do  $\text{SiO}_x$ . Stwierdzono, że sieć  $\text{SiO}_x$  jest częściowo chemicznie związana z powierzchnią  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (obecność wiązań Si-O-Al).

Opisana modyfikacja powierzchni, powodująca funkcjonalizację warstw  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jest tania i łatwa do wykonania na większych membranach płaskich lub rurkowych.

Badania perwaporacji i permeacji par prowadzono na mieszaninach wody z rozpuszczalnikami organicznymi (acetonitryl, tetrahydrofuran, 2-izopropanol, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid, fenol). Stwierdzono, że nowe membrany nadają się dla przemysłowych procesów rozdzielania, zwłaszcza do usuwania wody.

Nowe membrany zapewniają dużą wydajność rozdzielania, lepszą niż membrany polimerowe, a poza tym można je stosować w wyższych temperaturach. Pozwalają one na perwaporacyjne oddzielanie wody od rozpuszczalników, na które membrany polimerowe nie są odporne. Zaletą membran ceramicznych jest również możliwość ich sterylizacji i brak narostów. Do celów przemysłowych należy je zestawiać w odpowiednie moduły. (DR)

*Chem. Ing. Tech. 2000, 72, nr 10, 1167-73*

### Nowa technologia wytwarzania trójpolifosforanu sodu

Inżynierska firma Kvaerner Process Technology Ltd i belgijska EcoPhos SA uzgodniły wspólną globalną promocję technologii Ecophos TK VS2 otrzymywania tripolifosforanu sodu (STPP) – najszerzej stosowanego składnika detergentów.

Powszechnie stosowane procesy wytwarzania STPP polegają na oczyszczaniu ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej i następnej reakcji oczyszczonego kwasu z węglanem sodu lub sodą kaustyczną, co daje roztwór ortofosforanów, konwertowany dalej do STPP.

W procesie TK VS2 firmy EcoPhos pofiltracyjny kwas fosforowy (EKF) po wstępnym traktowaniu poddawany jest reakcji ze specjalnym reagentem z wytworzeniem osadu jako półproduktu. Jest nim kompleks, konwertowany w reakcji wymiany do STPP, oczyszcza się od śladowych ilości substancji organicznych i odbarwia.

Od połowy lat 90. EcoPhos posiada wyłączne prawa licencyjne na tę technologię i od kilku lat szuka przemysłowego partnera, aby ją wspólnie udoskonalić w skali pilotowej lub przemysłowej.

W porównaniu do standardowych metod wytwarzania STPP, proces EcoPhos daje 25 – 30% oszczędności w nakładach inwestycyjnych i 15% w kosztach rucho-  
(DR)

*Industr. Minerals 2000, 72, nr 398, 11*

## Produkty organiczne

### Komercjalizacja jednostopniowej metody wytwarzania akryloamidu

Firma Sasol Ltd. (Johannesburg, Południowa Afryka) wspólnie z Catalytic Distillation Technologies (CDTech, Houston) opracowała jednostopniowy proces wytwarzania akryloamidu z akrylonitrylu. Instalacja o zdolności produkcyjnej 5000 t/r znajduje się w stadium projektowania, a termin jej uruchomienia przewidziano na rok 2002. CDTech oferuje proces za licencją.

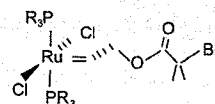
Chemizm procesu jest konwencjonalny i polega na hydrolizie akrylonitrylu w obecności katalizatora z tlenku miedzi. Reakcja, prowadzona przez katalityczną destylację, daje roztwór wodny o stężeniu 35 – 50% akryloamidu (ACAM), bez produktów ubocznych. Natomiast w standardowej metodzie, prowadzonej w złożu nieruchomym w reaktorze trzystopniowym, otrzymuje się roztwór o stężeniu ~ 20% ACAM i 4% nieprzereagowanego akrylonitrylu; przed sprzedażą roztwór ten musi być osuszony i zateżony do 50% ACAM. Powstaje w niej również niepożądany akryloamid i kwas akrylowy.

W metodzie CDTech akrylonitryl i wodę demineralizowaną podaje się na górę kolumny, skąd spływają one do strefy reakcyjnej, usytuowanej w środku kolumny i zawierającej wypełnienie firmowe z katalizatorem. Do części dolnej kolumny pompuje się kwas siarkowy, którego zadaniem jest regulacja pH i hamowanie polimeryzacji w rebojlerze. Krótki czas pobytu zapobiega powstawaniu produktów ubocznych. Utworzony cięższy ACAM opada natychmiast na dno kolumny, skąd jest usuwany, a nieprzereagowany materiał cyrkuluje w górnej strefie, dopóki nie zostanie skonwertowany. Nakłady inwestycyjne na instalację CDTech stanowią około połowę nakładów potrzebnych dla instalacji ze złożem nieruchomym, a koszty ruchowe są mniejsze o ~ 25%. (DR)

Chem. Eng. 2001, 108, nr 1, 15

### Kompleks rutenowy jako katalizator typu „trzy w jednym”

Profesor Robert H. Grubbs z Caltech oraz jego współpracownicy: Ch. W. Bielawski i J. Louie otrzymali kompleks rutenowy:



(R = cykloheksyl), który pośredniczy w trzech odrębnych pod względem mechanizmu reakcjach i umożliwia szybką syntezę ściśle określonych kopolimerów blokowych [J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12872]. Kompleks ten powstał w wyniku sprzęgania pochodnej dichlororku rutenu (która inicjuje metatetyczną polimeryzację różnych cyklicznych olefin z otwarciem ich pierścienia) i allilo-2-bromo-2-metylopropionianu, który w połączeniu z dichlorkami rutenu inicjuje polimeryzację rodnikową metakrylanu metylu z przeniesieniem atomu.

Po uzyskaniu potwierdzenia, że bifunkcyjny kompleks pośredniczy niezależnie w obu rodzajach polimeryzacji, zespół badaczy wykorzystał go do jednoreaktorowej kopolimeryzacji metakrylanu metylu i cyklooktadienu. Doświadczalnie wykazano, że wytworzone kopolimery mają strukturę dwublokową i że równocześnie – w odpowiednio dobranych warunkach – występują dwa odmienne rodzaje polimeryzacji. Trzecia reakcja: uwodornianie wiązań alkenowych kopolimeru, jest indukowana pod koniec kopolimeryzacji przez działanie na zawartość reaktora strumieniem wodoru, który powoduje transformację kompleksu rutenowego w znany katalizator uwodorniania.

Nowe osiągnięcie jest niezwykle wydajnym sposobem wytwarzania kopolimerów polietylen/poli(metakrylan metylu) z cyklooktadienu i metakrylanu metylu. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 77, nr 51, 22

## Ochrona środowiska

### Najsilniejszy gaz cieplarniany w atmosferze: SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub>

Badacze amerykańscy oraz angielscy (University of East Anglia, Norwich) i niemieccy (Instytut Chemiczny Maksa Plancka) stwierdzili, że od około 40 – 50 lat – nie zdając sobie z tego sprawy – ludzkość poprzez swoją działalność przemysłową powoduje uwalnianie do atmosfery najsilniejszego ze znanych dotychczas gazów cieplarnianych: trifluorometylopentafluorku siarki, SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub>. Wprawdzie jego stężenie w powietrzu antarktycznym wynosi zaledwie 0,1 ppt (cz. na trylion), ale bardzo szybko rośnie aż o 6% rocznie, podobnie jak heksafluorku siarki. Ten paralelny wzrost sugeruje, że

mógłby on być produktem rozkładu SF<sub>6</sub>, który jest szeroko stosowany jako izolator w instalacjach elektrycznych wysokiego napięcia (aparatura rozdzielcza i akceleratorzy). Przypuszcza się, że w tego rodzaju układach mogą też występować polimery fluorowe, będące źródłem grup CF<sub>3</sub>, które w reakcji z rodnikami SF<sub>6</sub> powstającymi podczas wyładowań elektrycznych, tworzą SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub>. Molekuły SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub> mają zdolność pochłaniania ciepła 18 tys. razy większą niż CO<sub>2</sub>, są bardzo trwałe (do 1000 lat) i uważane są za bardziej szkodliwe od SF<sub>6</sub>, którego stosowanie zostało ograniczone Protokołem Kyoto. W Protokole stwierdzono, że ze względu na bardzo małe stężenia, SF<sub>6</sub>CF<sub>3</sub> nie stwarza teraz żadne-

go zagrożenia, ale nie należy go lekceważyć, lecz prowadzić monitorowanie i kontynuować badania nad wyjaśnieniem jego pochodzenia.

W nadchodzących latach głównymi „winowajcami” globalnego ocieplenia pozostaną nadal  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i  $\text{N}_2\text{O}$ . (DR)

*Chem. Eng. 2000, 107, nr 10, 19*

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 31, 13*

*Sulphur 2001, nr 272, 47*

### Oczyszczanie ścieków galwanicznych od chromu

Znane metody oczyszczania ścieków galwanicznych od chromu sprowadzają się zwykle do redukcji Cr(VI) do Cr(III) siarczynem sodu w środowisku kwaśnym (pH = 2–2,8) albo przez elektrokoagulację i wytrącanie  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mlekiem wapiennym lub gulgim sodowym.

W Politechnice Permskiej opracowano proces selektywnego wytrącania chromu kationowym środkiem powierzchniowo czynnym pn. Katamin AB (chlerek alkilobenzylodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym

$[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ , gdzie  $n = 1 - 18$ ). Proces przebiega w sposób następujący: ścieki chromowe wprowadza się najpierw do mieszalnika dla ewentualnej korekty pH kwasem chlorowodorowym, a następnie do reaktora, do którego dodaje się 0,05% roztwór wodny Kataminu AB. Powstaje wówczas hydrofobowy osad zawierający chrom, który odwirowuje się, suszy i wykorzystuje przy produkcji żelazostopów chromowych. Oczyszczone od Cr(VI) ścieki zadaje się mlekiem wapiennym w obecności poliakryloamidu i kieruje do odstoju w celu wydzielenia metali towarzyszących (Cu, Ni, Al, Zn i inne).

Optymalne warunki procesu wytrącania chromu są następujące: pH = 0–4, stosunek molowy Cr(VI)/Katamin AB = 1:1, czas reakcji 2–3 minuty. Technologię sprawdzono na przemysłowych ściekach kwaśnych (pH = 4–6) z galwanizerni FGUMMZ w Permie, zawierających: Cr 0,03–0,15 mg/L oraz 0,07–0,2 mg/L innych metali (Cu, Ni, Al, Zn itp.). Uzyskano spadek stężenia Cr do poziomu  $\leq 0,002$  mg/L. (DR)

*Chemic. Promysl. 2000, nr 10, 16–17*

### Różne

#### Nanoprzełączniki pracujące na mniej niż 30. elektronach

Chemicy z Uniwersytetu Liverpool (Anglia) podali, że zestawy organicznych molekuł zawierających aktywne grupy redoks można wykorzystywać do łączenia metalicznej nanocząstki z powierzchnią elektrody i regulować w ten sposób przepływ elektronów między nimi. Układ działa jako nanoprzełącznik [*Nature 2000, 408, 67*]. Molekułami organicznymi są łańcuchy alkilowe  $-(\text{CH}_2)_n-$  zawierające w centrum jony bipyridyniowe (bipy<sup>2+</sup>), które można redukować w sposób odwracalny. Tiolowy „zacisk szczękowy” na obu końcach molekuly pozwala na połączenie 6-nanometrowego klastra złota ze złotą elektrodą. Do badania charakterystyki elektrycznej tego zanurzonego w elektrolicie urządzenia zastosowano skaningowy mikroskop tunelowy z końcówką umieszczoną nad nanocząstką złota. Po przyłożeniu odpowiedniego potencjału między elektrodą złotą a przeciwelektrodą, elektrony wchodzi do jonów bipy<sup>2+</sup>, redukując je do rodniko-jonów (bipy<sup>•</sup>). Otwiera to śluzę dla elektronów, które oscylują między elektrodą a nanocząstką. Po chemicznym utlenieniu bipy<sup>•</sup> z powrotem do bipy<sup>2+</sup> prąd wyraźnie maleje. Chemicy szacują, że każda nanocząstka jest związana z mniej niż 60 molekułami, a przełącznik potrzebuje do pracy mniej niż 30 elektronów. (DR)

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 45, 34*

#### Nanokryształy krzemu wzmacniające światło

Produkcja laserów w całości z krzemu, która mogłaby zrewolucjonizować konstrukcję superkomputerów i doprowadzić do nowego typu urządzeń optoelektronicznych, posunęła się o krok naprzód. Fizyk Lorenzo Pavesi z Uniwersytetu Trento (Włochy) i współpracownicy wykazali, że dobrą emisję optyczną można uzyskać z warstwy nanokryształów krzemu stymulowa-

nych pulsacyjnym światłem nadfioletowym. Stymulowaną emisję i wzmocnienie światła można uzyskać przy użyciu gęsto upakowanych nanokryształów krzemu – impulsów kwantowych – zdyspergowanych w matrycy ditlenku krzemu [*Nature 2000, 408, 440*].

Zespół badaczy stwierdził, że wzmocnienie optyczne (nadwyżka światła wyprowadzanego nad wprowadzanym) z nanostruktur jest porównywalne z tym, jakie obserwuje się w kosztownych zestawach złożonych nanokryształów półprzewodnikowych, takich jak arsenek galu, stosowanych obecnie w urządzeniach optoelektronicznych. Nanokryształy krzemu otrzymano przez implantację ujemnych jonów krzemowych w ultraczystym podłożu kwarcowym lub warstwach  $\text{SiO}_2$  wyhodowanych termicznie na podłożach krzemowych, z następnym wysokotemperaturowym wyżarzaniem. Pavesi i współpracownicy sugerują, że duże wzmocnienie optyczne wynika z jakościowo wysokiej powierzchni międzyfazowej nanokryształ-tlenek, która ma wiele emitujących światło stanów powierzchniowych, przypadających na jeden nanokryształ. (DR)

*Chem. Eng. News 2000, 78, nr 48, 21*

Międzynarodowe Targi Poznańskie

zapraszają na

**POLEKO 2001**

(szersza informacja w Chemiku 6/2001)



## Bayer podwaja produkcję folii poliwęglanowych

W ciągu najbliższych 3 lat ma nastąpić w dwóch etapach dwukrotny wzrost zdolności produkcyjnej Makrofolu i Bayfolu. Niedawno zainstalowano linię produkcyjną tych folii w amerykańskim Berlinie (Connecticut), a latem bieżącego roku ma ruszyć w Dormagen nowa instalacja produkcyjna budowana kosztem 10 mln EUR. Inwestycja ta wiąże się z szybko rosnącym zapotrzebowaniem przemysłu telekomunikacyjnego, w którym te specjalne folie Bayera znajdują się w światowej czołówce.

Makrofol i Bayfol znajdują coraz większe zastosowanie w produkcji klawiatur i obudów dla telefonów komórkowych. Szczególnie korzystne pod względem ekonomicznym jest tu przetwórstwo dających się łatwo zadrukowywać folii w procesie *In-mould-Decoration*. W rezultacie uzyskuje się części, których powierzchnia dekoracyjna spełnia najwyższe wymagania w zakresie wzornictwa. Dalszym obszarem zastosowań o dużym potencjale wzrostu są przeświecające folie dla tablic przyrządów mierniczych w samochodach oraz najrozmaitszych legitymacji. I tak np. z laserowo opisywanych i dających się dobrze laminować folii Bayera sporządzane są europejskie prawa jazdy czy szwajcarski dowód osobisty.

Makrofol i Bayfol znalazły swoje ustalone miejsce również w przemyśle drukarskim przy wytwarzaniu folii dla tachometrów, wskazań, konsoli, a także w przemyśle elektronicznym jako materiał opakowaniowy dla wrażliwych elementów elektronicznych, czy też przy produkcji wyświetlaczy i wyłączników. (MG)

Bayer inf. styczeń 2001

## Wybielacze do środków piorących: nadbóran i nadwęglan sodu

Sprzedazą nadboranu i nadwęglanu sodu w Ameryce Północnej zajmuje się Solvay Interox i Degussa-Hüls. Wkrótce dołączy do nich OCI Chemicals – amerykańska filia południowokoreańskiej firmy Oriental Chemical Industries, która zbuduje w Decatur (Alabama) wytwórnię nadwęglanu sodu o zdolności produkcyjnej 40 tys. t/r. Ma ona być uruchomiona w czwartym kwartale br. i będzie drugą tego rodzaju instalacją w USA.

Oriental Chemical Industries prowadzi w Azji szeroko zakrojoną działalność w różnych sektorach – od petrochemii do półproduktów farmaceutycznych. Natomiast jej filia w USA wytwarza tylko sodę kalcynowaną w Green River (Wyo). Budowa wytwórni nadwęglanu sodu w Alabamie wynika z przewidywanego wzrostu jego zastosowania w proszkach do prania i wybielaczach proszkowych.

Obecnie głównym wybielaczem niechlorowym w USA jest monohydrat nadboranu sodu dzięki swojej większej stabilności w kompozycjach piorących, zwłaszcza w obecności zmiataczy tlenu takich jak zeolity. Jedynym producentem nadboranu sodu i nadwęglanu sodu w USA jest Solvay Interox, który wytwarza je w Deer Park (Teksas). Drugim dostawcą soli nad-tlenowych jest producent europejski, Degussa-Hüls. W ubiegłym roku zapotrzebowanie na obie sole w Ameryce Północnej wzrosło. W przypadku nadboranu było to spowodowane głównie jego zwiększonym zużyciem w proszkach do prania w celu nadania im właściwości ochrony kolorów i niszczenia mikroobów. Natomiast zapotrzebowanie na nadwęglan wzrosło dzięki jego popularności jako wszechstronnego środka czyszczącego w gospodarstwach domowych.

OCI zapowiada wprowadzenie nadwęglanu o zwiększonej stabilności bezpośrednio na rynek proszków do prania. Firma zrealizuje to dwoma sposobami: przez zastosowanie zastrzeżonego firmowo procesu prowadzonego na sucho, który eliminuje krystalizację, a także przez nanoszenie cieniutkiej powłoki stabilizacyjnej. Zdaniem OCI, jej technologia dostarcza szczególnie trwałego nadwęglanu sodu.

W Europie panuje już tendencja w kierunku stosowania nadwęglanu sodu w ramach odchodzenia od związków boru. Pod koniec 2001 roku fińska firma Kemira Chemicals zwiększy zdolności produkcyjne instalacji nadwęglanu sodu w Helsingborg (Szwecja), z 20 tys. t do 45 tys. t/r. W USA na razie nie ma specjalnych nacisków środowiskowych w kierunku eliminowania boru. Niemniej jednak Solvay opracowuje odpowiednie kompozycje piorące z nadwęglanem. Zaletą nadwęglanu, oprócz względów środowiskowych, jest też fakt, że staje się on aktywny w niższych temperaturach kąpieli piorącej, co może prowadzić do zmniejszenia zużycia związków aktywujących wybielacz, takich jak tetraacetyloetylenodiamina lub nonaoilooksybenzenosulfonian sodu, które są często stosowane razem z nadboranem. Rezultatem mogą być tańsze kompozycje piorące na podstawie nadwęglanu.

Niezależnie od powyższego, północno-amerykański rynek środków piorących nadal przesuwają się od proszków – do cieczy, co ze względu na stabilność koliduje z wybielaniem przy użyciu soli nad-tlenowych. Jednak coraz więcej proszków zawiera wybielacze, a poza tym również tabletki mogą otworzyć nowy rynek dla wybielaczy nad-tlenowych. (DR)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 3, 23

## Blokowanie dimeryzacji proteazy HIV małymi molekułami

Niewielkie molekuły organiczne blokujące w doświadczeniach laboratoryjnych dimeryzację proteazy HIV mogą doprowadzić do opracowania nowego rodzaju leku przeciw chorobie AIDS. Proteaza HIV, dimeryczny enzym o istotnym znaczeniu dla replikacji HIV, staje się nieaktywny, jeżeli nie może dimeryzować. Zespół prof. J. Chmielewskiego w Uniwersytecie Purdue zajmuje się tworzeniem małych molekuł, które blokują tę kluczową interakcję typu proteina-proteina. Związki te zaprojektowano z myślą o symulowaniu miejsca, do którego przyczepiają się jednostki monomeru proteazy HIV. Według Chmielewskiego, miejsce to może nie być tak podatne na mutację wiralną jak te, które były celem dotychczasowych eków proteazy HIV. Może to być sposób przedostania się „tylnymi drzwiami” i wyeliminowania lub zmniejszenia wagi problemu mutacji i odporności na lek. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 37, 29

## Leki na nitce

Odmiennym od dotychczasowych sposobem zażywania leków jest wykorzystanie ich w postaci „cegiełek” polimerów, które ulegają rozkładowi i uwalniają aktywne składniki tylko w miejscu działania. Jednym z takich polimerów otrzymanych przez zespół badawczy z Rutgers University (Piscataway, N. J.) jest polimer złożony z około 100 salicylanów połączonych mostkami estrowymi. Kwas salicylowy (2-hydroksybenzoesowy), będący produktem rozkładu aspiryny w żołądku, może powodować poważne skutki uboczne takie jak krwawienie i wrzody żołądka. Natomiast polimer jest odporny na kwaśne warunki panujące w żołądku i rozkłada się dopiero w bardziej alkalicznym środowisku jelit, gdzie ulega absorpcji. Próby przeprowadzone na myszach wykazują, że polimer uwalniający salicylan łagodzi lokalny stan zapalny w przypadku leczenia choroby periodontalnej. Nieoczekiwanie okazało się, że leczenie to stymuluje także odnowę kości. Zdolność zarówno zmniejszenia stanu zapalnego jak i odnowy kości wskazuje na to, że wymieniony polimer może okazać się bardzo korzystny jako powłoka dla implantów ortopedycznych. Do innych leków, jakie badacze włączają do polimerów o różnych ogniwach należą olsalazyna i kwas 5-aminosalicylowy w chorobie zapalenia jelit oraz kwas 4-aminosalicylowy – w gruźlicy płuc. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 37, 29

## Chemiczna strategia obronna alg

Dla odpędzenia trawożerców, algi reagują szybko lub z pewnym opóźnieniem na ich atak. Georg Pohnert z Instytutu Maksa Plancka (Jena) uważa, że niektóre jednokomórkowe algi już po kilku sekundach od momentu zranienia przez żerujące na nich skorupiaki widłonogie, wytwarzają związki obronne o wysokim stężeniu lokalnym, które skorupiaki przyjmują wraz

z pożywieniem. Do związków tych należy m. in. 2,4-dekadienal i 2,4,7-dekatrienal, które przerywają wylęgają zmniejszając populację skorupiaków, która mogłaby odżywiać się na pozostałych algach. Według Pohnerta, jednokomórkowe algi w swojej taktyce szybkiej reakcji nie muszą magazynować metabolicznie kosztownych chemikaliów obronnych. W międzyczasie naukowcy z Tjärnö Marine Biological Laboratory (Ströstad, Szwecja) wykazali, że makroskopowe algi morskie *Ascophyllum nodosum* zwiększają swoją produkcję niesmacznych florotanin, gdy wyczują obecność trawożernych gastropodów *Littorina obtusata*. Mimo że reakcja manifestuje się po upływie dni, jest ona skuteczna, ponieważ trawożercy stają się ospali i jedzą powoli. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 50, 43

## Wierzyć czy nie: płaski sześciokoordynacyjny węgiel

Trudno nawet przyjąć, że mogą istnieć molekuły z płaskim sześciokoordynacyjnym węglem, mimo że w ubiegłym roku uzyskano kilka nowych potwierdzeń. Obecnie jeden z chemików, który pierwszy przewidział takie osobliwości donosi, że powinien również istnieć węgiel związany płasko z sześcioma innymi atomami. Profesor chemii Paul v. R. Schleyer z Uniwersytetu Georgia (Ateny) badał hipotetyczne molekuły z węglem w środku płaskiego sześcioczłonowego pierścienia. Stwierdzono, że obojętne atomy węgla nie pasują w środku benzenu. Jeżeli jednak grupy CH w benzenie zastąpić atomami boru, to wówczas powstaje dianion  $CB_6^{2-}$ , który według obliczeń powinien być trwały w fazie gazowej lub w matrycy na tyle, aby można było go obserwować. Ponadto, powinna również istnieć izoelektroniczna molekuła  $C_3B_4$ , a także jej dwa dodatkowe izomery. Wszystkie te molekuły mają sześć elektronów  $\pi$  i są aromatyczne. Heksakoordynacja nie narusza reguły oktetu, ponieważ wszystkie sześć wiązań z węglem centralnym ma charakter cząstkowy. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 50, 43

## Orientacja cząsteczek wody na powierzchniach hydrofobowych

Zespół badawczy z University of Oregon (Eugene) badał widma oscylacyjne molekuł wody na granicy faz z powietrzem, tetrachlorkiem węgla i heksanem. Po raz pierwszy wykazano, jak słabe jest wiązanie wodorowe na granicy faz woda/związek organiczny. Widmo jest zdominowane przez słabe wiązania wodorowe, pochodzące od poszczególnych cząsteczek wody zorientowanych w jeden z dwóch sposobów: albo oba wodory są zwrócone w kierunku fazy organicznej albo jeden w kierunku fazy wodnej, a drugi w kierunku fazy organicznej. W pierwszym przypadku przez zmianę pH fazy wodnej można sprawić, że atomy wodoru będą zmieniać swój kierunek. Taki wgląd w zachowanie się wody na powierzchniach hydrofobowych jest ważny dla zrozumienia układów biologicznych. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 37, 29