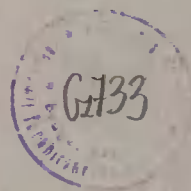


AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE 62

CHEMIA I TECHNOLOGIA
CHEMICZNA 5



BYDGOSZCZ - 1979

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE 62

CHEMIA I TECHNOLOGIA
CHEMICZNA 5



BYDGOSZCZ - 1979

REDAKTOR NACZELNY
doc. dr hab. Juliusz Skonieczny

REDAKTOR NAUKOWY
dr Włodzimierz Brandel

OPRACOWANIE REDAKCYJNE
inż. Ewa Dziemianko

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

WYDAWNICTWA UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY

Nr 2114 P.619/79

Wydanie I. Nakład 100+50 egz. Ark. wyd. 13,0. Ark. druk. 16,5. Papier druk. kl. V. 65 g. 70×110.
Oddano do druku 27.III.1979 r. Druk ukończono w maju 1979 r. Zam. 353/79. Cena 30. TR-8
WSiP Zakłady Graficzne w Bydgoszczy

I. Prace

1. Włodzimierz Brandel, Jolanta Kin: Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych kwasu fosforowego za pomocą tlenku trój-n-oktylofosiny 9
 2. Włodzimierz Brandel, Jolanta Kin: Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych kwasu fosforowego za pomocą tienoilotrójfluoroacetonu 23
 3. Włodzimierz Brandel, Jolanta Kin: Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku trój-n-oktylofosfiny i tienoilotrójfluoroacetonu z wodnych roztworów kwasu fosforowego 37
 4. Bogdan Dirska, Jacek Szymura: Badania struktury adsorbentów krzemionkowych metodami prześwietleniowej mikroskopii elektronowej 51
 5. Władysław Jańczak, Barbara Przybylska: Kredy w pastach i odlewanych foliach z poli/chlorku-winyłu/ 61
 6. Henryk Masłowski, Bogusław Czupryński, Kazimierz Kozłowski: Starzenie cieplne pianek poliuretanowych 83
 7. Henryk Masłowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński: Regeneracja odpadów z tworzyw poliuretanowych 99
- II. Referaty i komunikaty wygłoszone w czasie sesji naukowej, zorganizowanej z okazji 10-lecia powołania Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej ATR w Bydgoszczy - wrzesień 1977 111
1. Bogdan Dirska: Energia powierzchniowa ciał stałych /ref./ 113
 - Mirosław Bądryński, Leonard Kopiński: Matematyczny opis swobodnego wypływ materiałów sypkich ze zbiorników 129
 - Mirosław Bądryński, Ryszard Bardyga, Jerzy Wieluński, Konrad Błanowicz: Badania procesu mielenia w młynkach perełkowych 131

- Włodzimierz Sokół: Minimum zraszania powierzchni w przepływie dwufazowym ciecz-gaz 133
- Włodzimierz Sokół: Minimalne natężenie zraszania powierzchni pionowej w przepływie dwufazowym ciecz-gaz w polu sił odśrodkowych 135
- Włodzimierz Sokół: Badanie odchylenia teoretycznego minimalnego natężenia zraszania od wartości rzeczywistych 137
- Zbigniew Szymczak: O pewnych zastosowaniach teorii gier w technologii i inżynierii chemicznej 140
- Włodzimierz Sokół: Badania nad maksymalnym natężeniem zraszania powierzchni w przeciwprądowym przepływie dwufazowym ciecz-gaz 142
- Włodzimierz Sokół, Barbara Chojnacka: Zmodyfikowana metoda pomiaru kąta zwilżania elementów wypełniania kolumny 144
- Włodzimierz Sokół, Stanisław Płoszaj: Badanie współczynnika użyteczności powierzchni wypełnienia w przeciwprądowym przepływie dwufazowym ciecz-gaz 146
- Zygmunt Kin, Czesław Witkowski: Badania nad składem białka otrzymanego z biologicznej oczyszczalni ścieków w zakładach Celulozowo-Papierniczych w Świeciu 149
- Zygmunt Kin, Czesław Witkowski: Wpływ nawozu otrzymanego z pozostałości po dehydratacji kory bukowej do furfuralu na wydajność plonu owsa w doświadczeniu wazonowym i polowym 151
- Wojciech Wiśniewski, Janusz Hermann: Zastosowanie ciągłych pomiarów oporności w badaniach procesów fizyko-chemicznych gleby 152
- Wojciech Wiśniewski, Teofila Szczypińska: Badania właściwości próchnicy glebowej w oparciu o jej podatność na procesy oksydacyjne 155

- Wojciech Wiśniewski, Janusz Hermann, Teofila Szczygielska: Wpływ nawadniania gleby ściekami krochmalnianymi na zawartość próchnicy i nawozowych substancji mineralnych 158
- Halina Marzec: Badania nad występowaniem rtęci pochodzącej ze środków ochrony roślin i z odpadów przemysłowych w glebie oraz roślinach uprawnych 162
- Irena Synakiewicz: Badania nad występowaniem i przemieszczaniem się związków ołowiu w glebie i roślinach 164
- Naukowe Koło Chemików przy ITiCh: Badania stanu wód rzeki Wdy w okolicach Tlenia 166
- 2. Michalina Sierocka: Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami z grupą cynamonową /ref/ 169
- Michalina Sierocka, Andrzej Zakrzewski: Fotochemiczne własności estrów żywicy epoksydowej "Epidian 1" i nitropochodnych kwasu cynamonowego 186
- Michalina Sierocka, Andrzej Wrzyszczyński: Wpływ niektórych związków organicznych na fotoczułość poli/cynamonianu Epidian 1/ 187
- Janusz Krzekotowski, Jerzy Pączkowski, Michalina Sierocka: Miernik mocy promieniowania światła w zakresie widzialnym i nadfiolecie 189
- Michalina Sierocka, Andrzej Zakrzewski, Danuta Ludwikowska: Wpływ położenia chloru na fotochemiczne reakcje estrów kwasów cynamonowych i żywicy epoksydowej "Epodian 1" 191
- Jerzy Pączkowski, Michalina Sierocka: Analiza przebiegu procesów fotosieciowania warstw fotopolimerowych 192
- Jan Skraga, Zbigniew Więckiewicz: Sposób oceny niektórych własności plastyfikatu PCW za pomocą wskaźników wydajności plastyfikatora 194
- Jan Skraga, Kazimierz Piszczek, Stanisław Zajchowski: Próba modyfikacji plastyfikowanego PCW chlorosulfonowanym polietylenem 196

- Jan Skraga, Andrzej Wąsicki: Zastosowanie metod badań zjawisk relaksacji do oceny wpływu substancji modyfikujących na własności poliwęglanu "Bistanu AW" 198
- Kazimierz Piszczek, Jan Skraga, Stanisław Zajchowski: Wpływ udziału kopolimerów CW-OW w plastyfikatach PCW na ich termostabilność 200
- Stanisław Zajchowski, Jan Skraga, Kazimierz Piszczek: Wpływ warunków przetwórstwa i charakteru ziarna PCW na niektóre własności fizykochemiczne plastyfikatu 202
- Stanisław Zajchowski, Jan Skraga, Kazimierz Piszczek: Wpływ warunków przetwórstwa i charakteru ziarna PCW na niektóre własności reologiczne otrzymanych mieszanek 204
- Władysław Jańczak, Ryszard Kubasik, Elżbieta Nowek: Badanie własności wybranych kred krajowych i zagranicznych jako napełniaczy plastyfikowanego Poli/chlorku winylu/ 206
- Zuzanna Sempołowicz: Polarograficzne fale katalityczne związków organicznych 208
- Kazimierz Wencel: Badania struktury elektronowej małych drobin metodą zmiennej elektroujemności w przybliżeniu indo 209
- Alfons Borchardt, Grażyna Pionke, Kazimierz Seyda: Termiczne własności niektórych pochodnych izocyjanianu allilu 210
- Bogdan Dirska, Jacek Szymura: Granulometryczne badania dojrzewania fizycznego niskoczułych żelatynowych emulsji AgX metodą mikroskopii elektronowej 213
- Jacek Szymura: Badania morfologii i dyspersji substancji krystalicznych o wysokim stopniu rozdrobnienia metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej 215

3. Kazimierz Kozłowski, Henryk Masłowski, Bogusław Czupryński: Poliizocyjanurowane poliuretany /ref/	217
- Henryk Masłowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński, Marek Kałka: Integralne pianki poliizocyjanurowe	227
- Marek Domoradzki, Jan Lewandowski, Wojciech Korpala: Badania syntezy prepolimerów poliuretanowych	229
- Henryk Masłowski, Kazimierz Kozłowski, Bogusław Czupryński, Longina Puzicka: Wpływ żywic epoksydowych na kruchość pianek poliizocyjanurowych prepolimerowych	231
- Ryszard Bardyga, Marek Domoradzki, Mirosław Bądryński: Ekstrakcja prepolimerów poliuretanowych	234
- Mirosław Bądryński, Włodzimierz Sokół, Jerzy Wieluński: Badania nad ciągłą technologią oranżu kwasowego II	236
- Mirosław Bądryński, Zbigniew Szymczak: Badania nad ciągłą technologią otrzymywania czerni pigmentowej	238
- Mirosław Bądryński, Konrad Błanowicz, Ryszard Bardyga, Marek Domoradzki: Otrzymywanie niebiesko-zielonego komponentu do papieru fotografii barwnej - soli sodowej oktadecyloamidu kwasu 1-hydroksy-4 sulfo-2-naftoesowego	240
- Mirosław Bądryński, Ryszard Bardyga, Marek Domoradzki, Edward Sobczak: Badania nad nową technologią synsybilizatora fotochemicznego - barwnika 798 ...	242
- Mirosław Bądryński, Jerzy Wieluński: Badania nad nową metodą dyspergowania barwników organicznych	244
- Romuald Gogolin, Jerzy Gaca, Halina Zaskórska: Badania pozaemulsyjnego sprzęgania komponentów barwnych	246

- Mirosław Bądryński, Bohdan Bohdanowicz,
Ewa Ignasiak: Opracowanie syntezy kwasu
1-hydroksy-2-naftoesowego 248
- Mirosław Bądryński, Konrad Błanowicz,
Wojciech Korpala: Badania nad otrzymywaniem
benzenosulfochloroku bezściekową metodą
ciągłą 250
- Mirosław Bądryński, Edward Sobczak, Stani-
sław Chojnacki, Ryszard Bardyga: Badanie
procesu sulfonowania benzenu za pomocą
gazowego SO_3 252
- Konrad Błanowicz, Wojciech Korpala, Edward
Sobczak: Badania nad opracowaniem bezście-
kowej technologii otrzymywania chloru kwa-
su n-acetylosulfanilowego 254
- Alfons Borcharát, Zbigniew Kulicki, Henryk
Janota: Synteza nowych pochodnych sulfo-
nowych DDT i DDE 256
- Kazimierz Kozłowski, Andrzej Gorączko,
Gabriela Nawrotek: Otrzymywanie karbamina-
nu cykloheksylu przez kondensację mocznika
i cykloheksandu 257
- Kazimierz Kozłowski, Jerzy Gaca, Helena
Dzierzkiewicz: Badania nad nukleofilowym
podstawieniem chloru w pochodnych 4,4-dwu-
chlorodwufenylosulfonu 258
- Ryszard Bardyga: Badania możliwości zastosowa-
nia żywic furanowych jako materiałów wykle-
dzinowych do laminatów poliestrowych 260
- Bernard Torzewski: Wpływ niektórych para-
metrów roztwarzania alkalicznego na usuwa-
nie substancji ekstrakcyjnych z karpiny
sosnowej świeżej 262

Włodzimierz Brandel

Jolanta Kin

EKSTRAKCJA URANU /VI/ Z ROZTWORÓW WODNYCH KWASU FOSFORO-
WEGO ZA POMOCĄ TLENKU TRÓJ-*n*-OKTYLOFOSFINY

Metodą ekstrakcji badano układ UO_3 -TOP- H_3PO_4 .
Ustalono wpływ stężenia kwasu fosforowego i TOPO
na współczynnik ekstrakcji. Stwierdzono możliwość
tworzenia się w fazie organicznej kompleksu o skła-
dzie $UO_2/TOPO/2/H_2PO_4/2$

1. Wstęp

Związki fosforoorganiczne, takie jak np. kwasy al-
kilofosforowe, fosforany czy tlenki alkilofosfin są sze-
roko rozpowszechnione jako ekstrahenty [4,5,13]. Zwią-
ki te, a także ich kompleksy z kationami wielu metali są
dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.
Stosując związki fosforoorganiczne, przy odpowiednim do-
borze warunków można rozdzielić szereg kationów. Ekstrak-
cję prowadzi się rozpuszczalnikami o małej stałej die-
lektrycznej /przeważnie węglowodory/, zazwyczaj z wodnych
roztworów kwasów - azotowego, siarkowego, solnego, nad -

chlorowego, rzadziej fosforowego. Podana metoda stosowana jest często do ekstrakcji transuranowców.

Bardzo dobre własności ekstrakcyjne wykazują trój - alkilowe i trójarylowe tlenki fosfin [3,14], szczególnie tlenki trój-n-oktylofosfiny i trój-n-2-etyloheksylofosfiny.

Badania nad zastosowaniem tlenku trój-n-oktylofosfiny /TOPO/ do ekstrakcji uranu /VI/ były dotychczas prowadzone w niewielkim tylko stopniu [9,10,12,14,15,16,18,19].

Prace dotyczyły ekstrakcji uranu /VI/ z roztworów kwasu siarkowego, azotowego i solnego. Autorzy podanych wyżej prac stwierdzili obecność w fazie organicznej kompleksów uranylowych, np. $UO_2/NO_3/2/TOPO/2$, $UO_2Cl_2/TOPO/2$ [$UO_2SO_4/TOPO/2$].

Na podstawie wyznaczonych współczynników ekstrakcji można wyciągnąć wnioski odnośnie składu tworzących się kompleksów [2,8]. Przy stałym składzie roztworu wodnego współczynnik ekstrakcji jonu metalu tworzącego w fazie organicznej jeden kompleks wyraża się następującą zależnością:

$$D = \frac{k}{f} a^n \quad (1)$$

gdzie:

D - współczynnik ekstrakcji,

a - aktywność ekstrahenta,

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów
wodnych

- f - współczynnik aktywności ekstrahowanego związku,
n - liczba moli ekstrahenta wchodzącego w skład utworzonego kompleksu,
k - wielkość stała dla danego układu.

Równanie (1) spełnione jest wówczas, gdy ekstrahent nie ulega polimeryzacji, a jon metalu tworzy z nim kompleks tylko w fazie organicznej. Ze względu na brak danych dotyczących współczynników aktywności przyjmuje się, że są one stałe, a liczbę moli ekstrahenta można wyznaczyć /dla roztworów rozcieńczonych / z zależności /2/.

$$D = Kc^n \quad (2)$$

gdzie:

- c - stężenie ekstrahenta w fazie organicznej,
K - stała równowagi danego układu.

Celem przedstawionej pracy były badania nad zastośowananiem tlenku trój-n-oktylofosfiny do ekstrakcji uranu /VI/ z roztworów kwasu fosforowego oraz nad możliwością tworzenia się kompleksów w fazie organicznej.

2. Metodyka badań

Zakres pracy obejmuje badania współczynnika ekstrakcji uranu /VI/ w zależności od stężenia kwasu fosforowego oraz stężenia TOPO. Do badań stosowano dwa rozpuszczalniki - izooktan i benzen.

Stosowane odczynniki:

Trójtlenek uranu - czystość jądrowa /IBJ/

TOPO - cz.d.a /Light/

Kwas fosforowy - cz.d.a /POCh/

Benzen - cz.d.a /POCh/

Izooktan - cz.d.a /POCh/

Roztwory podstawowe przygotowywano przez rozpuszczenie UO_3 w kwasie fosforowym o określonym stężeniu oraz przez rozpuszczenie tlenku trój-n-oktylofosfiny w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym.

Stężenia U /VI/ /w fazie organicznej/ i H_3PO_4 / w fazie wodnej/ oznaczono znanymi metodami analitycznymi, to jest wanadanometryczną /1/ i alkalimetryczną. Stężenie kwasu fosforowego w fazie organicznej oznaczono metodą wagową przez stącenie molibdenianofosforanu amonowego po uprzednim rozłożeniu fazy organicznej za pomocą stężonych kwasów HNO_3 i H_2SO_4 .

W pierwszej serii doświadczeń stosowano mieszaniny o stałym stężeniu uranu /VI/ i TOPO oraz zmiennym stężeniu kwasu fosforowego. W drugiej serii zmienne było stężenie TOPO. Wymienione serie przygotowano metodą stosowaną przez Irvinga [6]. Zmieszane w odpowiednim stosunku roztwory fazy wodnej i fazy organicznej wytrząsano /298 K/ w ciągu godziny na wytrząsarce elektrycznej. Stężenie wyjściowe U /VI/ w fazie wodnej w obydwu seriach wynosiło $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Stosowana metodyka pozwoliła na zbadanie zmian współczynnika ekstrakcji w badanym układzie. Współczynnik ekstrakcji obliczano jako stosunek stężenia U /VI/ w fazie organicznej do jego stężenia w fazie wodnej.

W celu ustalenia składu powstałego w fazie organicznej kompleksu badania przeprowadzono metodą maksymalnego nasycenia [7].

3. Omówienie wyników i wnioski

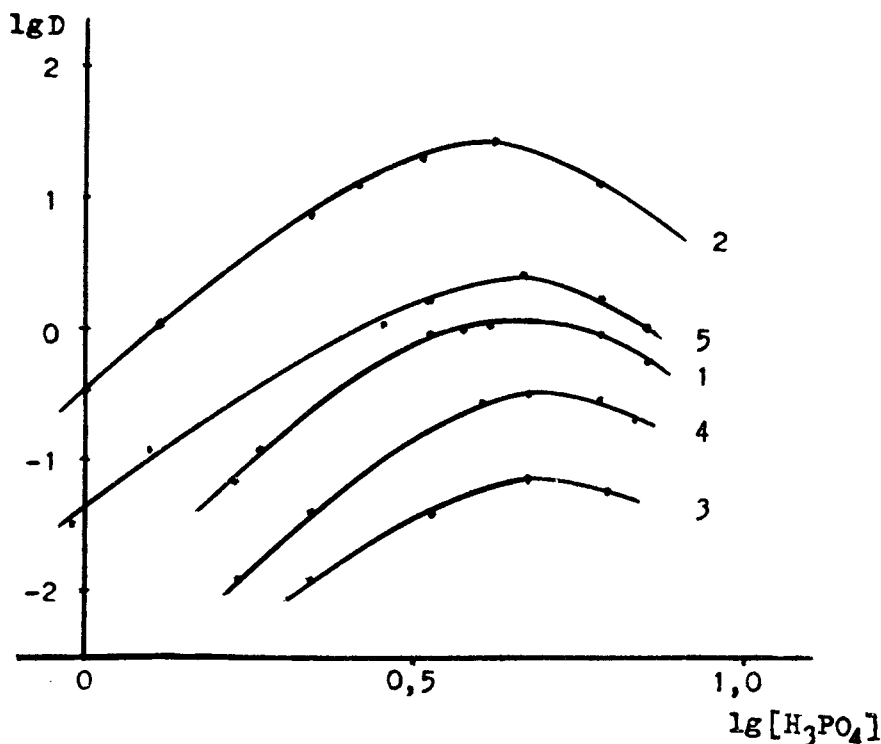
Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach 1 - 3 na rysunkach 1 i 2.

Tabela 1

Zmiany współczynnika D i stopnia ekstrakcji E w zależności od stężenia kwasu fosforowego / stężenia wyrażone w molach $\cdot \text{dm}^{-3}$ /.

i z o o k t a n				b e n z e n			
[TOPO]	[H ₃ PO ₄] faza wodna	D	E %	[TOPO]	[H ₃ PO ₄] faza wodna	D	E %
0,1	1,65	0,07	6,54	0,05	2,2	0,012	1,19
	1,80	0,12	10,71		2,9	0,031	3,00
	3,40	0,87	46,52		3,3	0,037	3,57
	3,70	0,95	48,72		4,7	0,070	6,54
	4,10	1,05	51,23		6,2	0,065	5,30
	6,10	0,95	48,72	0,1	1,7	0,012	1,19
	7,00	0,57	36,31		2,2	0,045	4,31
0,5	1,00	0,43	30,07		4,0	0,27	21,26
	1,30	1,05	51,23		4,7	0,31	23,66
	2,20	7,08	87,62		6,0	0,29	22,48
	2,60	12,00	92,31		6,8	0,20	16,67
	3,25	19,80	95,19	0,5	0,96	0,031	3,01
	4,20	26,81	96,40		1,25	0,12	10,71
	6,0	12,91	92,81		2,8	1,05	51,22
	7,20	6,97	87,45		3,3	1,66	62,41
			4,6		2,5	71,43	
				6,0	1,61	62,41	
				7,0	1,05	51,22	

Z danych zawartych w tabelach 1 i 2 wynika, że wielkość współczynnika ekstrakcji jest zależna zarówno od stężenia kwasu fosforowego jak TOPO. Ze wzrostem stężenia H_3PO_4 rośnie także współczynnik ekstrakcji osiągając maksimum przy stężeniach kwasu fosforowego w granicach $4,1 - 4,7 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ niezależnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika organicznego. Bezwzględne wartości współczynnika ekstrakcji są jednak większe w izooktanie. Również wzrost stężenia TOPO powoduje zwiększenie współczynnika ekstrakcji. Zmniejszenie stopnia ekstrakcji po osiągnięciu maksimum /rys.1/ może być spo-



Rys.1. Zmiany wartości $\lg D$ w zależności od wartości $\lg H_3PO_4$
 1 - 0,1 molowy roztwór TOPO w izooktanie
 2 - 0,5 molowy roztwór TOPO w izooktanie

- 3 - 0,05 molowy roztwór TOPO w benzenie
 4 - 0,1 molowy roztwór TOPO w benzenie
 5 - 0,5 molowy roztwór TOPO w benzenie

wodowane reakcją konkurującą pomiędzy TOPO i H_3PO_4 . Mogą się także tworzyć asocjaty poprzez wiązania wodorowe 12.

Stopień ekstrakcji E osiąga w badanym układzie znaczne wartości przy stężeniach TOPO $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $E_{\text{max}} = 96,4 \% /$ w izooktanie / oraz $E_{\text{max}} = 71,43 \% /$ w benzenie/.

Tabela 2

Zmiany współczynnika ekstrakcji w zależności od stężenia TOPO

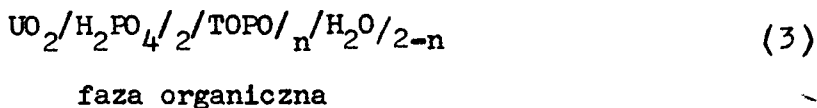
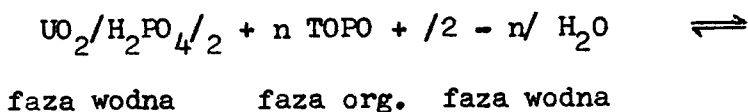
i z o o k t a n				b e n z e n		
$[H_3PO_4]$ faza wodna	$[TOPO]$	D	n	$[TOPO]$	D	n
2,0	0,10	0,33	n=2,02	0,05	0,005	n=2,02
	0,18	1,00		0,10	0,024	
	0,25	2,00		0,16	0,066	
	0,35	4,18		0,20	0,10	
	0,50	8,33		0,30	0,23	
					0,50	
3,0	0,10	0,68	n=1,99	0,05	0,03	n=2,00
	0,18	2,16		0,08	0,08	
	0,29	5,66		0,11	0,14	
	0,31	6,50		0,16	0,32	
	0,42	11,73		0,32	1,21	
	0,50	16,50		0,50	3,04	

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych

c.d. tabeli 2

4,0	0,10	1,04		0,05	0,06	
	0,11	1,27		0,08	0,14	
	0,13	1,62		0,15	0,50	
	0,18	3,42	n=2,02	0,20	0,84	n=1,90
	0,21	4,60		0,22	1,05	
	0,40	17,26		0,28	1,66	
	0,50	25,75		0,50	5,36	

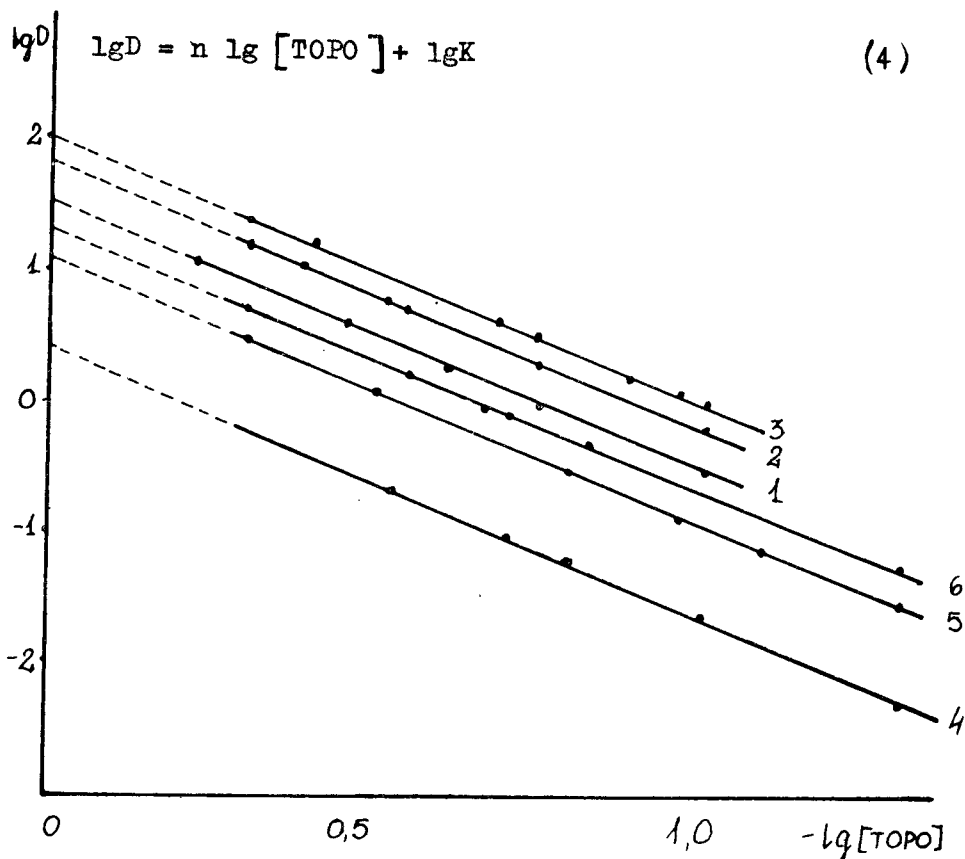
Jeżeli w fazie organicznej powstaje kompleks obojętny, to proces ekstrakcji uranu /VI/ za pomocą TOPO można przedstawić w postaci następującego schematu ogólnego :



Przy dużym /stosowanym w pracy / nadmiarze kwasu fosforowego w fazie wodnej w stosunku do stężenia uranu /VI/, można uważać, że jon uranylowy występuje w postaci kompleksów fosforanowych, na przykład $\text{UO}_2/\text{H}_2\text{PO}_4/2$.

Ponieważ tlenek trój-n-oktylofosfiny nie ulega polimeryzacji w roztworach izooktanu i benzenu, to w celu obliczenia liczby moli "n" TOPO wchodzących w skład tworzącego

się w fazie organicznej kompleksu można korzystać z równania(2) lub jego postaci logarytmicznej:



Rys.2. Zależność wartości $\lg D$ od zmian $-\lg [\text{TOPO}]$

- 1 - 2 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-izooktan
- 2 - 3 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-izooktan
- 3 - 4 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-izooktan
- 4 - 2 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-benzen
- 5 - 3 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-benzen
- 6 - 4 molowy roztwór H_3PO_4 , faza organiczna-benzen

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych

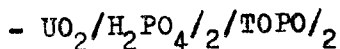
Współczynnik kierunkowy "n" prostej wyrażonej równaniem (4) wynosi 2. Oznacza to, że w skład kompleksu wchodzi 2 mole TOPO. Obliczenia wykonano metodą najmniejszych kwadratów przy pomocy maszyny cyfrowej Odra 1204. Wartości n podano w tabeli 2. Na rysunku 2 przedstawiono zależności $\lg D$ jako \lg TOPO .

Tabela 3

Stężenia TOPO, U/VI/ i H_3PO_4 oraz stosunki molowe reagentów

[H_3PO_4]	[TOPO]	[U/VI/]	[H_3PO_4]	Stosunek molowy		
				H_3PO_4 : TOPO	TOPO: UO_3	H_3PO_4 : UO_3
2,0	0,1	0,0517	0,0975	0,97	1,93	1,88
3,0		0,0529	0,0996	0,99	1,89	1,88
4,0		0,0550	0,1033	1,03	1,82	1,88
2,0	0,2	0,0999	0,2008	1,00	2,00	2,01
3,0		0,1109	0,2046	1,02	1,80	1,84
4,0		0,1106	0,2152	1,07	1,81	1,95

Na podstawie otrzymanej wartości "n" oraz wyników analiz faz organicznych /tab. 3/ można uważać, że w układzie tworzy się prawdopodobnie kompleks o składzie



Wyniki badań /tab. 1/ wskazują także na możliwość praktycznego zastosowania tlenku trój-n-oktylofosfiny i kwasu fosforowego - dwukrotna ekstrakcja powinna doprowadzić do całkowitego przejścia uranu /VI/ do fazy organicznej.

Literatura

1. Bakosz L.: *Ż.anal.Chimii* 20,620,1965
2. Diamont K.M.: *J. phys Chem.* 61,69, 1957 ; 61, 75,1957
3. Fox R.B., Lockart L.B.: *Chemistry of Organophosphorus Comp*, New Jork 1956
4. Goliński M.: *Wiadomości chemiczne* 27,1,1973
5. Grim R., Kolařík Z.: *Proc.Int.Solv.Extr.Conf.Lyon* 1974 ed.
6. Irving H., Edgington D.: *J.Inorg.Nucl.Chem.* 15,158,1960
7. Irving H.,Edgington D.: *ibid* 20, 314, 1961
8. Irving H., et al.: *J.Chem.Soc.* 1955, 1906
9. Kalyanaraman S.,Khopkar S.M.: *Anal.Chem.*47,12, 1975
10. Kenju J., Watanabe: *Bull.Chem.Soc.Japan.* 39,66, 1966
11. Laskorin B.N. et al.: *Atomnija Energija* 28,283, 1970
12. Morin B.: *Bull.Soc.Chim.France* 3,389, 1974
13. Radiuk R., Cholakov E.: *Radiochimičeskije metody polučeniya radiaktivnyh izotopov*, Tazskent 1974
14. Report INR: 754 /XIII/ C, 1966

15. Shults V.D., Dunlop L.B.: Anal.Chim.Acta.19,254,1968
16. Sato T.: J.Inorg. Nucl.Chem. 31,3633, 1969
17. Travkin V.F., Borisov V.V., Bolšakov K.L.: Ž.N. Ch .
20, 9, 1975
18. Watanabe, Kenju J.: Atomic Energy Res. Inst.Tokyo
95,1966
19. Young J.P. White J.C.: Anal.Chem. 31,393, 1954

W.Brandel, J.Kin

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА /VI/ ОКИСЬЮ ТРИ-Н-ОКТИЛФОСФИНА
/ТОФО/ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Экстракционным методом исследована система UO_3 -ТОФО- H_3PO_4 . Установлена зависимость коэффициента экстракции от концентрации фосфорной кислоты и ТОФО. В системе существует возможность образования в органическом растворителе комплекса состава $UO_2/ТОФО/2/H_2PO_4/2/$.

EXTRACTION OF URANIUM /VI/ FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF PHOSPHORIC
ACID BY THE USE OF TRI-N-OCTYLPHOSPHINE OXIDE /ТОФО/

Summary

The system UO_3 -ТОФО- H_3PO_4 has been studied by means of the solvent extraction method. The dependence the concentration of the phosphoric acid and ТОФО on the distribution coefficient has been determined. It has been found out that the formation of the complex compound $UO_2/ТОФО/2/H_2PO_4/2/$ in the organic phase is possible.

Włodzimierz Brandel

Jolanta Kin

EKSTRAKCJA URANU /VI/ Z ROZTWORÓW WODNYCH KWASU FOSFOROWEGO ZA POMOCĄ TIENOILOTRÓJFLUOROACETONU

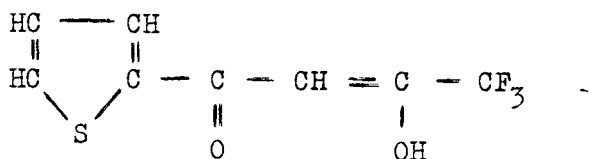
Metodą ekstrakcji badano układ UO_3 -HTTA- H_3PO_4 . Ustalono wpływ stężenia kwasu fosforowego i HTTA na współczynnik ekstrakcji. Stwierdzono możliwość powstawania kompleksów o składzie $[UO_2/TTA/2/H_2O/2]$ oraz $[UO_2/TTA/H_2PO_4/H_2O/2]$.

1. Wstęp

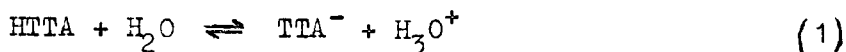
β -dwuketony takie jak acetyloaceton, dwubenzoilometan, tienoilotrójfluoroaceton, tienoilacetan, benzoilotrójfluoroaceton są szeroko stosowane jako ekstrahenty, gdyż tworzą z wieloma kationami kompleksy rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych [2, 3, 8, 11-18]. Szczególnie dużą selektywność wykazują fluoropochodne β -dwuketonów.

W dotychczasowych badaniach prowadzono ekstrakcją kationów z roztworów różnych kwasów - siarkowego, azotowego, nadchlorowego, octowego.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania nad ekstrakcją uranu /VI/ z roztworów kwasu fosforowego za pomocą tienoilotrójfluoroacetonu /HTTA/, którego wzór w formie enolowej podano niżej:



Tienoilotrójfluoroaceton, podobnie jak inne β - dwuketony jest słabym kwasem i dysocjuje według schematu:



2. Metodyka badań

W pracy przedstawiono badania zależności współczynnika ekstrakcji od stężenia kwasu fosforowego i stężenia tienoilotrójfluoroacetonu. Jako rozpuszczalniki organiczne stosowano izooktan i benzen.

Roztwory wyjściowe otrzymano przez rozpuszczenie UO_3 w kwasie fosforowym oraz przez rozpuszczenie HTTA w izooktanie i benzenie. Stężenie uranu /VI/ oznaczono za pomocą standardowego roztworu wanadanu amonowego [1]. Wyj -

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych

ściowe stężenie roztworu roboczego U /VI/ wynosiło $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie kwasu fosforowego w fazie organicznej oznaczono metodą wagową [1]. W tejże fazie oznaczono zawartość wody metodą Fischera [4]. Do badań stosowano trójtlenek uranu o czystości jądrowej/IBJ/. Tienoilotrójfluoroaceton /POCh/ oraz pozostałe związki były odczynnikami cz.d.a. Do badań zmian współczynnika ekstrakcji stosowano podobnie jak w pracy poprzedniej [1] metodę rozcieńczenia i maksymalnego nasycenia [9, 10]. Przygotowane mieszaniny o stałym stężeniu U /VI/ i HTTA, a zmiennym H_3PO_4 oraz stałym stężeniu U /VI/ i H_3PO_4 i zmiennym stężeniu HTTA wytrząsano na elektrycznej wytrząsarce w ciągu jednej godziny /temperatura 298 K/. Dalsze badania przeprowadzono metodą maksymalnego nasycenia [1].

3. Omówienie wyników i wnioski

W tabelach 1 - 3 oraz na rysunkach 1 i 2 podano wyniki uzyskane w toku badań .

Tabela 1

Zmiany stężenia, współczynnika (D) i stopnia ekstrakcji (E) w układzie U/VI/ - HTTA - H_3PO_4

[HTTA]	izooktan			benzen		
	[H_3PO_4] faza wodna	D	E %	[H_3PO_4] faza wodna	D	E %
0,1	1,25	0,091	8,34	0,30	0,20	16,66
	1,75	0,029	2,82	0,40	0,12	10,71
	3,30	0,004	0,40	0,60	0,03	2,91
	4,00	0,004	0,40	0,90	0,012	1,19
	6,00	0,007	0,70	3,00	0,0009	0,09
	6,25	0,009	0,89	5,50	0,0009	0,09
	6,30	0,010	0,99	7,30	0,0057	0,57
	7,20	0,042	4,03	8,00	0,096	8,76
	8,00	0,114	10,23			
0,5	1,10	0,71	41,52	1,00	0,20	16,66
	1,25	0,59	37,11	1,50	0,06	5,66
	1,40	0,40	28,57	3,20	0,017	1,67
	3,00	0,09	8,25	4,60	0,012	1,19
	4,20	0,08	7,41	6,80	0,029	2,82
	6,00	0,091	8,34	7,50	0,055	5,21
	7,25	0,40	28,57	7,75	0,08	7,41
	7,70	0,50	33,33	7,80	0,10	9,09
	7,80	0,90	47,37	8,00	0,199	16,66

Współczynnik i stopień ekstrakcji maleje w badanym układzie ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego do wartości stężenia około 4 lub 6 moli \cdot dm⁻³, a następnie wartości te dość znacznie wzrastają. Spowodowane to może być zmianą składu fazy organicznej i różną rozpuszczalnością powstających tam związków lub reakcją pomiędzy kwasem fosforowym i HTTA. Rozpuszczalność utworzonych związków jest większa w izooktanie. Wzrost stężenia HTTA pociąga za sobą także zwiększenie stopnia ekstrakcji.

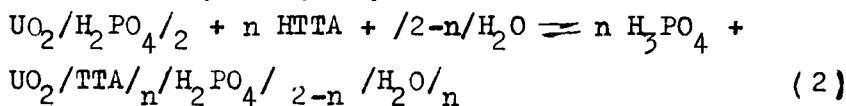
Tabela 2

Zmiany współczynnika ekstrakcji w zależności od stężenia HTTA

[H ₃ PO ₄] faza wodna	izooktan			benzen		
	[HTTA]	D (10 ⁻²)	n pK	[HTTA]	D (10 ⁻²)	n pK
2,0	0,1	1,0	n=2,01 pK=0,60	0,1	0,16	n=1,96 pK=-019
	0,12	1,4		0,13	0,28	
	0,16	2,6		0,17	0,48	
	0,17	2,9		0,22	0,72	
	0,20	3,9		0,25	0,96	
	0,31	9,9		0,29	1,40	
	0,50	25,0		0,50	3,80	
3,0	0,10	0,50	n=1,96 pK=0,66	0,10	0,087	n=1,90 pK=-0,12
	0,15	1,20		0,18	0,28	
	0,21	2,9		0,22	0,47	
	0,33	5,5		0,30	0,77	

	0,36 0,39 0,50	6,6 7,6 12,60		0,35 0,40 0,50	0,96 1,40 2,00	
4,0	0,10 0,18 0,22 0,28 0,36 0,48 0,50	0,3 0,96 1,2 1,9 2,9 5,4 6,0	n=1,82 pK=0,60			
8,0	0,10 0,15 0,18 0,23 0,40 0,50	16,0 25,0 31,0 40,0 72,0 91,0	n=1,08 pK=1,14	0,10 0,11 0,16 0,28 0,36 0,38 0,50	6,3 6,6 9,9 10,0 25,0 30,0 37,0	n=1,14 pK=0,73

Proces ekstrakcji w badanym układzie można przedstawić za pomocą następującego schematu:

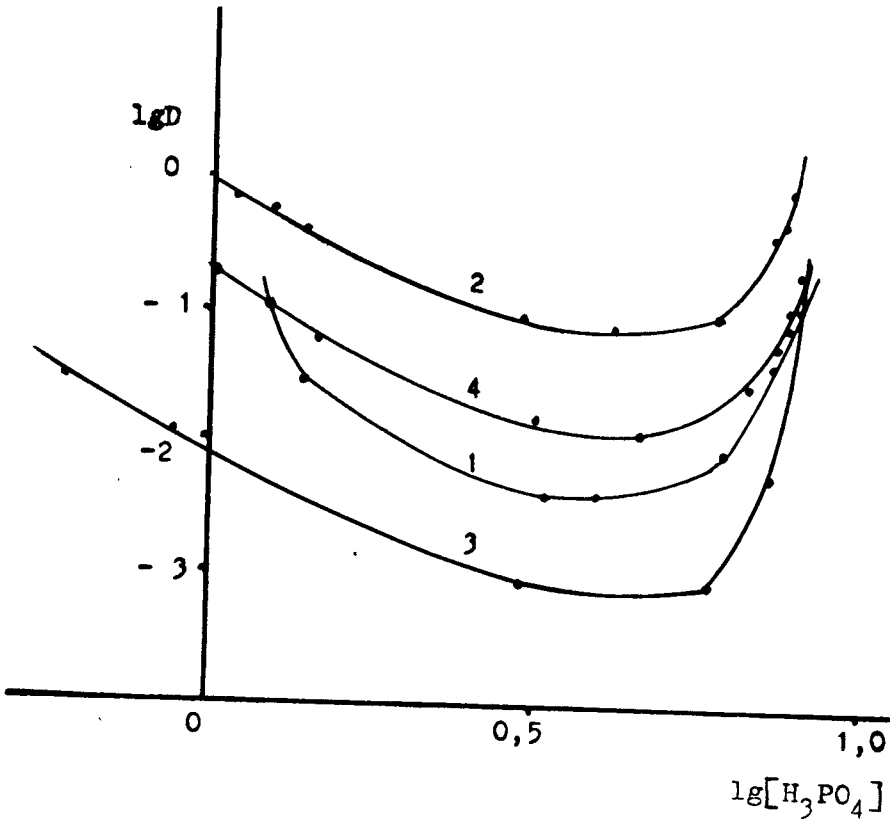


Stała równowagi reakcji (2) wyraża się następującym równaniem:

$$K = \frac{D [\text{H}_3\text{PO}_4]^n}{[\text{HTTA}]^n} \quad (3)$$

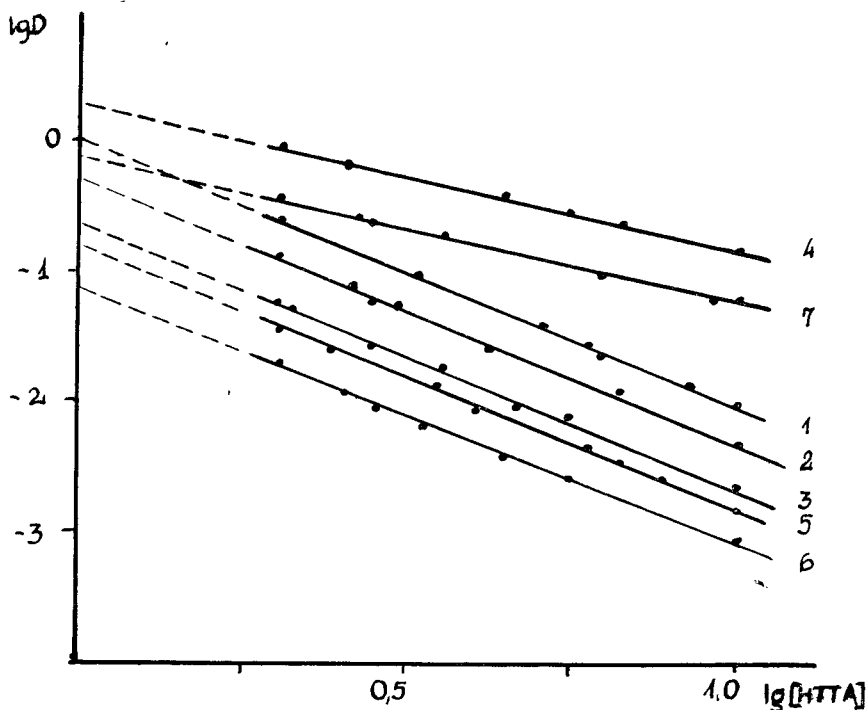
Przy stałym stężeniu kwasu fosforowego /dla danej serii/ w fazie wodnej, stopień ekstrakcji jest zależny tylko od stężenia HTTA:

$$D = K [\text{HTTA}]^n \quad (4)$$



Rys.1. Zmiany wartości $\lg D$ od wartości $\lg [H_3PO_4]$

- 1 - 0,1 molowy HTTA w izooktanie
- 2 - 0,5 molowy HTTA w izooktanie
- 3 - 0,1 molowy HTTA w benzenie
- 4 - 0,5 molowy HTTA w benzenie



Rys.2. Zależność wartości $\lg D$ od $\lg[HTTA]$

- 1 - 2 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - izooktan
- 2 - 3 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - izooktan
- 3 - 4 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - izooktan
- 4 - 8 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - izooktan
- 5 - 2 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - benzen
- 6 - 3 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - benzen
- 7 - 8 molowy H_3PO_4 , faza organiczna - benzen

Obliczone na podstawie równania (/4/) wartości współczynnika "n" wynoszą: 2 przy stężeniach H_3PO_4 2 - 4 mole $\cdot dm^{-3}$ oraz 1 przy stężeniu kwasu fosforowego 8 moli $\cdot dm^{-3}$. Obliczenia wykonano przy pomocy maszyny cyfrowej "Odra 1204".

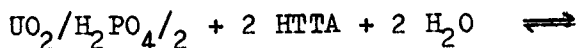
Analogiczne wyniki otrzymano z analiz fazy organicznej /tab.3/, która zawiera ponadto 2 mole wody przypadającej na 1 mol uranu /VI/.

Tabela 3

Stężenia U/VI/, HTTA, H_3PO_4 i H_2O w fazie organicznej oraz stosunki molowe reagentów

Rozpuszczalnik	[H_3PO_4] faza wodna	[HTTA]	[H_3PO_4]	[U/VI/]	[H_2O]	stosunki molowe		
						H_3PO_4 : U/VI/	H_2O : U/VI/	HTTA: U/VI/
izooktan	0,4	0,10	-	0,051	0,102	-	2,04	1,96
	2,0	0,10	-	0,049	0,100	-	2,04	2,04
benzen	2,0	0,10	-	0,052	0,11	-	2,20	2,00
	7,0	0,010	0,008	0,019	0,020	0,89	2,22	1,00
	7,0	0,025	0,024	0,022	0,048	1,09	2,18	1,00
	8,0	0,01	0,010	0,010	0,020	1,00	2,00	1,11
	8,0	0,025	0,023	0,025	0,053	0,92	2,12	1,13

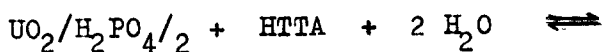
W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań można zaproponować następujące mechanizmy reakcji. Przy mniejszych stężeniach H_3PO_4 w fazie wodnej, tworzy się ulegająca ekstrakcji kompleks $UO_2/TTA/2/H_2O/2$:



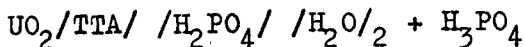
faza organiczna

faza wodna

Ze wzrostem stężenia H_3PO_4 współczynnik ekstrakcji maleje, co można objaśnić zmianą mechanizmu reakcji. Podobne zmiany wartości D obserwowano podczas ekstrakcji uranu /VI/ w innym układzie [7,19], a także niobu i cyrkonu [5] czy hafnu [6]. Zjawisko to tłumaczy się przyłączeniem 1 mola wody do HTTA - $\text{HTTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [20]. Przy stężeniach kwasu fosforowego 7 - 8 moli $\cdot \text{dm}^{-3}$ współczynnik ekstrakcji wzrasta, a faza organiczna zawiera jeden jon TTA^- oraz jeden jon H_2PO_4^- . W takim przypadku proces ekstrakcji można przedstawić równaniem:



(6)



faza organiczna

faza wodna

Z równania (2) obliczono stałe równowag zachodzących w układzie procesów /procesy sumaryczne/. Wartości $\lg K$ wynoszą odpowiednio /tab.2 /:

dla reakcji (5) - 0,60 + 0,66 w izooktanie

oraz - 0,12 + -0,19 w benzenie

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych

dla reakcji (6) - 1,14 w izooktanie
 oraz 0,73 w benzenie

Stosunkowo małe wartości stopnia ekstrakcji /tab.1/ wskazują, że przy zastosowaniu kwasu fosforowego i tienoilotrójfluoroacetonu zachodzi konieczność kilkakrotnej ekstrakcji w celu przeprowadzenia związków uranu /VI/ do fazy organicznej. Niezbyt duże wartości stopnia ekstrakcji mogą być uwarunkowane małą rozpuszczalnością kompleksów w izooktanie i benzenie.

Literatura

1. Brandel W., Kin J.: Chemia i technologia chemiczna ,
 Zeszyty Naukowe ATR w Bydgoszczy /w druku/
2. Crowther P., Moore F.L.: Anal.Chem. 36,685, 1964
3. Dyrssen D.J.: J. Inorg. Nucl.Chem. 8,291, 1958
4. Fischer K.: Aquametry, New York 1948
5. Grose-Ruyken H. et al.: Theory and Structure of Compl.
 Comp., Proc.Symp., Wrocław, Poland 1964
6. Hala J.: Proc. of the Int.Conference, Gothenburg ,
 Sweden 1966
7. Hardy C.J.: J.Inorg.Nucl.Chem. 21,348, 1961
8. Irving H.M.: Quart. Revs. 5,200, 1951

9. Irving H.M., Edgington D.: J. Inorg. Nucl.Chem. 15 ,
158, 1960
10. Irving H.M., Edgington D.: ibid. 20,314,1961
11. Khopkar S.M., De Sen A.K.: Anal.Chem. 32.478,1960
12. Liberti A.et al.: J. Inorg. Nucl.Chem.25,4,1963
13. Majumadar S.K., De Sen A.K.: Anal.Chem. 32,1337,1960
14. Moore F.L., Fairman W.D.: Anal.Chem. 27,195,1955
15. Munakata M.: Jap. Anal. 23, 1506, 1974
16. Martell A.E., Calvin M.: The Chemistry of the Metal
Chelate Compounds, Prentice - Hall, New York 1952.
17. Poskanzer A.M., Foreman B.M.: J.Inorg. Nucl.Chem.16,
325, 1967
18. Schweitzer G.K., van Wills W.: Anal. Chim.Acta 36 ,
77, 1967
19. Sato T.J.: J.Inorg. Nucl. Chem. 25, 109, 1963
20. Wang S.M., Park D.Y., Li N.C.: Proc.of the Int.
Conference, Gothenburg, Sweden 1966

Ekstrakcja uranu /VI/ z roztworów wodnych

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА /VI/ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ ТИЕНОИЛОТРИФТОРАЦЕТОНА

Резюме

Методом экстракции была исследована система UO_3 -HTTA- H_3PO_4 .
Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты и HTTA
на коэффициент экстракции. Также была установлена возможность
образования комплексов в составе $[UO_2/TTA/2/H_2O/2]$,
а также $[UO_2/TTA/ /H_2PO_4/ /H_2O/2]$.

THE EXTRACTION OF URANIUM /VI/ FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF PHOSPHORIC
ACID BY MEANS OF TIHENOYLTRIFLUORACETONE

Summary

By means of the extraction method there has been examined the
system UO_3 -HTTA- H_3PO_4 . The influence of the concentration of pho-
sphoric acid and HTTA on the extraction coefficient has been dete-
rmined. There has been ascertained the possibility of forming com-
pounds $UO_2/TTA/2/H_2O/2$ as well as $UO_2/TTA/ /H_2PO_4/ /H_2O/2$.

Włodzimierz Brandel
Jolanta Kin

EKSTRAKCYJA URANU /VI/ ZA POMOCĄ MIESZANINY TLENKU TRÓJ-
N-OKTYLOFOSFINY I TIENOILOTRÓJFLUOROACETONU Z WODNYCH
ROZTWORÓW KWASU FOSFOROWEGO

Zbadano wpływ stężenia kwasu fosforowego oraz stężeń TOPO i HTTA na wielkość współczynników ekstrakcji. Stwierdzono, że w układzie może tworzyć się związek kompleksowy o składzie $[UO_2 TOPO/2/TTA_2]$. Stopień ekstrakcji osiąga bardzo dużą wartość i mieszanina TOPO - HTTA może mieć zastosowanie praktyczne.

1. Wstęp

Obojętne związki fosforoorganiczne i dwuketony mają szerokie zastosowanie do ekstrakcji jonów metali [6,7,12,15,17,19,20,24] zarówno w układach izolowanych jak i w mieszaninach. Badaniom mechanizmów ekstrakcji w układach

kation metalu - kwas - związek fosforoorganiczny - -dwuketon poświęcono szereg prac [8,9,10,13]. Ekstrakcję prowadzono przeważnie z roztworów kwasu solnego, nadchlorowego, azotowego, octowego. W charakterze związków fosforoorganicznych najczęściej stosowano fosforan trójbutylowy /TBP/ lub tlenek trój-n-oktylofosfiny /TOPO/ , natomiast jako β - dwuketon używano najczęściej benzoilotrójfluoroaceton /BTA/ lub tienoilotrójfluoroaceton /HTTA/. W zależności od ekstrahowanego kationu obserwowano wzrost [3] lub obniżenie [22] stopnia ekstrakcji w porównaniu ze stopniem ekstrakcji uzyskiwanym przy zastosowaniu pojedynczych ekstrahentów.

Biorąc pod uwagę własności ekstrakcyjne tlenku-n-trójoktylofosfiny i tienoilotrójfluoroacetonu [11,18,21,25] , a także duże znaczenie kwasu fosforowego w technologii ekstrakcji uranu [14] podjęto badania nad układem U /VI/ - H_3PO_4 - TOPO - HTTA.

2. Metodyka badań

Zakres prac obejmuje badania wpływu stężeń kwasu fosforowego, TOPO i HTTA na wartość współczynnika ekstrakcji, a także próby ustalenia składu utworzonego w układzie kompleksu. Jako rozpuszczalników używano izooktanu oraz benzenu. Roztwór wodny zawierający jon uranowy przygotowano przez rozpuszczenie UO_3 w kwasie fo-

Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku

sforowym o znanym stężeniu. Stężenie H_3PO_4 w fazie wodnej oznaczono metodą alkalimetryczną, natomiast stężenie uranu /VI/ w fazie organicznej metodą wanadanometryczną [1]. Roztwory TOPO i HTTA w izooktanie i benzene sporządzono ze ściśle określonych odważek.

Stan równowagi pomiędzy fazą wodną i organiczną osiągnięto przez zmieszanie odpowiednich roztworów i wytrząsanie /w temperaturze 298 K/ za pomocą wytrząsarki.

Badania zależności współczynnika ekstrakcji D przeprowadzono metodą maksymalnego nasycenia [10].

W otrzymanych fazach organicznych oznaczono zawartość uranu [1], fosforu w postaci molibdenianofosforanu amonowego [2] oraz stężenie wody [5].

Tabela 1

Zmiany współczynnika i stopnia ekstrakcji uranu /VI/ w zależności od stężeń TOPO oraz HTTA. Wyjściowe stężenie U /VI/ w fazie wodnej - $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol·dm⁻³

[H ₃ PO ₄] faza wodna	izooktan					[H ₃ PO ₄] faza wodna	benzen					
	[HTTA]	[TOPO]	[U/VI/] /10 ⁻³ /	D	E %		n	[HTTA]	[TOPO]	[U/VI/] /10 ⁻³ /	D	E %
1,5	0,1	0,015	0,90	0,27	21,26	1,88	0,1	0,040	3,10	2,82	73,82	2,02
		0,018	1,16	0,38	27,54			0,058	3,60	6,00	85,71	
		0,050	2,82	2,04	67,10			0,070	3,80	9,50	90,47	
1,5	0,5	0,100	3,81	9,77	90,71	1,93	0,5	0,100	3,58	18,09	94,76	2,00
		0,180	4,06	29,00	96,67			0,150	4,10	41,00	97,62	
		0,009	3,02	2,56	71,91			0,014	2,80	2,00	66,67	
1,5	0,5	0,017	3,75	8,33	89,28	2,04	0,069	0,018	3,22	3,28	76,63	2,12
		0,018	3,81	9,77	90,71			0,023	3,55	5,40	84,37	
		0,030	4,05	27,00	96,43			0,040	3,95	15,80	94,05	
1,5	0,080	0,050	4,14	69,00	98,57	2,04	0,170	0,055	4,07	31,31	96,90	2,12
	0,015	0,90	0,27	21,26	0,032			2,53	1,15	53,49		
	0,018	1,15	0,38	27,54	0,065			3,56	5,70	85,07		
1,5	0,034	2,52	1,50	60,00	89,28	0,1	0,1	3,64	6,50	86,67	2,12	
	0,062	3,45	4,60	82,14			0,120	3,99	19,00	95,00		
	0,080	3,75	8,33	89,28			0,170	4,10	41,10	97,62		

c.d.tabeli 1

Zmiany współczynnika i stopnia ekstrakcji uranu /VI/ w zależności od stężeń TOPO oraz HTTA. Wyjściowe stężenie U/VI/ w fazie wodnej - $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

[H ₃ PO ₄] faza wodna		izooktan					benzen					
[HTTA]	[TOPO]	[U/VI/] /10 ⁻³ /	D	E %	n	[H ₃ PO ₄] faza wodna	[HTTA]	[TOPO]	[U/VI/] /10 ⁻³ /	D	E %	n
0,005		2,52	0,67	40,12			0,018		3,26	3,47	77,63	
0,015		3,56	5,70	85,07			0,026		3,72	7,75	88,57	
0,018		3,75	8,33	89,28	2,01	6,0	0,035	0,5	3,93	14,55	93,57	2,08
1,5	0,020	3,81	9,77	90,71			0,048		4,05	27,00	96,43	
	0,030	4,05	27,00	96,43			0,070		4,13	59,00	98,33	

Wszystkie stężenia wyrażono w molach na dm^3 .

3. Wyniki badań i wnioski

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabelach 1-3. Tabela 1 ilustruje zależność współczynnika i stopnia ekstrakcji E w zależności od stężenia TOPO lub HTTA przy stałym stężeniu jednego i zmiennym stężeniu drugiego ekstrahenta. Stężenie kwasu fosforowego w wyjściowym roztworze wodnym jest stałe dla danej serii.

Tabela 2

Zależność stopnia i współczynnika ekstrakcji od stężenia $[\text{H}_3\text{PO}_4] / [\text{TOPO}] : [\text{HTTA}] = 1 : 1 /$.

$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ faza wodna	$[\text{U} / \text{VI}]$ faza organiczna 10^{-3}	D	E %
2,5	3,21	3,20	76,19
3,0	3,33	3,82	79,28
3,5	3,49	4,91	83,09
4,4	3,66	6,76	87,14
6,0	3,78	9,00	90,00
7,8	3,85	11,00	91,67

Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku

W tabeli 3 zawarte są wyniki analiz faz organicznych, które otrzymano po ekstrakcji uranu /VI/ mieszaniną TOPO i HTTA.

Tabela 3

Wyniki analiz faz organicznych otrzymanych przez ekstrakcję uranu /VI/ mieszaniną TOPO i HTTA / 1 : 1 /

[H ₃ PO ₄] faza wodna	[TOPO] HTTA	[U/VI/] /10 ⁻³ /	[H ₂ O] /10 ⁻³ /	stosunek molowy			Rozpu - szczal - nik
				TOPO: U/VI/	HTTA: U/VI/	H ₂ O: U/VI/	
2,0	0,01	4,8	0,2	2,8	2,08	0,041	izooktan
2,55	0,01	4,9	0,2	2,04	2,04	0,048	
4,00	0,015	7,0	0,1	2,14	2,14	0,015	
2,0	0,01	4,9	0,4	2,04	2,04	0,081	benzen
2,5	0,01	4,9	0	2,04	2,04	-	
3,0	0,01	5,0	0,2	2,00	2,00	0,04	
3,0	0,02	10,0	0,4	2,00	2,00	0,04	
4,0	0,02	9,7	0	2,06	2,06	-	
5,55	0,01	5,0	0,2	2,00	2,00	0,04	
5,80	0,01	4,9	0,4	2,04	2,04	0,081	

Na podstawie rezultatów badań układu

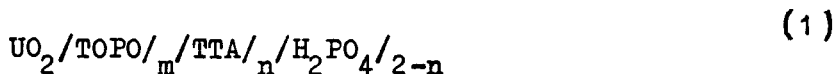
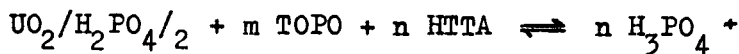
U/VI/ - H₃PO₄ - TOPO - HTTA nasuwają się następujące

wnioski:

1. Wzrost stężenia TOPO lub HTTA przy stałym stężeniu jednego z ekstrahentów powoduje także wzrost współczynnika ekstrakcji /tab. 1/. Stopień ekstrakcji osiąga bardzo duże wartości zarówno w benzenie jak i w izooktanie - w granicach 90 - 98%.

Świadczy to o znacznej rozpuszczalności i trwałości powstałych w fazie organicznej kompleksów. Istnieje więc możliwość praktycznego wykorzystania mieszaniny TOPO i HTTA do ekstrakcji uranu /VI/ z roztworów wodnych kwasu fosforowego.

2. Przebieg ekstrakcji i tworzenia kompleksów w fazie organicznej w badanym układzie można przedstawić za pomocą następującego schematu:



Schemat nie uwzględnia możliwości tworzenia akwokompleksów. W poprzednich pracach [2] stwierdzono możliwość powstawania związków dla następujących wartości m i n :

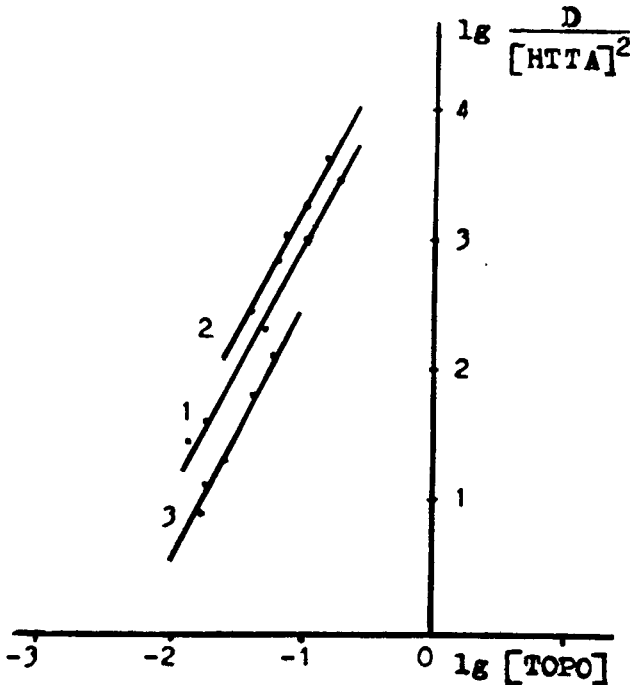


Stała równowagi reakcji (1) wyraża się równaniem:

Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku

$$K = \frac{D [H_3PO_4]^n}{[TOPO]^m [HTTA]^n}$$

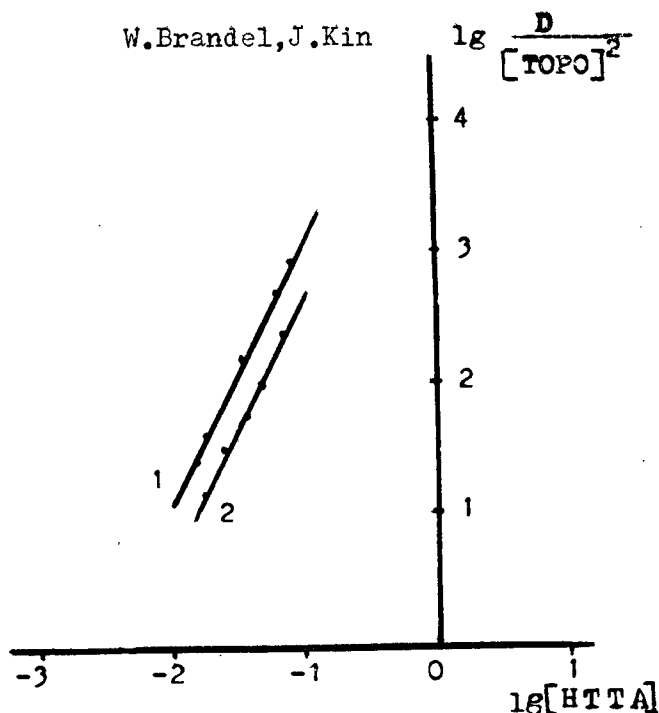
Współczynnik ekstrakcji D wyraża się w tym przypadku stosunkiem sumy stężeń kompleksów tworzących się w fazie organicznej do stężenia $UO_2/H_2PO_4/2$ w fazie wodnej.



Rys.1. Zmiany wartości $\lg D/[HTTA]^2$ w zależności od $\lg [TOPO]$

- 1 - 0,1 molowy HTTA ; 1,5 molowy H_3PO_4 /izooktan/
- 2 - 0,1 molowy HTTA ; 6,0 molowy H_3PO_4 /benzen/
- 3 - 0,5 molowy HTTA ; 6,0 molowy H_3PO_4 /benzen/

W.Brandel, J.Kin



Rys.2. Zmiany wartości $\lg D/[TOPO]^2$ w zależności od $\lg[HTTA]$

- 1 - 0,1 molowy TOPO ; 1,5 molowy H_3PO_4 /izooktar/
 2 - 0,5 molowy TOPO ; 6,0 molowy H_3PO_4 /benzen/

Ponieważ stężenie kwasu fosforowego w fazie wodnej jest stałe dla danej serii, to współczynnik ekstrakcji zależy tylko od stężeń TOPO i HTTA :

$$D = K' [TOPO]^m [HTTA]^n \quad (3)$$

Podobne wyrażenia dla układów wieloskładnikowych stosowano i w innych pracach [15, 16] .

Równanie (3) daje możliwość obliczenia współczynników kierunkowych prostych

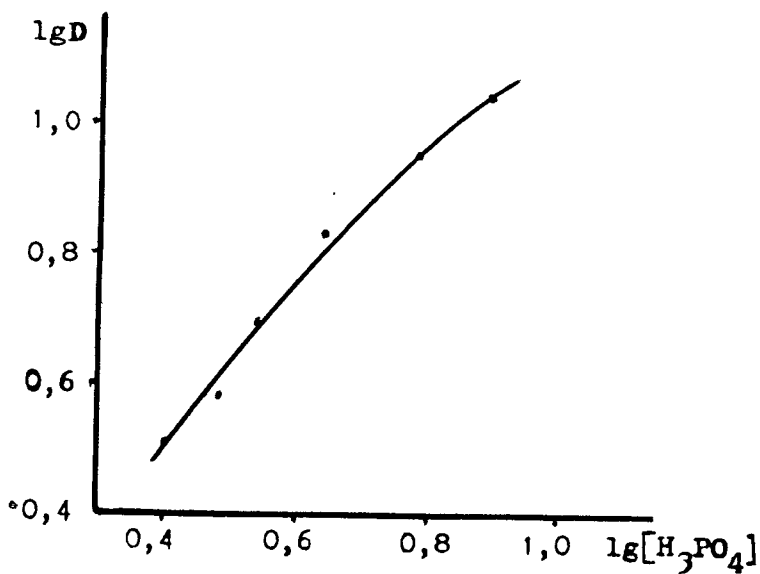
$$\lg \frac{D}{[TOPO]^m} = f (\lg [HTTA]) \quad (4)$$

Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku

$$\lg \frac{D}{[\text{HTTA}]^n} = f(\lg [\text{TOPO}]) \quad (5)$$

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zależności wyrażone równaniami (4) oraz (5). Współczynniki m i n obliczono metodą najmniejszych kwadratów przy pomocy maszyny cyfrowej Odra 1204.

Wartości m i n są równe i wynoszą 2. Można więc przypuszczać, że w fazie organicznej tworzy się kompleks o składzie $\text{UO}_2/\text{TOPO}/_2/\text{TTA}/_2$. Na podstawie analizy /tab.3 / stwierdzono obecność w fazie organicznej śladowych ilości wody, natomiast nie stwierdzono obecności jonu dwuwodorofosforanowego.



Rys.3. Zmiany wartości $\lg D$ od $\lg[\text{H}_3\text{PO}_4]$

$$-[\text{TOPO}] : [\text{HTTA}] = 1 : 1$$

3. Współczynnik ekstrakcji wzrasta ze wzrostem stężenia kwasu fosforowego w fazie wodnej /tabl.2, rys.3 /.
 Świadczy to o znacznym przesunięciu reakcji (1) w prawo i znikomym wpływie innych procesów, na przykład oddziaływania pomiędzy TOPO i HTTA, jak to ma miejsce w przypadku TOPO i sześciofluoroacetonu [23].
 Na kierunek reakcji wskazują również wartości $\lg K$ /dla procesu sumarycznego/ obliczone na podstawie równania (2). Wynoszą one odpowiednio:

w izooktanie - $\lg K = 5,34 \pm 0,09$

w benzenie - $\lg K = 6,47 \pm 0,32$

Literatura

1. Bakoš S.: Ž.Anal. Chim. 20, 820, 1965
2. Brandel W., Kin J.: Chemia i technologia chemiczna ,
Zeszyty Naukowe ATR
3. Cunninghame J.G. et. al: A E R E report C/M 215, 1954
4. Diamond K.M.: J.Phys.Chem. 61,69, 1957
5. Fischer K.: Agumetry, Interscience Publ. J.N.C., London 1948
6. Healay T.V.: J.Inorg, Nucl.Chem., 35,9, 1973

Ekstrakcja uranu /VI/ za pomocą mieszaniny tlenku

7. Hibbits J., Rosenberg A.F.: *Talanta*, II, 1462, 1964
8. Irving H., Edgington D.: *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 20, 314 , 1961
9. Irving H., Edgington D.: *ibid* 15, 158, 1960
10. Irving H., Edgington D.: *ibid* 21, 1969, 1961
11. Irving H.: *Quart.Revs.*, 5, 200 1951
12. Irving H.: *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 9, 36, 1974
13. Irving H.: *Solvent extraction chemistry Proc.of Int. Conf., Gothenburg, Sweden 1966*
14. Katz J.; Seaborg T.: *Chemia aktywnoców*, PWN Warszawa 1966
15. Makarov V.G. et al.: *Ż analit chemii*, 31, 460, 1976
16. Kononenko L. et al: *Chimija procesov ekstrakcji*, Moskwa 1972, s. 429
17. Rolf R.R.: *Anal.Chem.*, 36, 1398, 1964
18. Shepard B., Meinke W.W.: *USA At Energy Comm.Rep.AECU*, 3879, 1958
19. Specker H., Cromer M.Z.: *Ż.Anal.Chim.*, 11, 167, 1959
20. Tave G.M.: *Anal.Chem.*, 35, 985, 1963
21. Varga L.P., Hume D.N.: *Inorg.Chem.*, 3, 7, 1964
22. Wang S.: *Solvent Extration Chemistry*, Amsterdam 1969
23. Wang S. et al.: *Solvent Extration Chemistry, Proc.of the Int. Conf., Gothenburg, Sweden 1966*
24. White J.C., Ross W.: *USA At.Energy Comm.Rep.NAS- NS* , 3102, 1964
25. de Water J.: *J.Chim.phys.et.Chim.biol.*, 9, 1251, 1974

ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА /VI/ СМЕСЬЮ ТРИ-Н-ОКТИЛФОСФИНА
/ТОФО/ И ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВО-
РОВ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Методом экстракции изучена система $UO_3 - H_3PO_4 - TOFO - TTA$. Установлена зависимость коэффициента распределения от концентрации фосфорной кислоты и концентрации экстрагентов. Найдено, образование комплекса $UO_2/TOFO/2/TTA/2/$. Смесь ТОФО-ТТА вполне применима для практических целей

EXTRACTION OF URANIUM /VI/ FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF PHOSPHORIC ACID BY THE USE OF TRI-N-OCTYLPHOSPHINE OXIDE /TOPO/ AND THEONYL-TRIFLUOROACETONE /HTTA/

Summary

The system $U/VI/-TOPO-HTTA-H_3PO_4$ has been studied by means of the solvent extraction method. The dependence of the concentration of phosphoric acid, TOPO and HTTA on the distribution coefficient has been established. In the investigated system the complex compound $UO_2/TOPO/2/TTA/2$ is formed. Benzene and iso-octane were used as solvents.

Bogdan Dirska
Jacek Szymura

BADANIA STRUKTURY ADSORBENTÓW KRZEMIONKOWYCH METODAMI
PRZEŚWIETLENIOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

W pracy dokonano przeglądu metod przygotowania próbek do badań elektronomikroskopowych różnych adsorbentów krzemionkowych, m.in. metody opracowane lub zmodyfikowane przez autorów. Charakteryzują się one efektywnością i mogą być zastosowane do różnego rodzaju adsorbentów, substancji krzemionkowych i materiałów porowatych.

1. Wstęp

Adsorbenty produkowane na bazie krzemionki zyskały sobie w ostatnich latach trwałą pozycję wyrobów o szerokim zastosowaniu przemysłowym. Ze względu na dobre własności sorpcyjne, możliwość wielokrotnej regeneracji oraz nieczynność chemiczną i objętość fizjologiczną, stosowane są powszechnie jako materiały chłonne, osuszacze, nośniki katalizatorów itp.. W świetle wzrastającego w świecie zapotrzebowania na różnego rodzaju adsorbenty krzemionkowe, jak również w związku z dążeniem do stałej poprawy jakości tych wyrobów, dużego znaczenia nabierają badania nad



ich własnościami fizyko-chemicznymi w celu dokładnego poznania budowy i w konsekwencji lepszego wykorzystania ich w konkretnych rozwiązaniach inżynieryjno-aparaturowych . Do chwili obecnej przeważającą większość badań tego typu stanowią różnorodne pomiary izoterm adsorpcji par i gazów, będące metodami pośrednimi.

Niniejsza praca jest poświęcona omówieniu badań adsorbentów krzemionkowych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego i dotyczy dwóch głównych grup tych substancji : syntetycznych zeolitów (tzw. sita molekularne) oraz porowatych żeli krzemionkowych i glinowych. Nieliczne jak dotychczas badania adsorbentów krzemionkowych za pomocą mikroskopu elektronowego napotykały na znaczne trudności z powodu braku efektywnej metody preparacyjnej. W trakcie przeprowadzonych badań Autorzy dokonali szeregu usprawnień metod znanych oraz opracowali nową, efektywną i uniwersalną dla większości typów adsorbentów.

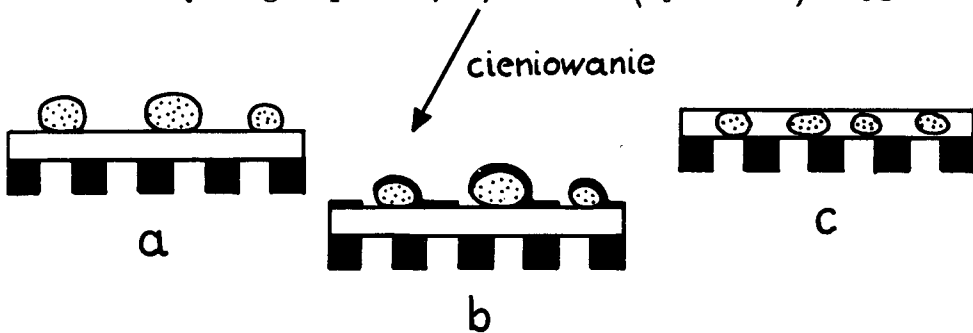
2. Metody preparacyjne adsorbentów do badań elektronomikroskopowych

2.1. Metody bezpośrednie

W najprostszej metodzie tzw. "suchej" badany adsorbent w postaci drobnego pyłu cząstki rzędu μm nanosi się mikropędzelkiem na siatkę przedmiotową, pokrytą błonką nośną z kolodium i strząsa nadmiar [8]. W wersji tzw.

Badnia struktury adsorbentów krzemionkowych

"mokrej" kroplę zawiesiny etanolowej po naniesieniu odparowuje się w temperaturze otoczenia [8,18,19]. Przygotowany według powyższych sposobów preparat (rys. 1.a) jest gotowy do obserwacji pod mikroskopem elektronowym. Niektórzy autorzy [5,9] zalecają dodatkowe pocienianie przez próżniowe odparowanie pod kątem do powierzchni preparatu metalu ciężkiego np.: Pt, Pd, lub Cr (rys. 1.b). Wygodna



Rys.1. Schemat preparatów elektromikroskopowych do obserwacji bezpośrednich: a/ obiekt naniesiony na siatkę z błonką nośnika, b/ dodatkowo pocieniony metalem, c/ preparat bezpośredni z cząstkami adsorbenta wbudowanymi w błonkę nośnika

okazała się metoda otrzymywania preparatów z cząstkami adsorbenta "wbudowanymi" w błonkę nośną (rys.1.c) [22]. W celu sporządzenia takiego preparatu sproszkowany obiekt miesza się z 2 % roztworem kolodium w octanie n-amyłowym. Kroplę roztworu wylewa się na powierzchnię wody i po odparowaniu rozpuszczalnika na uformowanej błonce układa się siatki przedmiotowe. Wyłowienia siatek z osadzoną na nich błonką zawierającą cząstki adsorbenta dokonuje się za pomocą szkiełka przedmiotowego.

Zamiast kolodium w charakterze błonki nośnej można użyć trwalszej i bardziej wytrzymałej na długotrwałe prześwietlanie strumieniem elektronów, błonki węglowej. Dla uzyskania w możliwie szybki i wygodny sposób siatek przedmiotowych pokrytych błonką węglową stosuje się niżej przedstawiony tok postępowania. Pod kloszem próżniowym napy larki paruje się węgiel z grafitowych elektrod [3]. Osadza się on na powierzchni świeżo rozłupanej miki. Powstałą błonkę oddziela się od miki przez zanurzenie w wodzie i wyławia na siatki przedmiotowe. Grubość naparowanej błonki można regulować poprzez zmianę odległości płytki miki od punktu styku elektrod lub też zmieniając czas naparowania.

W preparatyce elektronomikroskopowej adsorbentów w stanie rozdrobnionym niezwykle ważnym zagadnieniem okazało się zapobieganie procesom agregacji cząstek w większe skupiska (agregaty). To niekorzystne zjawisko może zachodzić w trakcie przechowywania (agregacja), w czasie nanoszenia zawiesin oraz wysychania z nich cieczy dyspergujących (agregacja wtórna). W praktyce usuwa się je podając zawiesiny parominutowemu działaniu ultradźwięków [2, 16], w specjalnym generatorze (10-30 kHz).

Oceniając metody bezpośrednie należy podkreślić, że największą ich zaletą jest szybkość i mały stopień trudności. Nadają się one doskonale do wyznaczania charakterystyk granulometryczno-morfologicznych rozdrobnionych adsorbentów [10, 17], a więc pozwalają na uzyskiwanie danych

ilościowych. Poza tym są one niezastąpione przy badaniu struktury krystalicznej wybranych cząstek metodą mikrodyfrakcji i dyfrakcji elektronów.

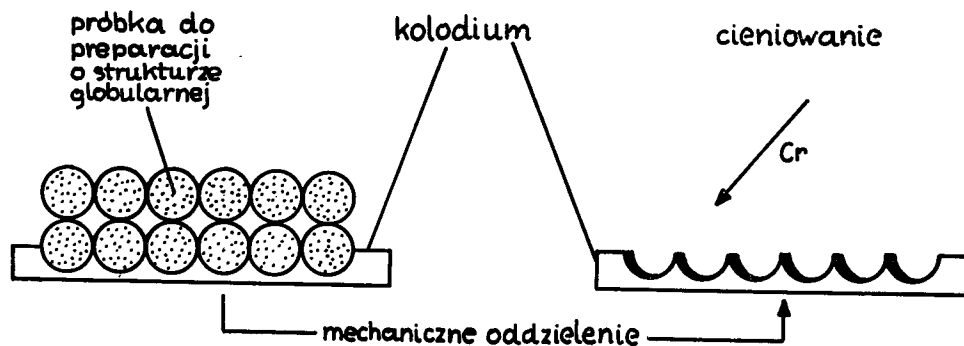
2.2. Metody pośrednie

Metody pośrednie w przeważającej części oparte są na wykorzystaniu techniki replik jednostopniowych i dwustopniowych. Należą tutaj również metody pozwalające na odwzorowanie wewnętrznego układu porów w adsorbencie przez ich wypełnienie polimerem i usunięcie adsorbentu przez wytrawienie.

2.2.1. Repliki jednostopniowe

Do badań adsorbentów za pomocą mikroskopu elektronowego powszechnie stosuje się repliki jednostopniowe z substancji wielkocząsteczkowych [12,13,14,21] oraz naparowane w próżni [7,11]. Zasada otrzymywania replik jednostopniowych polimerowych polega na pokryciu fragmentu powierzchni adsorbenta cienką błonką z substancji wielkocząsteczkowej. Najczęściej do tego celu używa się 1 % roztworu kolodiu w alkoholu n-amyłowym. Błonekę po zdjęciu (np. przez mechaniczne oderwanie) cieniuje się chromem dla powiększenia kontrastu. Schemat otrzymywania kolodionowej repliki jednostopniowej z fragmentu adsorbenta o budowie

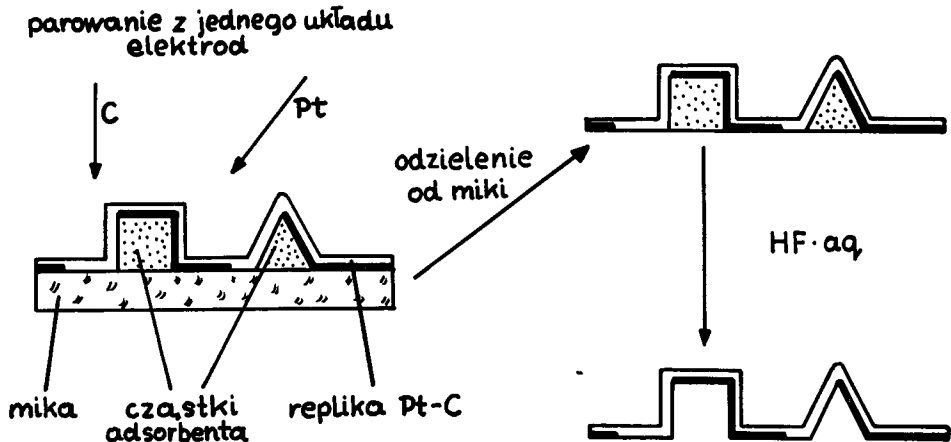
globularnej przedstawiony został na rysunku 2. Zamiast



Rys.2. Schemat otrzymywania jednoetapowej repliki kolodionowej z adsorbentu o budowie globularnej

kolodium można użyć poliwinylformaldehydu lub kwasu poliakrylowego, które odznaczają się lepszą stabilnością termiczną. Opisane repliki polimerowe są wrażliwe na odkształcenia mechaniczne, nietrwałe termicznie i łatwo ulegają działaniu różnych agresywnych substancji chemicznych. Ich zdolność rozdzielcza, częstokroć niższa od 10 nm okazała się niewystarczająca. Powyższych wad pozbawione są jednoetapowe repliki węglowe. Przewyższają one repliki polimerowe, dając zdolność rozdzielczą w granicach 4 - 5 nm.

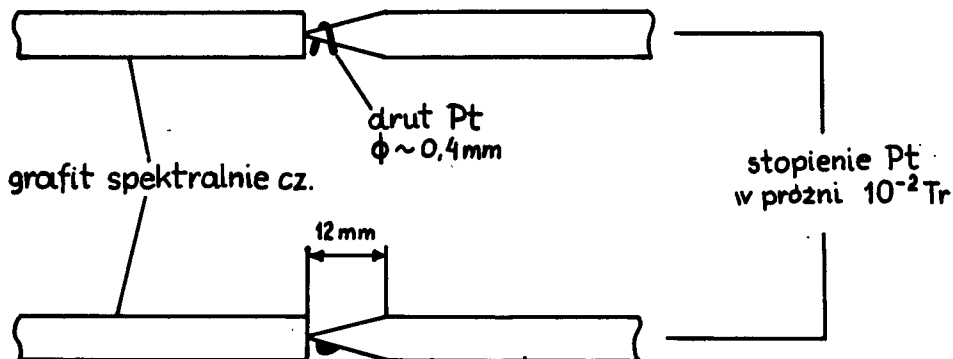
Do badań adsorbentów krzemionkowych autorzy zmodyfikowali opisaną wcześniej metodę otrzymywania replik z substancji o wysokim stopniu rozdrobnienia [2,20]. Istotę



Rys.3. Schemat otrzymywania preparatu z cząstek adsorbentu krzemionkowego metodą cieniowanej jednostopniowej repliki węglowej

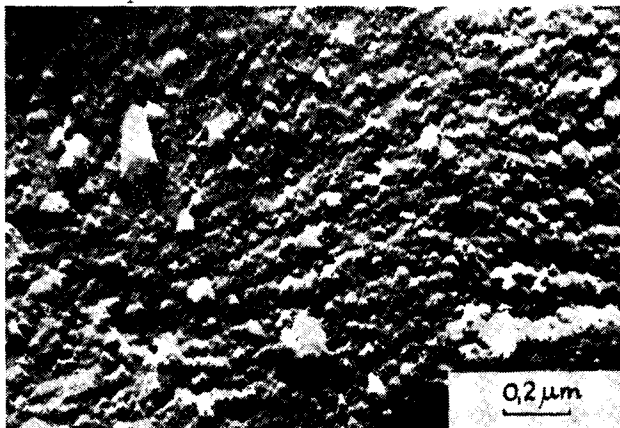
metody wyjaśnia schemat przedstawiony na rysunku 3. Do badań użyto próbek silikażelu szerokoporowatego SKM-3 o powierzchni właściwej ok $500 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz wąskoporowatego SMG o powierzchni właściwej ok $600 \text{ m}^2/\text{g}$ produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych. Granule żeli rozdrobniono w móżdzierzu agatowym na proszek o rozmiarach cząstek rzę-

du kilku μm , a następnie наносzono na świeżo rozłupaną płytkę miki w postaci gęstych suspensji etanolowych. Cieniowanie platyną i naparowanie węglem przeprowadzono za pomocą zestawu elektrod pokazanych na rysunku 4. Po



Rys.4. Przygotowanie elektrody grafitowej z "wtopioną" w jej ostrze platyną [1]

oddzieleniu od miki, wbudowane cząstki silikażelu wytrawiono w 20 % wodnym roztworze HF z dodatkiem kilku kropli stężonego kwasu siarkowego. Fragmenty wielokrotnie płukanych w wodzie replik wyłowiono na siatki przedmiotowe z miedzi Polaron 200 mesh. Wszystkie preparaty przygotowywane według opisanej metody wykazały duży kontrast (rys.5) oraz wysoką odporność na długotrwałe prześwietlanie w mikroskopie elektronowym przy napięciach przyspieszających 80 i 100 kV. Stwierdzono dobrą powtarzalność wyników i



Rys.5. Elektronomikro-
fotografia mikro -
przełomu wąskoporo-
watego żelu krze -
mionkowego SMG

zdolność rozdzielczą rzędu 4 nm.

Podobną procedurę zastosowali autorzy do badań syntetycznych zeolitów kapilarnych z serii ZK-4A i ZK-5A produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych z tą tylko różnicą, że zastosowano do nich technikę jednostopniowej repliki węglowej w wersji bezcieniowej, naparowanej za pomocą napyłarki Zeiss Jena, zaopatrzonej w stół obrotowy wirujący z prędkością 200 obr/min. Elektronomikrofotografia (rys.6) przedstawia wygląd mikrokryształów zeolitu syntetycznego ZK-4A stosowanego w petrochemii. Szczegółowe wyniki badań silikażeli i sit molekularnych dokonane powyższą metodą zawarte są w pracach [7,20,21].



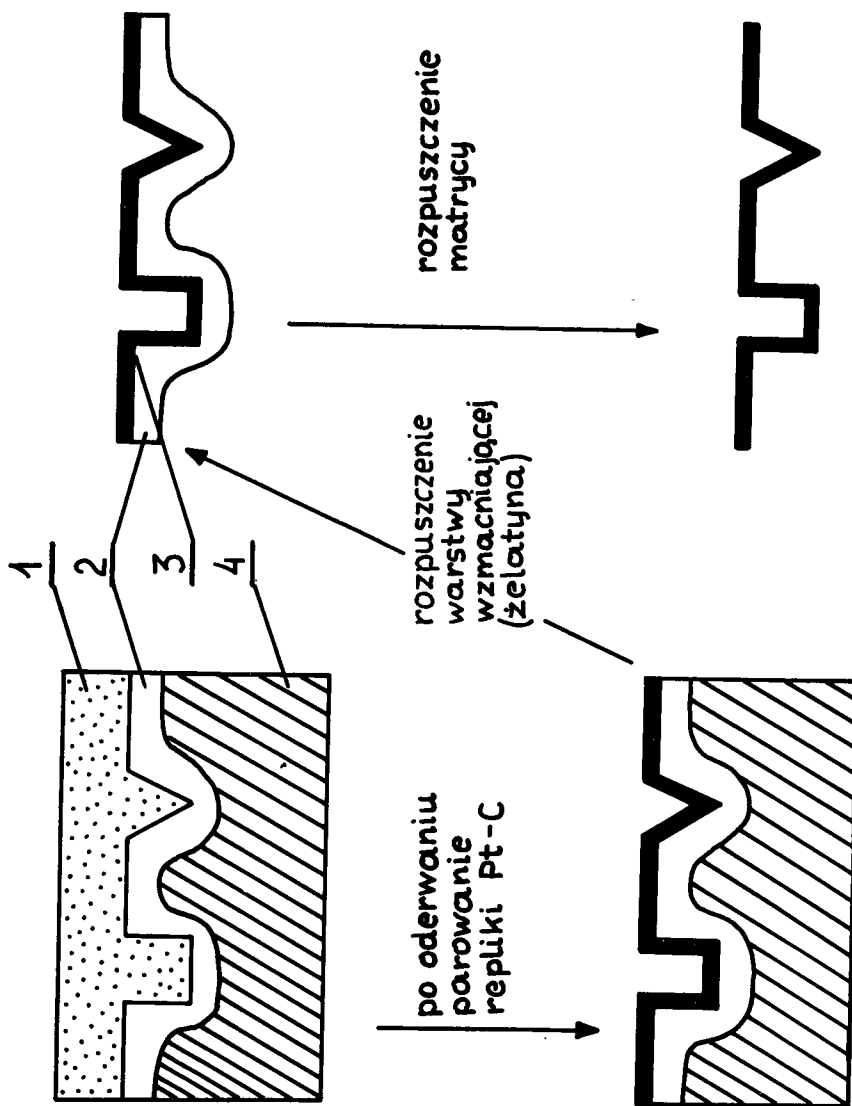
Rys.6. Elektronomikro-
fotografia mikrokry-
ształów zeolitu ka -
pilarnego ZK-4A

Elektronomikrofotografie adsorbentów (rys. 5 i 6) oddają wiernie kształt i wygląd powierzchni adsorbentów. Elementy struktury np.: uskoki, defekty, globule oraz ogólny zarys mikrotopografii powierzchni (niewidoczne w przypadku metody obserwacji bezpośredniej), są wyraźne w wyniku zastosowania opracowanej metody. Używając replik w wersji cieniowanej, można z łatwością obliczyć wysokość lub głębokość utworów powierzchniowych h na podstawie długości rzucanego cienia l oraz kąta cieniowania θ wychodząc z prostej relacji:

$$h = l \cdot \operatorname{tg} \theta$$

2.2.2. Repliki dwustopniowe matrycowe

Repliki dwustopniowe wykazują zdolność rozdzielczą gorszą od 10 nm, lecz mimo to są często stosowane do badań adsorbentów krzemionkowych, materiałów budowlanych i szkielek porowatych [12, 13, 14, 21]. Schemat wykonania repliki dwustopniowej przedstawiono na rys. 7. Jako materiału na matrycę najlepiej jest użyć 5 - 8 % wodnego roztworu kwasu poliakrylowego, który po odparowaniu wody w temperaturze pokojowej tworzy sztywną, przezroczystą błonkę. Po mechanicznym oddzieleniu od powierzchni obiektu w ten sposób uformowanej matrycy, cieniuje się ją platyną i naparowuje węglem. W końcowym stadium matrycę usuwa się przez rozpuszczenie w wodzie. Obok kwasu poliakrylowego



Rys.7. Schemat preparacji repliki dwustopniowej: 1/ adsorbent, 2/ matryca, 3/ replika Pt - C, 4/ warstwa wzmacniająca z żelatyny

na matrycę nadaje się również polistyren. W tym celu małe fragmenty folii polistyrenowej o grubości ok. 0,2 mm spęcznia się w benzenie, a następnie układa na powierzchni badanego adsorbenta np.: może to być powierzchnia przełomu granuli silikażelu. Po odparowaniu benzenu matrycę odrywa się od podłoża i dalszy proces preparacji prowadzi się jak w przypadku kwasu poliakrylowego. Niektórzy autorzy polecają w ostatniej fazie naparowanie na matrycę dwutlenku krzemu SiO_2 , który charakteryzuje się wysokim stopniem migracji cząsteczek po powierzchni [13].

2.2.3. Inne metody pośrednie

Łukjanowicz i Koljucki [15] opracowali oryginalną metodę badania struktury substancji porowatych, polegającą na otrzymaniu polimerowej matrycy, wypełniającej układ pustych przestrzeni porów badanego obiektu. Matryca ta po oddzieleniu od substancji pierwotnej i wzmocnieniu przez naparowanie na węgiel, odzwierciedla pod mikroskopem elektronowym układ wewnętrzny porów w formie tzw. "ażurowej konstrukcji". Powyższa metoda zaproponowana przez jej twórców dla materiałów budowlanych może być z powodzeniem zastosowana do adsorbentów o dużych rozmiarach porów (np.: szerokoporowate żele chromatograficzne o powierzchni właściwej od kilkunastu do $100 \text{ m}^2/\text{g}$). Tok postępowania jest następujący. Kawałki adsorbenta o rozmiarach kil-

ku mm wrzuca się do mieszaniny metakrylanu metylu i nad-tlenku benzoilu (w stosunku 50 : 1) i po przeprowadzeniu reakcji polimeryzacji w temperaturze 333 K (ok. 20 godz) usuwa się adsorbent przez rozтворzenie w 20 % wodnym roz-tworze HF. Pozostałość dysperguje się w środowisku wod-nym za pomocą ultradźwięków do rozmiarów rzędu kilka μm . Kroplę suspensji wodnej nanosi się na siatkę przedmioto-wą, pokrytą błonką nośną z węgla i odparowuje wodę pod próżnią 10^{-2} Tr, co zapobiega wtórnej agregacji cząstek. Na siatki naparowuje się cienką warstwę węgla lub chromu w celu powiększenia trwałości preparatu.

3. Wnioski

Zastosowanie mikroskopu elektronowego niezależnie od innych metod fizykochemicznych np.: pomiar izoterm BET, chromatografia, mikrokalorymetria, derywatografia itp. po-zwoliło na wzbogacenie wiedzy o adsorbentach krzemionko-wych, w tym prześledzenie morfologii i dyspersji mikro-kryształów zeolitów syntetycznych, dokonanie szeregu a-naliz granulometrycznych różnych typów sit molekularnych [6,7], oraz zaobserwowanie subtelnych różnic w budowie globularnej silikażeli o zbliżonych wartościach powierz-chni właściwej [7,20]. Analiza materiału obserwacyjnego pozwoliła na dokonanie oceny przydatności badanych ad-sorbentów jako katalizatorów stosowanych do syntezy bez

wodnika ftalowego w Kędzierzyńskich Zakładach Azotowych [7]. Jednocześnie dały one możliwość śledzenia metodą mikroskopii elektronowej zmian struktury szkieletu żelu w zależności od warunków (pH, temperatura) podczas koagulacji, synerезy i suszenia hydrożelu oraz w zależności od charakteru elektrolitu użytego jako cieczy przemawiającej.

Przedstawione w niniejszej pracy metody preparacyjnej, ne charakteryzują się dużą efektywnością. Mogą one zostać rozciągnięte na inne substancje krzemionkowe np.: materiały budowlane, gliny, szkła porowate, kwarc, obiekty ceramiczne, glinokrzemiany naturalne i minerały. Szereg użytecznych operacji preparacyjnych, opisanych w szczegółach pomijanych zazwyczaj w literaturze, stwarza możliwość łatwego wykorzystania tych metod w praktyce laboratoryjnej.

Literatura

1. Balcerzyk E. Przygotowanie elektrod do jednoczesnego naporowania węgla i platyny, Łódź 1973, praca nieopublikowana
2. Balcerzyk E., Całka W.: Zeszyty Problemowe IWSS Włókna chemiczne, Łódź 2, 95 1974
3. Bradley D.E.: Brit.J.Appl.Phys., 5, 65, 1954
4. Bradley D.E.: Techniques for Electron Microscopy, Oxford 1967, red., D.Kay, rozdz. 5
5. Bradford E.G., Vanderhoff J.W.: J.Appl.Phys., 26, 864

6. Dirska B., Szymura J.: Zeszyty Naukowe ATR nr 15, Chemia i Technologia Chemiczna Bydgoszcz, 1,3, 1975
7. Dirska B., Szymura J., Balcerzyk E.: Opracowanie metod preparacyjnych do elektronomikroskopii zeolitów kapilarnych i silikażeli produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych, praca nieopublikowana
8. Hałas A., Szymański H.: Mikroskopy elektronowe, Warszawa 1965, s. 302
9. Heidenreich R.D., Calbick C.J.: Physical methods in chemical analysis, vol 1, New York-London, 1960, s. 568
10. Jegorowa E.N., Żdanow S.P.: Chemia ceolitów, Izd. Nauka, Leningrad, 1968
11. Kadykin J.M., Kozlenkow L.N.: Zaw. Lab., XXXII, 2, 190, 1966
12. Lebiediew W.: Elektronnaja mikroskopia. Izd. Nauka, Moskwa 1954
13. Leontjew E.A., Łukjanowicz W.M.: DAN SSSR, 103, 1039, 1955
14. Łukjanowicz M.: Elektronnaja mikroskopia w fiziko-chemicznych issledowanijach, Izd. Nauka, Moskwa 1960
15. Łukjanowicz W.M., Koljucki B.N.: Żurn. Fiz. Chim., 48, 2131, 1974
16. Matuszek J.: Ultrazwukowaja tiechnika, Izd. Miertakłur-gizdat, Moskwa, 1962
17. Nikolina W.J., Knysz L.I., Wojciechowski A.E., Oboznaj L.I.: Adsorbienty, ich sintiez swojstwa i primienienije Izd. Nauka, Leningrad, 1968.

18. Reimer L.: Elektronenmikroskopische Untersuchungs -
und Präparationsmethoden, Springer-Verlag 1959, s.203
19. Szymura J.: Błonki nośne w preparatyce elektromikro -
skopowej, praca nieopublikowana.
20. Szymura J.Dirska B., Rev.Roum.de Chim., 21, 1103, 1976
21. Vogel V.: Structure and crystallization of glasses ,
Pergamon Press, Oxford 1971, s. 205
22. Vojuckij S.S., Panicz R.M.: Praktikum po kołłoidnoj
chimii i elektronnoj mikroskopii, Izd.Chimia, Moskwa
1974, s. 137

Badania struktury adsorbentów krzemionkowych

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМНЫХ АДСОРБЕНТОВ
МЕТОДАМИ ТРАНСМНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Резюме

Работа представляет известные методы получения образцов для электрономикроскопических исследований кремнеземных адсорбентов, а также ряд методов модифицированных авторами. Все они очень эффективны для разных адсорбентов и пористых кремнеземных материалов.

INVESTIGATIONS OF SILICA ADSORBENTS BY MEANS OF TRANSMISSION
ELECTRON MICROSCOPY METHODS

Summary

The review of specimen preparation methods for electron microscopy of silica adsorbents has been presented. The described methods can be applied to various adsorbents and porous silica materials.

Władysław Jańczak
Barbara Przybylska

KREDY W PASTACH I ODLEWANYCH FOLIACH Z POLI/CHLORKU WINYLU/

Pasty PCW sporządzono z kredami strącanymi i naturalnymi powlekami różną ilością stearyny. Stwierdzono korzystny wpływ powlekania kred na większość badanych reologicznych i fizykochemicznych własności past i odlewanych folii.

1. Wstęp

Stosowanie napełniaczy do past polichlorowinyłowych jest utrudnione, ponieważ w sposób niepożądany zwiększają one lepkość tych past. Zjawisko to występuje tym silniej, im napełniacze wykazują większą chłonność zmiękczacza [1,2].

2. Metodyka badań

Do badań użyto past o następujących składach /% wag/:

PCW -/Vestolit 7001 "CW Hüls", RFN/	43,5;	42,2;	41,0;	39, 1
Ergoplast DOF - /ZTS "Boryszew-ERG"/	55,6;	53,9;	52,2;	50,1
Ergoterm BMB - /ZTS "Boryszew-Erg"/	0,9;	0,9;	0,8;	0,8
Kreda	0	3,0	6,0	10,0

W badanych pastach celowo zastosowano większą ilość zmiękczacza, ażeby bardziej uwidocznić wpływ napełniaczy, zwłaszcza na zmiany sedymentacji.

Jako napełniaczy użyto strącanego węgla wapniowego gat.E, oznaczonego symbolem WWS, produkcji Inowrocławskich Zakładów Chemicznych oraz frakcji kredy naturalnej /ZS/ o ziarnach $< 20 \mu\text{m}$ produkowanej przez Zakłady Górniczo - Chemiczne w Złotym Stoku.

Badano również kredy powleczone w mieszalniku szybkoobrotowym w 453 K różną ilością stearyny. Przeprowadzone badania spektrometryczne [3] pozwoliły stwierdzić, że w czasie powlekania następuje chemisorpcja stearyny na powierzchni cząstek kredy. Ponadto stwierdzono, że dla wysycenia centrów adsorpcyjnych w kredzie ZS potrzeba około 0,6% stearyny, a w kredzie WWS 0,9% stearyny.

Dla zobrazowania wpływu modyfikacji powierzchni kred na zmianę chłonności zmiękczacza, badano liczbę ftalanową podobnie jak bada się liczbę olejową zgodnie z PN-71/C-04401, stosując zamiast oleju lnianego ftalan dwuoktylowy.

Pasty przygotowano w następujący sposób: odważone składniki ucierano w porcelanowym moździerzku przez 30 min., po czym odpowietrzano w suszarce próżniowej przy wskazaniach manometru - 1 kg/cm^2 . Część tak przygotowanej pasty używano do badania lepkości po 1 h w temp. 298 K oraz starzenia i sedymentacji, pozostałą zaś część pozostawiono na 24 h, w ciągu których lepkość pasty stabilizowała się. Po 24 h od chwili sporządzenia pasty, ponownie mierzono jej lepkość w 298 K oraz odlewano z niej folie w metalowej formie z wygłębieniem odpowiadającym grubości folii $0,5 \pm 0,1 \text{ mm}$. Pasty żelowano w 463 K przez 30 min.

Lepkość past badano za pomocą wiskozymetru obrotowego typu "Rheotest 2" firmy "Prüfgeräte-Werk" Medingen /NRD/, przy układzie cylindrów S/S, i prędkości ścinania $D = 218,7 \text{ s}^{-1}$. Sposób oznaczania stosunku sedymentacji, określający iloraz lepkości dolnej warstwy do lepkości górnej warstwy po 24 h przechowywania, został wykonany według [4].

Kredy w pastach i odlewanych foliach

Własności wytrzymałościowe folii scharakteryzowano trzema wskaźnikami tj. wytrzymałością na rozciąganie, wydłużeniem względnym i modułem 100 %. Badania przeprowadzono zgodnie z PN-68/C-89034 za pomocą zrywarki mechanicznej typu ZP 40 "Thuringer Industriewerk" Rauenstein /NRD/, przy prędkości rozciągania 75 mm/min.

Migrację zmiękczacza do bibuły filtracyjnej oznaczono wg. PN-63/C-89070, w temp. 343 K w ciągu 24 h.

Chłonność wody zimnej oznaczono wg. PN-66/C-89032 met. A.

Stabilność termiczną badano metodą czerwieni Kongo, w temp. 453 ± 1 K zgodnie z PN-73/C-89291.

3. Zestawienie i omówienie wyników

Strącany węgiel wapniowy charakteryzuje się większą chłonnością zmiękczacza aniżeli kreda ze Złotego Stoku. Przy powlekanu kredy stopniowo zwiększającą się ilością stearyny maleje liczba ftalanowa /tabela1/.

Tabela 1

Badane własności węglanów wapnia

Liczby przy oznaczeniu rodzaju kredy informują o ilości sterylizacji w % wag użytej do powlekania

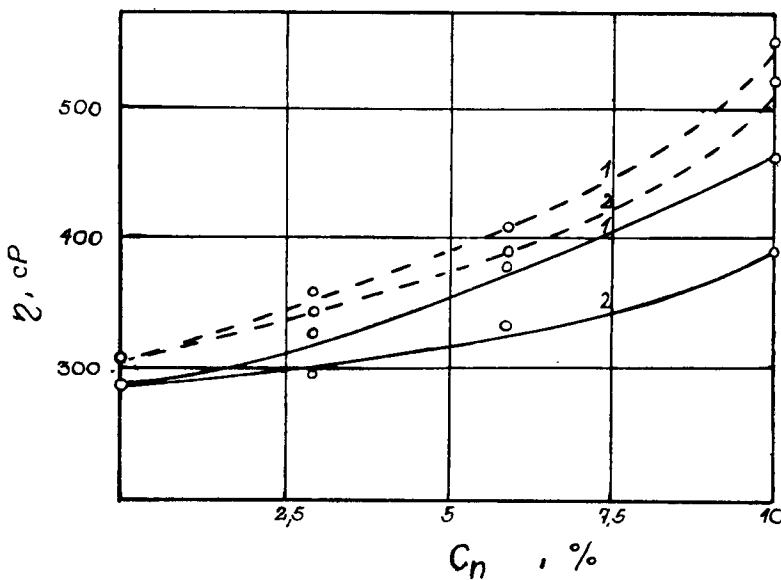
Rodzaj napełniacza	Liczba ftalanowa
WWS	55
WWS _{0,23}	37
WWS _{0,45}	31
WWS _{0,9}	29
ZS	29
ZS _{0,15}	19
ZS _{0,3}	16
ZS _{0,6}	16

W miarę dodawania coraz większej ilości napełniacza/rys.1, 2/ lepkość pasty wzrasta, co wyklucza możliwość stosowania kredy w większych ilościach.

Na rys.1 można również zauważyć, że ze wzrostem zawartości kredy WWS i ZS lepkość nieco bardziej rośnie po 24 h niż po 1 h od chwili sporządzenia pasty. Sam wzrost lepkości w czasie jest spowodowany stopniowo postępującym procesem wnikania zmiękczacza w ziarna polimeru. Dodatek kredy powiększa chłonność zmię-

Kredy w pastach i odlewanych foliach

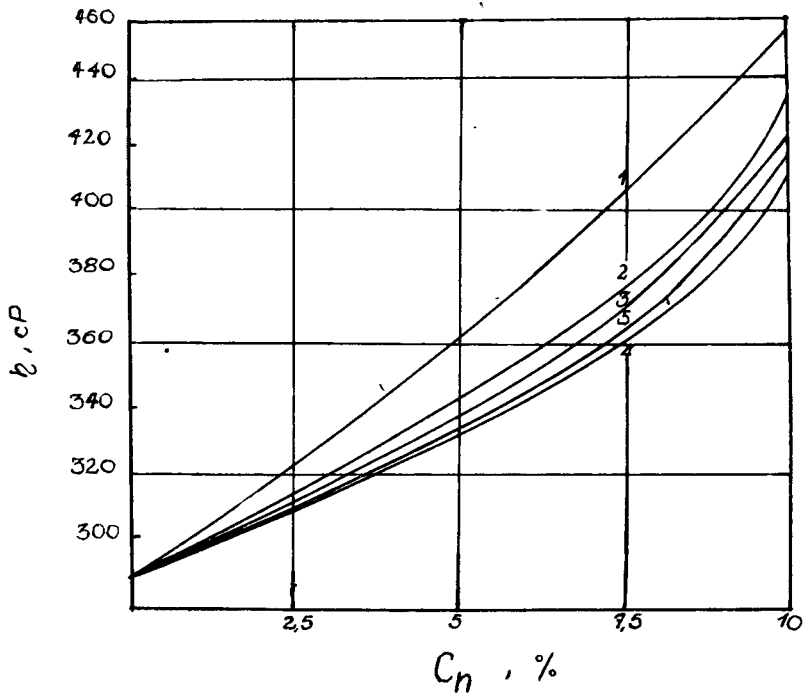
kczacza, tym bardziej im zawartość kredy w paście jest większa i im większa jest jej liczba ftalanowa. Potwierdzeniem tego jest również porównanie wpływu rodzaju napełniacza na lepkość past /rys.1/.



Rys.1. Zależność lepkości η /pasty od zawartości kredy C_n /
 1-WWS, 2-ZS, ——— lepkość po 1 h,
 lepkość po 24 h

Widać tu, że WWS powoduje większe zagęszczenie pasty niż ZS, co spowodowane jest większą chłonnością zmiękczacza przez strącony węgiel wapniowy.

Powlekanie napełniacze, dzięki mniejszej chłonności miękczacza, wpływają na mniejszy wzrost lepkości pasty /rys.2

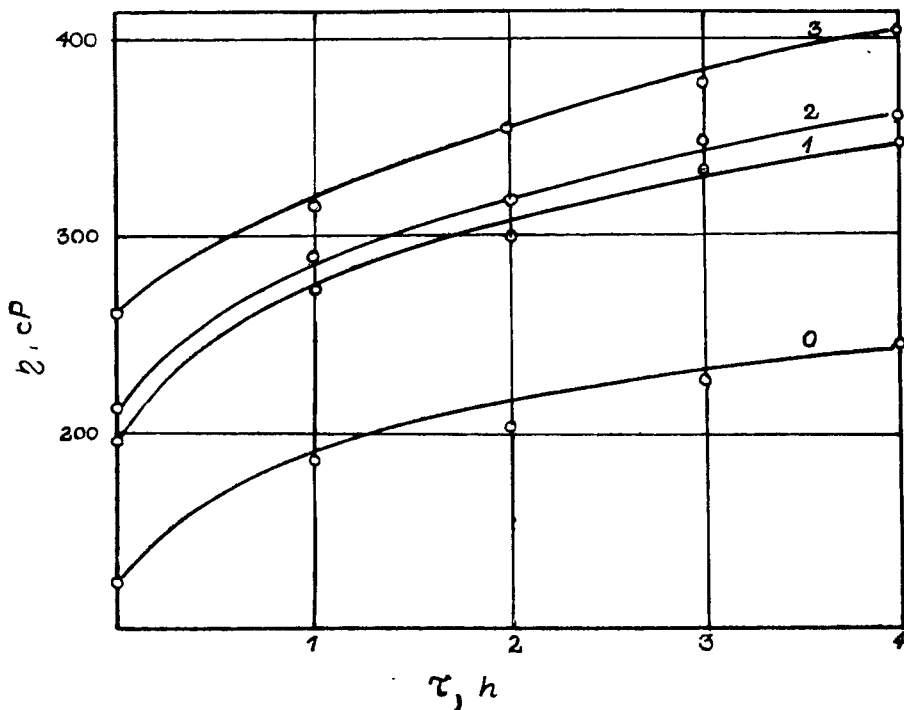


Rys.2. Zależność lepkości początkowej past od zawartość WWS powlekanego

1-WWS niepowlekany, 2-WWS powlekany 0,23 % stearyny ,
3-0,45 % stearyny, 4-0,9 % stearyny, 5-1,8 % stearyny

Przy maksymalnej ilości stearyny użytej do powlekania WS wynoszącej 1,8 %, lepkość początkowa past jest nieco większa niż przy ilości 0,9 %. Prawdopodobnie jest to wynikiem użycia nadmiaru stearyny do powlekania kredy, powyżej ilości potrzebnej do wysycenia centrów adsorpcyjnych.

Przyspieszone starzenie past w temp. 318 K z różną zawartością WWS ilustruje rys.3;



Rys.3. Przebieg starzenia past w temp. 318 K z różną zawartością WWS

0- bez napełniacza, 1-3% WWS, 2-6% WWS, 3-10% WWS

lepkość wzrasta w podobny sposób, niezależnie od ilości stosowanej w badaniach kredy.

Analizując wyniki sedymentacji /tabela 2/ można zauważyć, że mniejszą sedymentację wykazuje kreda WWS. Ma ona mniejszą ilość dużych zaren [5] i to jest powodem mniejszej tendencji do sedymentacji.

Tabela 2

Wyniki badań sedymentacji węglanów wapnia
w pastach z PCW

Ilość i rodzaj kredy	Stosunek sedymentacji
Bez napełniacza	1,012
3% WWS	1,045
6% WWS	1,040
10% WWS	1,034
10% ZS	1,280
10% ZS _{0,15}	1,210
10% ZS _{0,3}	1,199
10% ZS _{0,6}	1,192

Na wielkość sedymentacji wpływa również ilość stosowanego napełniacza. Ze wzrostem zawartości kredy maleje nieco sedymentacja. Spowodowane to jest zwiększoną lepkością pasty, która utrudnia opadanie cząstek stałych. Powlekanie kred wpływa korzystnie na zmniejszanie sedymentacji, ponieważ obniżając energię powierzchniową cząstek kredy zmniejsza tendencję do ich aglomeracji.

Z danych /tabela 3/ wynika, że napełniacze zmniejszają migrację zmiękczacza tym bardziej, im folia zawiera więcej kredy. Migracja zwiększa się jednak nieco przy zastosowaniu kredy powlekanej.

Kredy w pastach i odlewanych foliach

Tabela 3

Własności fizyczne folii

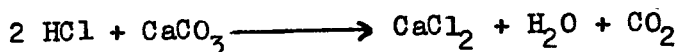
Rodzaj i ilość kredy	Migracja plasty - fikatora, %	Chłonność wody, %	Stabilność termiczna, min
bez napełniacza	1,11	1,33	62
3% ZS	0,49	1,58	78
6% ZS	0,41	2,0	80
10% ZS	0,38	2,24	81
10% ZS _{0,15}	0,42	1,96	94
10% ZS _{0,3}	0,54	1,88	101
10% ZS _{0,6}	0,80	1,70	105
3% WWS	-	1,55	91
6% WWS	-	1,84	97
10% WWS	-	2,05	99
10% WWS _{0,23}	-	1,94	104
10% WWS _{0,45}	-	1,80	116
10% WWS _{0,9}	-	1,71	121
10% WWS _{1,8}	-	1,60	125

Powyższe wyniki można wytłumaczyć w ten sposób, że centra adsorpcyjne niepowlekaney kredy oddziałują nie tylko na polimer, ale również na zmiękcacz znajdujący się w folii w dużych ilościach i w pewnym stopniu zatrzymują go. Chemisorpcja stearyny wysyca centra adsorpcyjne i zmniejsza to oddziaływanie.

Napełniacze powiększają wodochłonność. Jest ono nieco większa w przypadku zastosowania kredy ZS niż WWS. Nasiąkliwość wody zależy również od charakteru powierzchni ziaren kredy. Stearyna powoduje zmianę hydrofilowego charakteru powierzchni kredy na hydrofobowy [6] zmniejszając tym samym jej powinowactwo do wody. W rezultacie powlekanie napełniaczy trudniej chłoną wodę niż niepowlekanie [7]

Wyniki zestawione w tabeli wskazują również na wyraźny wpływ kredy na poprawę stabilności termicznej mieszanek z PCW. Wzrost stabilności termicznej następuje proporcjonalnie do ilości zastosowanej kredy. Wyraźniejsza poprawa tej własności występuje w foliach zawierających WWS.

W przypadku niepowlekanych napełniaczy można przypuszczać, że HCl wydzielający się podczas rozkładu PCW reaguje z napełniaczem [8] wg. schematu:



Dzięki temu katalizujący wpływ HCl na rozkład PCW zmniejsza się.

Porównując z kolei stabilność termiczną próbek z powlekaną i niepowlekaną kredą należy stwierdzić, że po-

wlekane napełniacze opóźniają wydzielanie się HCl w czasie rozkładu PCW. Powodem tego może być obecność stearynianu wapniowego na powierzchni kredy, który jest stabilizatorem PCW.

Napełniacze pogarszają własności wytrzymałościowe folii /tabela 4/. Na kształtowanie się własności me -

Tabela 4

Własności wytrzymałościowe folii

Rodzaj i ilość kredy	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm	Moduł 100% kG/cm ²	Wydłużenie względne %
bez napełniacza	56	18	398
3% ZS	50	16	330
6% ZS	43	15	291
10% ZS	43	14	288
10% ZS _{0,15}	42	13	282
10% ZS _{0,3}	39	13	270
10% ZS _{0,6}	37	12	261
3% WWS	51	18	322
6% WWS	46	17	300
10% WWS	45	16	299
10% WWS _{0,23}	44	16	271
10% WWS _{0,45}	42	15	266
10% WWS _{0,9}	40	15	249
10% WWS _{1,8}	36	14	240

chanicznych napełnionych polimerów wpływa wiele czynników. W badanym przypadku, przy dużej zawartości zmiękczacza, widocznie decydujący wpływ mają defekty układu spowodowane wprowadzeniem napełniaczy. Oddziaływanie między powierzchnią kredy a PCW nie potrafi zrównoważyć wpływu defektów. Jeszcze słabsze oddziaływanie występuje między polimerem a powlekanym napełniaczem. Powodem tego jest wysycenie centrów adsorpcyjnych przez stearynę na powierzchni napełniacza, a tym samym uniemożliwienie ich wzajemnego oddziaływania z poli/chlorkiem winylu/[9].

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić zależności lepkości badanych past od chłonności zmiękczacza przez kredy, wyrażanej w liczbach ftalanowych. Zależność ta występowała niezależnie od czynnika powodującego uzyskiwanie małej chłonności zmiękczacza-rodzaju kredy czy modyfikacji powierzchni. Zmiana charakteru powierzchni w kredach wpływała zarówno na obniżenie lepkości past, jak i na zmniejszenie w nich sesdymentacji.

W odlewanych foliach polichlorowinyłowych zastosowanie kred modyfikowanych stearyną wpłynęło na zmniejszenie chłonności wody, sztywności /moduł 100%/ oraz na poprawę stabilności termicznej. Pogorszeniu uległa natomiast wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne oraz nastąpiło zwiększenie migracji zmiękczacza.

Powyzsze zmiany następowaly stopniowo wraz ze zwiększeniem ilości stearyny stosowanej do powlekania kred.

Literatura

1. Welling M.S.: *Plastics* 21, 121 /1956/
2. Park R.A.: *SPE Techn. Papers* 8,1 /1962/
3. Jańczak W., Szczepaniak W., Nowek E.: *Chemia stosowana, w druku*
4. Jańczak W.: *Polimery* 12,33 /1967/
5. Jańczak W., Kubasik R.: *Polimery* 22, 133 /1977/
6. Żarczyński A., Dmowska A.: *Napełniacze mieszanek gumowych*, WNT, Warszawa 1970, str. 202
7. Jańczak W.: *Przemysł Chemiczny*, 57,89 /1979/
8. Pomagajło A.D., Kestelman N.Ja., Szapowałow Ju.I., Matkowski P.E.: *Płast. Massy* nr 7,35 /1970/
9. Lipatow Ju.S.: *Fiziko-chimijska napożniennych polimierow* Izd. Naukowa Dumka, Kijów 1968

W. Jańczak, B. Przybylska

МЕЛЫ В ПАСТАХ И ЛИТЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Резюме

ПВХ пасты приготовлены из осажденных и природных мелов, покрытых различным количеством стеарина. Констатируется хорошее влияние мелов на большинство исследованных реологических и физико-механических свойств паст и литых пленок.

WHITINGS IN PASTES AND CAST FILMS MADE OF POLYVINYL

CHLORIDE

Summary

There have been prepared PVC pastes with precipitated and natural whittings which were coated with different quantity of stearin. Advantageous influence of the coating of whittings on the investigated rheological and physico-mechanical properties of pastes and cast films has been discussed.

Henryk Masłowski
Bogusław Czupryński
Kazimierz Kozłowski

STARZENIE CIEPLNE PIANEK POLIURETANOWYCH

W artykule omówiono wyniki badań starzenia termicznego pianek poliuretanowych i polizocyjanuro - wych otrzymanych z polieterów i surowego polimetyleno-polifenylopolizocyjanianu. Badano stabilność wymiarową i ubytek masy w podwyższonej temperaturze /423 i 453/. Przedyskutowano wpływ rodzaju pianki na stabilność wymiarową i ubytek masy.

1. Wstęp

Pianka poliuretanowa w czasie eksploatacji lub przechowywania ulega procesom starzenia. Zmiany własności pianki zachodzące podczas starzenia mogą być odwracalne lub nieodwracalne. Do zmian odwracalnych należy zaliczyć np. zmiany zawartości wilgoci. Przemiany chemiczne zachodzące wewnątrz pianki lub na jej powierzchni powodują zmiany nieodwracalne. Przy eksploatacji i przechowywaniu wyrobów z pianek poliuretanowych konieczna jest wiarygodna ocena stabilności ich własności. W tym celu należy prowadzić długotrwałe i systematyczne badania zachowania się wyrobów z pianki poliuretanowej w realnych warunkach eksploatacji lub przechowywania. Rozwiązanie tego zagadnie-

nienia posiada duże znaczenie praktyczne i pozwoli określić przydatność eksploatacyjną wyrobu lub materiału.

Badaniom nad starzeniem pianek poliuretanowych poświęcono kilka prac [2,3,6,7,9,10]. Metodyka badań odporności pianek na starzenie w cytowanych pracach sprawdzona jest do pomiaru zmiany wybranej własności pod działaniem zaprogramowanego zespołu czynników z zaprogramowaną intensywnością ich działania. Odporność pianki poliuretanowej na destrukcję termiczną zależy głównie od jej składu. Stwierdzono, że pianka poliuretanowa otrzymana z poliizocyjanianu i poliestropoliolu jest odporniejsza na destrukcję termiczną od pianki uzyskanej z poliizocyjanianu i polieteropoliolu [2].

W zależności od temperatury starzenia cieplnego, zachodzącym procesem towarzyszy mięknięcie pianek poliuretanowych w temperaturze 393 - 418 K, poliizocyjanurowych w temperaturze 463 K [6,10], a także destrukcja wiązania uretanowego w temperaturze 433 - 473 K i izocyjanurowego w temperaturze 543 - 623 K [7]. Zmianom własności fizycznych towarzyszą nieduże zmiany własności dielektrycznych pianek w czasie starzenia [9].

Znany jest szereg prac badawczych nad termiczną degradacją poliuretanów metodami termograwimetrii i termicznej analizy różnicowej. Prace te ze względu na odmienność metodykę badań nie zostały tu uwzględnione [11 - 14].

2. Metodyka badań

Kontynuując prace nad pianką poliuretanową termoodporną przeprowadzono wstępne badania odporności na starzenie cieplne kilku z uzyskanych pianek poliuretanowych. Wybrano metodę badań przyspieszonych. Kontrolowano zmiany objętości i straty wagowe pianek w temperaturze 423 i 453 K. Starzenie cieplne badano metodami opisanymi w literaturze [8,4,1,9].

Próbki pianek badano w atmosferze powietrza w suszarkach laboratoryjnych, utrzymując temperaturę półki z dokładnością ± 3 K.

Do badań pobrano próbki z pianek otrzymanych według receptur podanych w tabeli 1. Charakterystykę surowców stosowanych do syntezy pianek podano w opracowaniu [5]. Przeprowadzone badania ułatwiają przybliżone scharakteryzowanie zachowania się w podwyższonej temperaturze i określenie przydatkości użytkowej pianki przeznaczonych na izolacje termiczne.

Otrzymane pianki termostatowano 4 godziny w temperaturze 353 K. Piankę nr 5 termostatowano 4 godziny w temperaturze 408 K. Następnie wszystkie pianki sezonowano 24 godziny w temperaturze 293 K przy wilgotności względnej powietrza 68%, po czym pocięto je na kostki o wymiarach 50 x 50 x 50 mm i sezonowano jeszcze 48 godzin w temperaturze 293 K przy wilgotności względnej powietrza 68%. Część próbek pianek nr 2,3,4,5 przechowywano w tempera -

turze 293 K przez 80 dni i następnie poddano badaniom . Oznaczono gęstość pozorną pianek zgodnie z normą PN-65/C-89046 (tab. 2). Gęstość pozorną pianek nr 2 - 5 uległa nieznacznym zmianom. Tak przygotowane próbki poddano długotrwałemu działaniu podwyższonej temperatury.

Tabela 2

Gęstość pozorną uzyskanych pianek

Numer pianki	1	2	3	4	5	6
Gęstość pozorną pianek w kg/m^3	32,3	44,5	31,3	22,1	21,8	22,9
Gęstość pozorną pianek po 80 dniach sezonowania w kg/m^3	-	43,6	31,04	20,14	18,9	-

2.1 Badanie stabilności objętościowej w procesie starzenia cieplnego

Przycięte, wysezonowane i odpowiednio oznaczone kostki z pianek o wymiarach 50 x 50 x 50 mm, zmierzonych suwmiarką z dokładnością do 0,1 mm włożono do suszarek . Badania zmian objętości przeprowadzono w temperaturach 423 i 453 K. Przed każdym pomiarem objętości wyjmowano z suszarek po 5 próbek każdej pianki i powoli chłodzono do temperatury 293 K oraz mierzono suwmiarką. Objętość po danym czasie starzenia oznaczono dla każdej kostki pianki oddzielenie i wyrażano w procentach objętości początkowej

Starzenie cieplne pianek poliuretanowych

zgodnie ze wzorem:

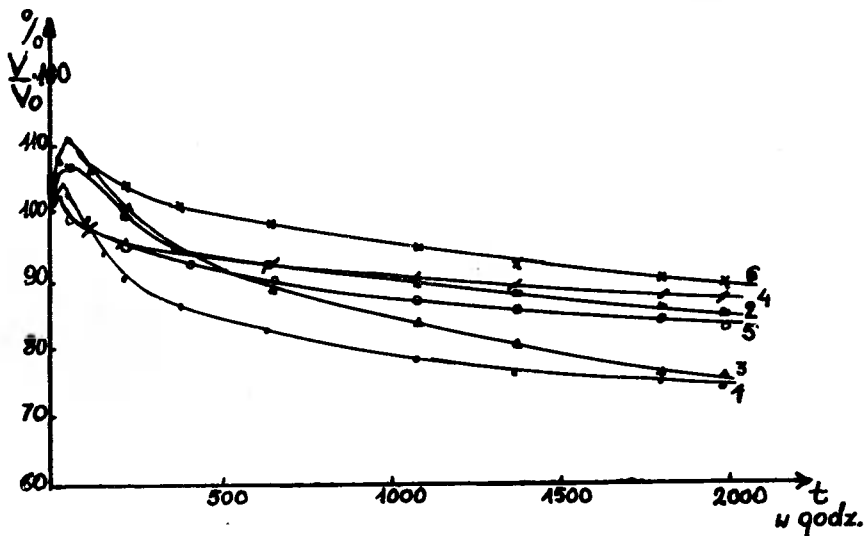
$$\frac{V}{V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

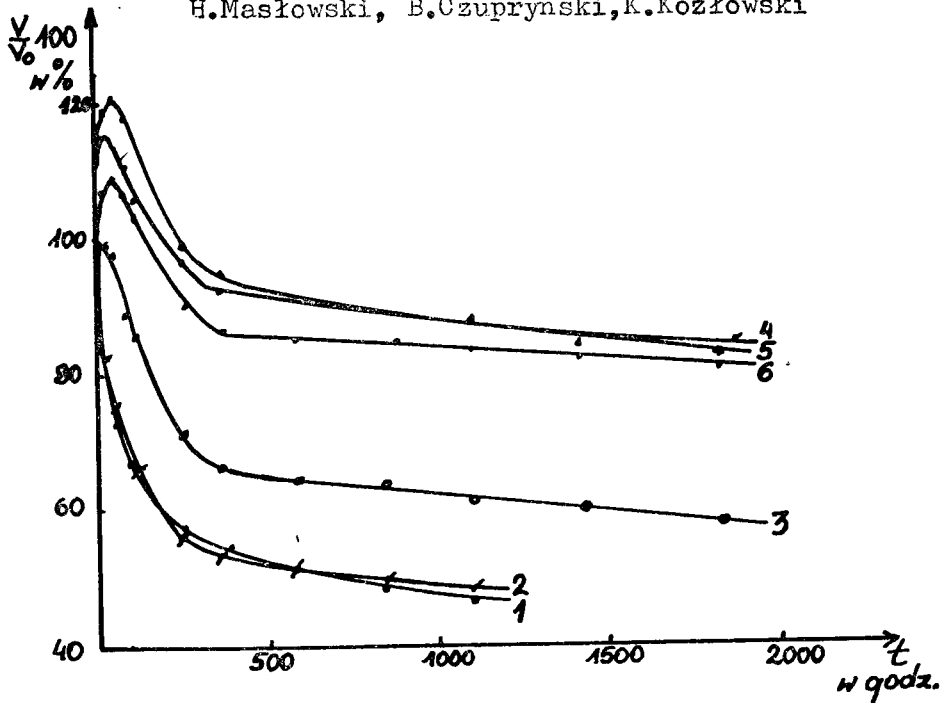
V - objętość pianki po danym czasie starzenia

V_0 - objętość próbki przed starzeniem cieplnym

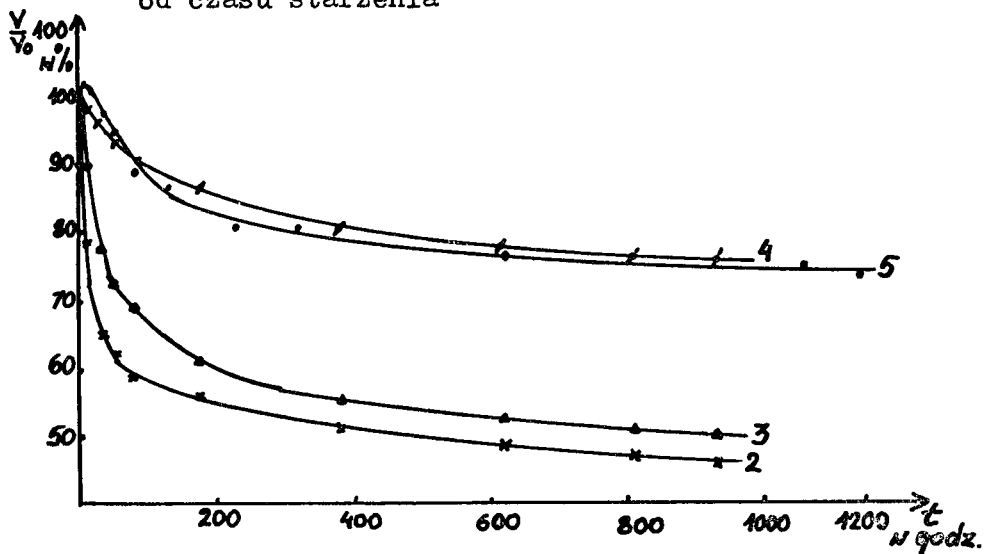
Do interpretacji graficznej zależności objętości próbki od czasu starzenia korzystano z wielkości średniej pomiarów objętości pięciu kostek pianki. Uzyskane wyniki przedstawiono graficznie na rysunkach 1,2,3.



Rys.1. Zmiana objętości pianek poliuretanowych i polii - zocyjanurowych w temperaturze 423 ± 3 K w zależności od czasu starzenia



Rys.2. Zmiana objętości pianek poliuretanowych i polii - zocyjanowych w temperaturze 453 ± 3 K w zależności od czasu starzenia



Rys.3. Zmiana objętości pianek poliuretanowych i polii - zocyjanowych w temperaturze 453 ± 3 K sezonowanych 80 dni w temperaturze 293 K

2.2. Badanie ubytku masy pianek w procesie starzenia cieplnego

Przygotowane w wyżej opisany sposób kostki pianek przed włożeniem do suszarek ważono pojedynczo na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Ubytek masy pianek w procesie starzenia w temperaturach 423 i 453 K oznaczano na drodze ponownego ważenia poszczególnych próbek. Przed każdym ważeniem wyjmowano z suszarek po 5 próbek każdej pianki i chłodzono powoli do temperatury 293 K. W dalszej interpretacji wyników korzystano z wielkości średniej z pomiarów pięciu kostek danej pianki. Masę próbki oznaczono w procentach masy początkowej według wzoru:

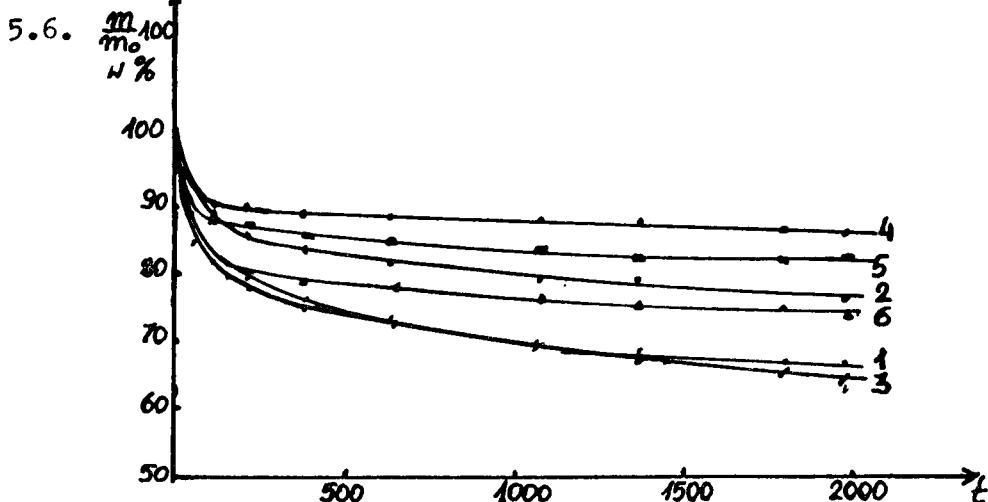
$$\frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

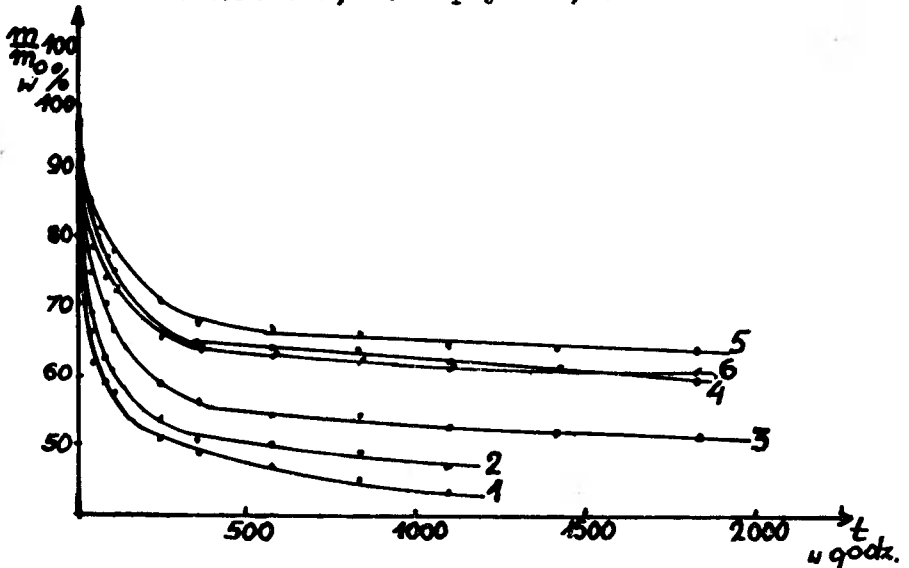
m - masa próbki w chwili pomiaru,

m_0 - masa próbki przed starzeniem cieplnym

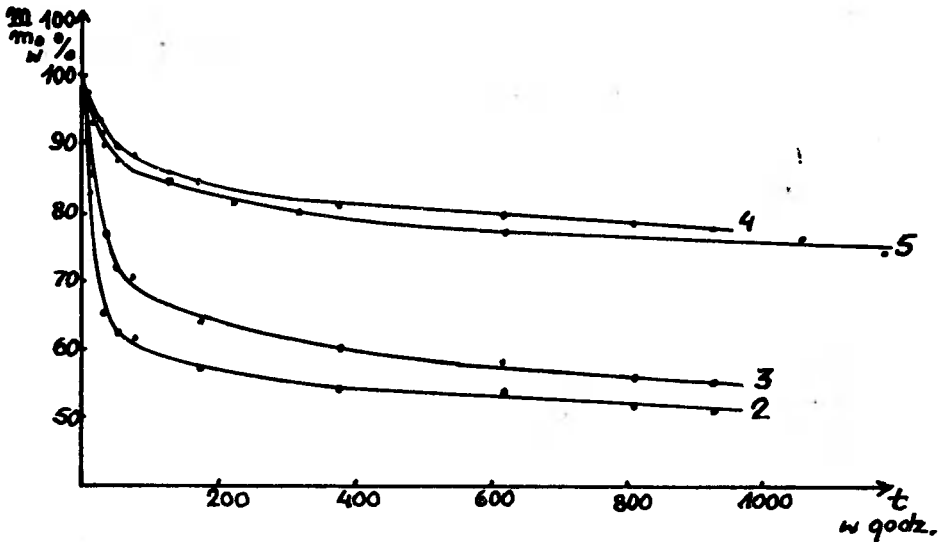
Uzyskane wyniki przedstawiono graficznie na rysunkach 4,



Rys. 4. Straty masy pianek poliuretanowych i poliizocyanurowych w zależności od czasu starzenia w temperaturze $423 \pm 3K$



Rys.5. Straty masy pianek poliuretanowych i poliizocyanurowych w zależności od czasu starzenia w temperaturze $453 \pm K$



4 Rys.6. Straty masy pianek poliuretanowych i poliizocyanurowych sezonowanych 80 dni w temperaturze 293 K w zależności od czasu starzenia w temperaturze $453 \pm 3K$

3. Omówienie wyników

Pewien wpływ na starzenie cieplne pianek ma skład atmosfery w jakiej się ono odbywa. W przedstawionych wyżej badaniach pominięto wpływ czynników klimatycznych, ponieważ trudno przewidzieć, jakie będą panowały w miejscu stosowania tworzywa.

Badając stabilność objętościową uzyskanych pianek podczas długotrwałego działania temperatury 423 K, stwierdzono początkowo wzrost objętości pianek poliuretanowych i poliizocyjanurowych, a następnie ciągłe zmniejszanie się objętości /rys.1/. W temperaturze 453 K zaobserwowano początkowo wzrost objętości pianek poliizocyjanurowych i następnie dość szybkie jej zmniejszenie. Przyrost objętości dla pianek poliizocyjanurowych w temperaturze 453K jest większy niż w 423K. W przypadku pianki poliuretanowej wygrzewanej w temperaturze 453 K nie zaobserwowano etapu wzrostu objętości, ale od początku zmniejszanie się objętości pianki /rys.2/. Pianki poliuretanowe i poliizocyjanurowe sezonowane 80 dni w temperaturze 293 K nie miały praktycznie etapu wzrostu objętości, a od początku starzenia obserwowano ciągłe zmniejszanie się objętości /rys.3/. Szybkość i wielkość zmian objętości pianek poliuretanowych i poliizocyjanurowych jest różna i zależy głównie od temperatury starzenia oraz składu pianki, okresu termostatowania i sezonowania.

Uzyskane pianki poliuretanowe w temperaturze 423 K początkowo zwiększały swoją objętość, która następnie sy-

stematycznie malała, szybciej niż u pianek poliizocyjanurowych /rys.1/. Pianki te w temperaturze 453 K nie miały już etapu wzrostu objętości, który występował jeszcze w przypadku pianek izocyjanurowych. W graficznej interpretacji wyników badań /rys.2 i 3/ uzyskano wyraźnie rozdzielone dwa pęczki krzywych odpowiadających poszczególnym rodzajom badanych pianek poliuretanowej /dolny pęczek/ i poliizocyjanurowej /górnny pęczek/.

Obserwowane efekty, a mianowicie zmniejszanie i zwiększanie objętości pod wpływem długotrwałego działania podwyższonych temperatur na pianki są zjawiskiem niepożądanym. Oprócz destrukcji powodują następujące procesy fizyczne:

- dyfuzję poroforu i ewentualnie antypirenu addytywnego,
- dyfuzję powietrza,
- dyfuzję lotnych produktów destrukcji,
- procesy relaksacyjne zachodzące na skutek różnicy ciśnień w zamkniętych porach i na zewnątrz porów.

Pianki poliuretanowe i poliizocyjanurowe w czasie sta - rzenia cieplnego tracą poważnie na masie. Interpretując uzyskane wyniki graficzne, uzyskano dla obydwu rodzajów pianek krzywe ilustrujące zmienną szybkość ubytku masy pianki /rys.4,6/. W pierwszym etapie obserwuje się znaczny ubytek masy pianek. Natomiast w miarę upływu czasu tempo strat masy poważnie maleje tak, że krzywe są w swej końcowej części prawie równoległe do osi odciętych. W temperaturze 453 K obserwuje się znacznie niższe stra-

ty masy dla pianek poliizocyjanurowych niż dla pianek poliuretanowych, co uwidoczniło się w interpretacji graficznej podziałem na dwie grupy krzywych /rys. 5 i 6/. Pianki sezonowane 80 dni w temperaturze 293 K wykazują niższe starty masy w temperaturze starzenia 433 K niż pianki krócej sezonowane. Najistotniejsze zmiany w piankach poddanych procesowi następowały w temperaturze 423K w pierwszych 400 godzinach starzenia, w temperaturze 453K w pierwszych 200 - 300 godzinach, a w przypadku pianek sezonowanych 80 dni w 100 godzinach starzenia. Do badań wzięto pianki 1 i 2 o identycznym składzie, ale różnej gęstości pozornej /32,3 i 44,5 kg/m³/ oraz pianki 4 i 5 o różnej temperaturze termostatowania. Straty masy pianki w procesie starzenia spowodowane są rozkładem polimeru, dyfuzją proforu oraz antypirenu i zależą od czasu sezonowania oraz gęstości i temperatury termostatowania. Wpływ tych parametrów będzie przedmiotem następnych publikacji.

4. Wnioski

1. Podstawową przyczyną zmian fizycznych i chemicznych zachodzących w piance jest rozpad wiązań uretanowych i dyfuzja lotnych produktów rozkładu oraz lotnych składników kompozycji użytych do syntezy pianki.

2. Omówiona metoda badań dostarcza informacji o poważnym znaczeniu dla redukcji do minimum zmian objętości, masy i własności mechanicznych w nowo otrzymanych piankach o zwiększonej odporności termicznej.

L i t e r a t u r a

1. Broniewski T., Iwaszkiewicz A., Kapko J., Płaczek W. ;
Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych ,
WNT, Warszawa 1970
2. Dementiew A.G., Tarakanow O.G., Seliwestrow P., Biełko-
wa J.W: Płast massy 5, 47-50 1974
3. Dementiew A.G., Tarkanow O.G., Seliwestrow P., Biełkowa
J.W: Płast massy, 5, 52-54, 1974
4. Dementiew A.G, et.al.: Płast massy 4, 61-63 1971
5. Kozłowski K. et al.: Opracowanie technologii pianek
poliuretanowych-izocyjanurowych /sprawozdanie z
prac badawczych w skali laboratoryjnej dla Zakładów
Chemicznych, w Bydgoszczy 96-120, 1974
6. Merten R.: Angew.Chemie 83, 339-347, 1971
7. Nicholas L., Gmitter G.J: J.Cell.Plast., 1 85-90, 1965
8. Steigner S., Darr W., Saunders J.: Rubber Chem.Tech -
nol., 37, 1, 38-75 1963
9. Żytkina A.K., Dementiew A.G., Tokstych N.A., Taraka -
now O.G.: Płast massy 5, 50-52, 1974
10. Żytkina A.K., Szybanowa N.A., Tokstych T.F.: Trudy
Władimir. Nauczno-Isledowatielnowo Instytuta Sin -
tieticz. Smoł, 2, 87-93, 1972
11. Sheridan J.E., Haines Ch.A.: J.Cell.Plast., 7, 3 ,
135-139, 1971
12. Kościelecka A.: Polimery 20, 70-73, 537-539, 592-595,
1975

13. Frisch K.C., Patel K.J., Marsh R.D.: J.Cell.Plast.,
6, 5, 203-214 1970
14. Einhorn I.N., Seader J.D., Drake W.O., Muhlfeith C.M.,
Kanakia M.D.: Polym.Eng.and.Sci., 12, 3, 167-178, 1972

Starzenie cieplne pianek poliuretanowych

ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Резюме

Приведены результаты лабораторных исследований теплового старения пенополиуретанов и пенополиизоциануратов полученных из полиэфиров и полиметилена полифенилполиизоцианата. Исследовано потери веса и размерную стабильность в температурах 423 и 453К.

Обсуждено влияние сорта пены на размерную стабильность и потери веса.

THERMAL AGEING OF POLYURETHANE FOAMS

Summary

The results of investigations of thermal ageing of polyurethane and polyisocyanurate foams prepared from polyethers and crude polymethylene polyphenylpolyisocyanate have been described. Dimensional stability and weight loss at elevated temperatures /423 and 453 K/ have been investigated. The effect of foam type on dimensional stability and weight loss on ageing have been discussed.



Henryk Masłowski
Kazimierz Kozłowski
Bogusław Czupryński

REGENERACJA ODPADÓW Z TWORZYW POLIURETANOWYCH

W artykule omówiono metody termicznego rozkładu odpadów tworzyw poliuretanowych w związkach zawierających aktywny wodór jak: poliole, ciekłe kwasy karboksylowe, aminy pierwszorzędowe, diole alifatyczne. Otrzymane żywice są przydatne do otrzymania nowych tworzyw poliuretanowych.

W związku z dynamicznym rozwojem produkcji tworzyw poliuretanowych powstał problem wykorzystania odpadów produkcyjnych. Spalanie odpadów jest metodą obniżającą ekonomiczność produkcji poliuretanów. Używa się więc odpowiednio rozdrobnionych odpadów z pianek poliuretanowych jako wypełniaczy w syntezie nowych pianek [5,28]. Na rozdrobnione odpady nanosi się cienkie warstwy z substancji nieorganicznych ulegających utwardzeniu pod wpływem wody /np. gips/ i stosuje się jako materiał izolujący w budownictwie [24]. Zmielone odpady z pianek poliuretanowych mogą być formowane w temperaturze 443-523 K /170-250°C/ zarówno bez jak i z materiałem wzmacniającym [20]. Jako materiał wzmacniający stosować można poliizocyjanian [16,27] lub żywicę fenolowo-formaldehydową z utwardzeniem w for -

nie w temperaturze 413 K /140°C/ [30].

Ciekawym sposobem wykorzystania odpadów jest metoda polegająca na rozkładzie ich odpowiednimi czynnikami do uzyskania roztworu, który może być ponownie wykorzystany w produkcji tworzyw poliuretanowych. Tej metodzie poświęcone jest niniejsze opracowanie.

Metody rozkładu termicznego odpadów z tworzyw poliuretanowych opracowano pod kątem uzyskania użytecznych produktów rozkładu. Jedną z nich jest nie utleniająca metoda rozkładu termicznego odpadów z tworzyw poliuretanowych, otrzymanych z zastosowaniem poliestropolioli [7]. Proces prowadzi się w temperaturze 473-673 K /200-400°C/ w atmosferze gazu obojętnego pod zwiększonym ciśnieniem. Ciekły produkt rozkładu może być bezpośrednio poddawany reakcji z poliizocyjanianem lub w mieszaninie z poliestropoliolem.

Poliol otrzymuje się przez kontrolowane spalanie w powietrzu odpadów z tworzyw poliuretanowych w kociołku specjalnej konstrukcji [1]. Produkt spalania wykorzystuje się ponownie w produkcji poliuretanów jako dodatek do poliolu. Polietery regenerować można z odpadów metodą rozkładu termicznego w autoklawie pod ciśnieniem w 961 330 N/m² w temperaturze 423-493 K /150-22°C/, [26]. Na otrzymaną masę działa się kwasem solnym i rozpuszczalnikiem organicznym w celu oddzielenia, uzyskanych z rozkładu grup uretanowych w poliuretanie, amin od powstałego tą drogą polietery.

Regeneracja odpadów z tworzyw poliuretanowych

Odpady z pianek poliuretanowych rozkładać można przegrzewaną parą wodną /473 K/[11], 588 K [22] do składników, które mogą być powtórnie wykorzystane. W wyniku jednoczesnego działania ciepła i wody otrzymuje się ciemno zabarwioną ciecz, zawierającą polioliol i poliaminę [11,22].

Hydroлиза odpadów z pianek polieterouretanowych w obecności silnych zasad /KOH, NaOH/ w podwyższonej temperaturze w roztworze woda-dwumetylosulfotlenek prowadzi do zregenerowania polieteropolioliolu. Uzyskany polieteropolioliol ekstrahuje się z mieszaniny rozpuszczalnikami organicznym /np. eter naftowy/, który jest następnie oddestylowywany [21].

Poliuretany ulegają termicznemu rozkładowi w aminach I-rzędowych lub II-rzędowych w obecności wodorotlenków, tlenków metali alkalicznych lub ziem alkalicznych [17] albo amin III-rzędowych [13] w temperaturze poniżej 523 K /250° C/. Produktami rozkładu są polioliol i poliamina powstająca przez rozkład wiązania uretanowego z poliizocyjanianu użytego do produkcji poliuretanu.

Odpady z poliuretanów i polimoczników można rozłożyć w kwasach karboksylowych o liczbie kwasowej powyżej 25 i w temperaturze wyższej od 423 K /150° C/ [16]. Otrzymane ciekłe organiczne polimery wykorzystać można w syntezie powłok.

Elastomery uretanowe ulegają destylacji w mieszaninie złożonej z amin III-rzędowych i związków epoksydowych z utworzeniem terminu dwuizocyjanianu i diolu [2]. Proces

destrukcji przyspieszają woda i alkohole.

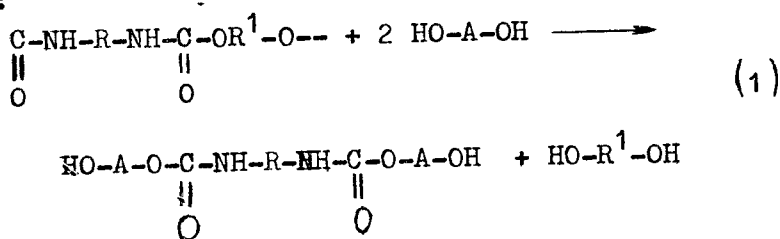
Najciekawiej prezentują się jednak metody rozkładu odpadów poliuretanowych w związkach zawierających grupy hydroksylowe. Do nich zaliczyć można sposób rozkładu odpadów w mieszaninie aminy z polieterem w obecności tlenu lub wodorotlenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w temperaturze niższej od temperatury rozkładu wiązania eterowego [19]. Produkt rozkładu zawiera aminę i polieter. Piankę poliuretanową można rozłożyć w temperaturze nie przekraczającej 523 K /250°C/ w poliestrach w ilości do 50 % wagowych poliestru [31], a także w poliestrach lub polieterach w obecności katalizatorów typu acetyloacetonianów Cu, Cr, Mn, Zn, Co, Ti, Fe, azotan cynkowy, octan ołowiaowy itp. [14].

Glikole alifatyczne okazały się dobrymi środkami rozkładającymi odpady pianek poliuretanowych w temperaturze 423-523 K /150-250°C/ [8]. Często stosuje się do rozkładu odpadów diole alifatyczne w mieszaninie z dwualkanoloaminami [3,4]. Zawartość dwualkanoloamin w mieszaninie do 20 % wagowych. Uzyskany produkt rozkładu jest zabarwioną o dużej lepkości cieczą, która może być wykorzystana bezpośrednio lub w mieszaninie z poliiolem do syntezy poliuretanów [3]. Jednorodny roztwór uzyskany tą metodą przez rozkład odpadów może być oksypropylenowany i stosowany do syntezy nowych pianek [4]. Opisany sposób wykorzystania odpadów poliuretanowych został sprawdzony na instalacji pilotowej przez firmę The Upjoho Co [16,23,25]. Zagadnienie jest o tyle ważne, że udział

odpadów szacuje się na około 10% produkcji sztywnych pianek poliuretanowych [23]. Opracowana technologia wykorzystania odpadów ze sztywnej pianki poliuretanowej do syntezy nowej pozwala obniżyć koszt gotowej pianki o około 30% [25]. Oksyetylenowanie i oksypropylenowanie produktu rozkładu w mieszaninie diolu i dwaalkanoloaminy zaleca się w przypadku zagospodarowywania odpadów pianek trudnopalnych zawierających fosfor [23]. Operację tę przeprowadza się w celu obniżenia liczby kwasowej gotowego produktu.

Rozkładowi termicznemu poliuretanów towarzyszy dysocjacja termiczna wiązań uretanowych do alkoholi i izocyjanianów oraz wiązań mocznikowych do amin i izocyjanianów. Jednak przebiegające reakcje są reakcjami odwracalnymi i wyizolowanie poszczególnych produktów rozkładu jest trudne. Możliwe jest rozdzielenie produktów rozkładu, przy wyraźnej różnicy ich lotności, w umiejętnie prowadzonym procesie [29].

Prezentowanym wyżej sposobem wykorzystania odpadów poliuretanowych na drodze rozkładu w związkach z czynnymi grupami hydroksylowymi towarzyszą reakcje, które można przedstawić przy pomocy następującego schematu [4]:



gdzie:

- R - rodnik poliizocyjanianu,
- R¹ - rodnik polioliu użytego do syntezy poliureta-
nu,
- A - rodnik związku hydroksylowego użytego do
rozkładu poliuretanu.

Ten uproszczony schemat wskazuje, że procent roz-
kładu będzie zawierał co najmniej trzy różne substancje:
poliol, polioliol jako produkt reakcji przebiegającej w
czasie rozkładu i związek hydroksylowy użyty do rozkła-
du poliuretanu. Jeśli w poliuretanie wystąpią wiązania
nie ulegające w tych warunkach destylacji, to zwięk-
szy się liczba produktów destrukcji. W większości pre-
zentowanych rozwiązań, w których nie prowadzono rozdzia-
łu produktów destrukcji na składniki, ograniczono się do
określenia liczby hydroksylowej, liczby kwasowej i po-
dania własności fizycznych.

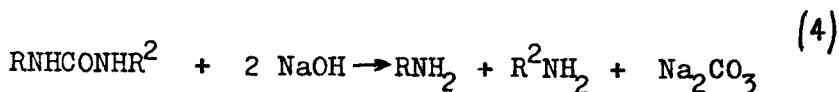
Przez rozkład wiązań uretanowych w polimerach ami-
nami otrzymuje się moczniki i związki z grupami hydro-
ksylowymi, zgodnie z następującym schematem:



Rozkład wiązania mocznikowego aminami prowadzi do utwo-
rzenia nowego mocznika i nowej aminy zgodnie z równaniem:



Niekiedy rozkład polimerów uretanowych aminami prowadzi się w obecności silnych zasad, np. wodorotlenku sodu. W tych warunkach nowo utworzone moczniki mogą ulec rozkładowi do amin [17]:



Na szybkość destrukcji poliuretanów wpływają obecnie w polimerach katalizatory aminowe. Destrukcji towarzyszą reakcje uboczne i to w większym stopniu w atmosferze powietrza niż azotu [18].

Przez odpowiedni dobór czynnika rozkładającego poliuretan można ułatwić sobie rozdział powstających drogą ekstrakcji [21] czy też destylacji [17].

Do badań nad destrukcją poliuretanów w fazie ciekłej w układach modelowych stosowano metody chromatografii gazowej i cienkowarstwowej [18]. Analizie poddawano fazę ciekłą i gazowe produkty rozkładu. Potwierdzono niewątpliwą przebieg i pierwszoplanowość reakcji (1) dla badanego układu modelowego. Stwierdzono wzrost szybkości tej reakcji w obecności dwuetanoloaminy i jednocześnie wzrost ilości reakcji ubocznych.

W Zakładzie Technologii Organicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy w związku z prowadzonymi pracami nad syntezą pianki poliuretanowo-izocyjanurowej [9,10] przeprowadzono badania nad utylizacją odpadów sztywnych pianek poliuretanowych na drodze ich destrukcji termicznej w fazie ciekłej [12]. Przeprowadzone ba -

dania potwierdziły przydatność tej metody do regeneracji odpadów ze sztywnych pianek poli/uretanowo-izocyjanuro - wych/. Otrzymany produkt rozkładu wykorzystany może być do syntezy "nowych" pianek. Na jakość produktu i szybkość rozkładu poza temperaturą i składem fazy ciekłej, w której rozkład przebiega, wpływa rozdrobnienie pianki, mieszanie i szybkość dozowania do reaktora. Przeprowadzone prace miały na celu dobranie fazy ciekłej oraz sposobu i warunków rozkładu. Uzyskano pozytywne wyniki, potwierdzające przydatność metody do utylizacji odpadów z pianek poli/uretanowo-izocyjanurowych/.

L i t e r a t u r a .

1. Albert H., Tacke W.: pat. USA 2 998 395, 1961
2. Antipowa W.F., Metamed W.I., Pietrow G.N.: Rappoport L.J. Kaucz. i rez. 1, 14-16, 1972
3. Frulla F.F., Odinak A., Sayigh A.A.R.: pat.USA 3 708 440 1073
4. Frulla F.F., Odinak A., Sayigh A.A.R.: pat.USA 3 708 946, 1973
5. General Tire & Rubber Co: pat.USA 3 813,279, 1974
6. Heiss H.L.: pat. USA 3 109 824, 1963
7. Hurley R.T.: pat. USA 3 143 515, 1964
8. Kinoshita Osamu: pat. jap. 71-20069, 1971: Chem.Abstr 75,130471 p. 1971

Regeneracja odpadów z tworzyw poliuretanowych

9. Kozłowski K. i wsp.: Opracowanie technologii pianek poliuretanowych-izocyjanurowych, Bydgoszcz, listopad 1974
10. Kozłowski K. i wsp.: Optymalizacja systemów do pianek poliuretanowo-izocyjanurowych w skali laboratoryjnej, Bydgoszcz, listopad 1975
11. Mahoney L.R., Weiner S.A., Ferris F.G.: Environ Sci. and Technol 8, 2 135-139, 1974
12. Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: zgł. pat. P-179749, 1975
13. Mc Elroy W.R.: pat.USA 3 117 940, 1964
14. Mc Elroy W.R.: pat.USA 3 300 417, 1967
15. Modern Plastics Int. 2 36-40, 1974
16. Nicolai N i wsp.: pat.NRD 108 106, 1974
17. Nobutaka Matsudaira i wsp.: pat.USA 3 404 103, 1968
pat. franc. 1 484 107, 1967
18. Numata Y., Ozaki Y., Otami K.: J.Soc.Rubber Ind.Jap. 47, 12 839-845 1974, RAPRA Abstr 12, 9 , 31396 L 1975
19. Pat.jap. 48-5280 1973; R.Żur.Chim. 24 C 483, 1973
20. Pat.jap. nr 459 1069, R.Żur.Chim 21 C 522 1969
21. Pizzini L.C., Patton J.T: pat.USA 3 441 616, 1969
22. Plast.Eng 30, 12, 16 1974
23. Plast.Eng 29 11, 16 1973
24. Plumb W.H.: pat.USA 3 832 220, 1974, R.Żur.Chim 12 T 239, 1975

25. Polym.Newa 1 11-12, 33, 1974
26. Rastadter K.:pat.RFN 2 207 379, 1973
27. Schultz G.A., Voisinet W.E.: pat.USA 3 594 335,1971
28. Sheldon N.M., Stern A.: pat.austral. 436 657, 1973
29. Sydor W.J.:pat.USA 3 743 941, 1973
30. Teire J.M.: pat. W.Bryt. 1 159 963, 1969
31. Ten Broeck T.R., Peabody D.W.: pat.USA 2 937 151,1960

Regeneracja odpadów z tworzyw poliuretanowych

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИУРЕТАНОВ

Резюме

Представлены способы термического разрушения отходов полиуретанов в соединениях содержащих активный водород например: полиолы, кислоты, амины, алифатические диолы. Полученные смолы пригодны для синтеза новых полиуретанов.

RECOVERY OF SCRAP POLYURETHANE PLASTICS

Summary

This paper deals with methods of thermal decomposition of scrap polyurethane plastics in active hydrogen containing compounds such as: polyols, liquid carboxylic acids, primary amines, aliphatic diols. The resulting resins are suitable for the preparation of new polyurethane plastics.

Referaty i komunikaty wygłoszone
w czasie sesji naukowej, zorganizowanej
z okazji 10 - lecia
powstania

INSTYTUTU TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNE

Akademii Techniczno - Rolniczej
w Bydgoszczy - wrzesień 1977

Bogdan Dirska

ENERGIA POWIERZCHNIOWA CIAŁ STAŁYCH

W procesach zwilżania istotną rolę odgrywają kąty zwilżania utworzone między ciałem stałym a cieczą. Ciecze mogą rozprzestrzeniać się na powierzchni ciała stałego lub utworzyć określony kąt zwilżania. Z punktu widzenia zwilżalności, ciała stałe można podzielić na dwie grupy: nisko- i wysokoenergetyczne. Powierzchnia ciała stałego wykazuje niską energię wtedy, gdy jej napięcie powierzchniowe równa się napięciu powierzchniowemu cieczy zwilżającej, tzn. wynosi kilkadziesiąt mNm^{-1} . Do tej grupy należą ciała stałe o małej twardości, pochodzenia organicznego jak: parafina, woski, naturalne i syntetyczne polimery. Wysokoenergetyczne powierzchnie ciał stałych posiadają bardzo duże napięcia powierzchniowe rzędu $10^2 - 10^3 \text{ mNm}^{-1}$. Charakteryzują się one dużą twardością i wysoką topliwością. Są to: metale, tlenki metali, azotki, kwarc, szkło, diamenty i inne. Na wysokoenergetycznych powierzchniach zwykle ciecze, między innymi woda, rozprzestrzeniają się całkowicie, tworząc monomolekularną warstwę.

Przez długi okres czasu parafinę uważano za modelową substancję o niskoenergetycznej powierzchni. Obecnie do pomiarów granicznych kątów zwilżania, a tym samym badań zjawisk zwilżania używa się z powodzeniem polimerów. Są one wygodne w badaniach z uwagi na powtarzalność wyników i możliwość dokonywania zmian budowy warstwy powierzchniowej przez wprowadzenie podstawników o różnej polarności do łańcucha makrocząsteczki. Można w ten sposób uzyskać jakościowe zależności pomiędzy zwilżalnością a strukturą powierzchni. Stwierdzono np. że stopniowe wprowadzanie atomów fluoru do łańcucha polietylenowego obniża zwilżalność polimeru przez wodę.

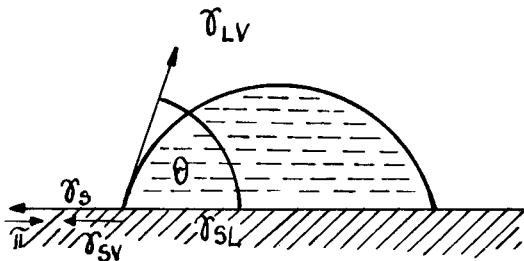
Zjawisko zwilżania ma istotne znaczenie w przemyśle fotochemicznym i wywiera zasadniczy wpływ na jakość obelwu podłoża papierowego i celuloidowego emulsją fotograficzną. Zwilżanie cząstek ciała stałego występuje podczas dyspergowania pigmentów przy produkcji farb i lakierów. Odpowiednie dodatki wprowadzone do wyżej wymienionego układu zmniejszają kąt zwilżania i napięcie międzyfazowe. Na podstawie studiów zjawisk powierzchniowych zostały również wyjaśnione procesy klejenia, farbowania, prania i inne.

Energię powierzchniową uważa się za pracę przeniesienia cząsteczki lub jednostki powierzchni z wnętrza jednej fazy na powierzchnię. W przypadku czystych cieczy, powierzchniowa lub międzyfazowa energia jest równoznaczna z napięciem powierzchniowym bądź międzyfazowym. Dla

Energia powierzchniowa ciał stałych

cieczy opracowano wiele metod wyznaczania ich swobodnej energii powierzchniowej. Jeśli chodzi o ciała stałe brak bezpośrednich, dokładnych metod mierzenia energii powierzchniowej. Ostatnio opracowano kilka pośrednich sposobów jej wyznaczania. Stosowano w tym celu pomiar granicznego kąta zwilżania ciała stałego. W tym referacie chcę przedstawić kilka sposobów rozwiązywania tego zagadnienia na podstawie pomiarów granicznego kąta zwilżania. Do najważniejszych należą metody: Zismana, Fowkesa, Gooda, Wu, Owensa oraz Wendta i Hansena.

Jeżeli na powierzchnię ciała stałego naniesie się kroplę cieczy zwilżającej o znanym napięciu powierzchniowym to powstaje graniczny kąt zwilżania. Sytuację taką ilustruje rysunek 1.



Rys.1. Leżąca kropla cieczy na powierzchni ciała stałego

Kąt θ , zwany granicznym kątem zwilżania mierzony jest między styczną wyprowadzoną od punktu zetknięcia się cieczy z ciałem stałym, a podłożem. Styczna ta jest wektorowym obrazem napięcia powierzchniowego σ_{LV} ist -

niejącego na granicy faz ciecz/gaz, wektor γ_{SV} to wartość napięcia powierzchniowego układu ciało stałe/gaz, wektor γ_{SL} to obraz wartości międzyfazowego napięcia powierzchniowego układu ciało stałe/ciecz, γ energia powierzchniowa ciała stałego. Jeżeli na powierzchni ciała stałego znajduje się zaadsorbowana warstewka w stanie równowagi należy uwzględnić równowagowe ciśnienie filmu pary cieczy zaadsorbowanej $\bar{\pi}_e$. Zależność między tymi napięciami wyraża równanie Younga:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} - \bar{\pi}_e \quad (1)$$

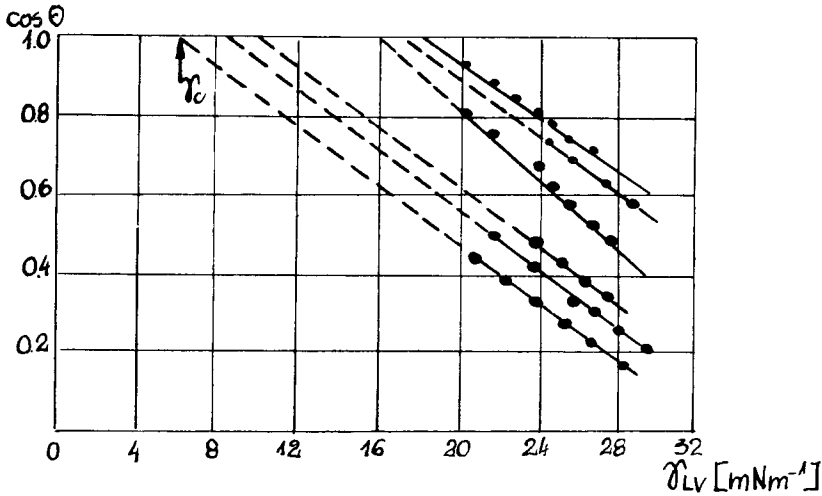
Jeżeli

$$\gamma_{LV} > \gamma_S \text{ można przyjąć, że } \bar{\pi}_e \approx 0$$

1. Wyznaczanie energii powierzchniowej metodą Zismana

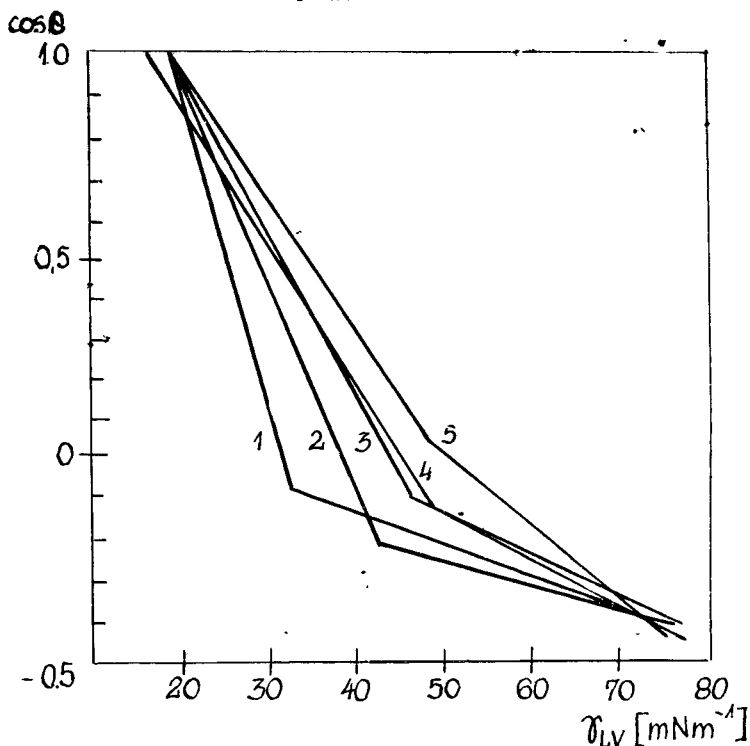
Metoda Zismana wyznaczania energii powierzchniowej ciała stałego γ_S , polega na wykreśleniu zależności $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$ dla szeregu homologicznego cieczy. Ekstrapolacja tej krzywej do wartości $\theta = 0$ daje wartość γ_c , którą Zisman [1,2,3,14] nazwał krytycznym napięciem powierzchniowym cieczy (rys.2). Znaczy to, że ciecz, dla której napięcie powierzchniowe jest równe krytycznemu napięciu powierzchniowemu, zwilża doskonale ciało stałe. Płynięcie oznacza, że ciecz bez zewnętrznego udziału powierzchni zwilżanej pokrywa tylko tyle ile

Energia powierzchniowa ciał stałych



Rys.2. Krytyczne napięcie powierzchniowe dla szeregu homologicznego węglowodorów na powierzchni poli-
merów

jest to możliwe tzn. teoretyczną graniczną grubość utworzonej warstwy leżącą w przedziale wielkości molekularnych. Bezpośrednio ze znajomości napięcia powierzchniowego cieczy nie można powiedzieć, czy będzie ona zwilżać doskonale badane ciało stałe. Należy więc wyznaczyć krytyczne napięcie powierzchniowe ciała stałego. Zisman w swoich badaniach stwierdził, że niepolarne ciecze w trakcie zwilżania dają liniową zależność $\cos \theta = f(\gamma_{LV})$. Stosowanie natomiast związków powierzchniowo czynnych zmienia obraz przebiegu krzywych, dając przebiegię w punkcie krytycznego stężenia micelnego skutkiem czego pęk krzywych nie zbiega się w jednym punkcie (rys.3).



Rys.3. Krytyczne napięcie powierzchniowe dla związków powierzchniowo czynnych na powierzchni polimerów

2. Wyznaczanie energii powierzchniowych ciał stałych metodą Fowkesa

Źródłem napięcia powierzchniowego według Fowkesa [4,5] jest przyciąganie międzycząsteczkowe będące sumą działania sił dyspersyjnych Londona i oddziaływań takich, jak donorowo-akceptorowe, oddziaływania typu dipol-dipol oraz dipol-dipol indukowany, siły wiązania metalicznego i siły wiązania wodorowego. W cieczach takich jak nasycone węglowodory, wkład do napięcia powierzchniowego wnoszą jedynie siły dyspersyjne i można napisać, że:

$$\gamma_{\text{HC}} = \gamma_{\text{HC}}^{\text{d}} \quad (2)$$

Natomiast w takiej cieczy jak rtęć występują głównie siły wiązania metalicznego $\gamma_{\text{Hg}}^{\text{m}}$ i dyspersyjne siły Londona $\gamma_{\text{Hg}}^{\text{d}}$. W związku z powyższym, opierając się na zasadzie addytywności, napięcie powierzchniowe rtęci jest sumą dwu składowych:

$$\gamma_{\text{Hg}} = \gamma_{\text{Hg}}^{\text{d}} + \gamma_{\text{Hg}}^{\text{m}} \quad (3)$$

Analogicznie można napisać dla innych cieczy, np. dla wody

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{d}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}} \quad (4)$$

Stosując analogię do granicy faz rtęć-węglowodory, w przypadku której występują jedynie oddziaływania spowodowane siłami dyspersyjnymi, można wyznaczyć udziały poszczególnych składników napięcia powierzchniowego rtęci i węglowodoru. Napięcia w obszarach międzyfazowych rtęci i węglowodoru będą równe ich napięciom powierzchniowym pomniejszonym o oddziaływania spowodowane siłami dyspersyjnymi $\sqrt{\sigma_1^{\text{d}} \sigma_2^{\text{d}}}$. Ponieważ napięcie międzyfazowe jest sumą napięć w tych obszarach, można więc napisać, że [4, 7]

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^{\text{d}} \sigma_2^{\text{d}}} \quad (5)$$

Jeżeli więc dla ciekłych węglowodorów $\gamma_1 = \gamma_1^d$, to w równaniu (5) występuje tylko jedna niewiadoma γ_2^d wyrażająca udział sił dyspersyjnych w napięciu powierzchniowym rtęci. Wyznaczona w ten sposób dla rtęci wartość γ_{Hg}^d za pomocą różnych węglowodorów wynosi średnio 200 mNm^{-1} .

Podobne obliczenia przeprowadzone dla wody dają wartość $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d = 21,8 \text{ mNm}^{-1}$. Stosując równanie (5), można obliczyć napięcie na granicy faz rtęć-woda, zakładając, że występują tu tylko oddziaływania spowodowane siłami dyspersyjnymi. Obliczone w ten sposób napięcie międzyfazowe wynosi $424,8 \text{ mNm}^{-1}$, co pozostaje w dobrej zgodności z wartością doświadczalną.

Dla układów ciało stałe-ciecz, w których działają tylko siły dyspersyjne po wstawieniu równania (5) do równania (6) otrzymuje się

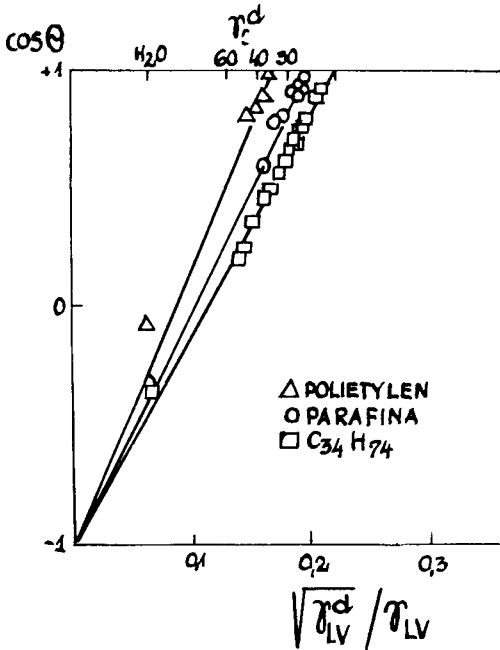
$$\gamma_{\text{LV}} \cos \theta = - \gamma_{\text{LV}} + 2 \sqrt{\gamma_{\text{LV}}^d \gamma_{\text{S}}^d} - \tilde{\gamma}_e \quad (6)$$

Po przekształceniu równanie (6) przyjmuje postać

$$\cos \theta = - 1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{\text{LV}}^d}{\gamma_{\text{LV}}}} - \frac{\tilde{\gamma}_e}{\gamma_{\text{LV}}} \quad (7)$$

i po wykreśleniu zależności $\cos \theta = f(\sqrt{\gamma_{\text{LV}}^d / \gamma_{\text{LV}}})$ powinno się otrzymać linię prostą z początkiem w punkcie $\cos \theta = - 1$ i nachyleniu $2 \sqrt{\frac{\gamma_{\text{LV}}^d}{\gamma_{\text{LV}}}}$. Fowkes [4] w oparciu o pracę Zismana [14], w której zebrano wiele danych dotyczących kątów zwilżania na niskoenergetycznych ciałach stałych, wykreślił krzywe $\cos \theta = f(\sqrt{\gamma_{\text{LV}}^d / \gamma_{\text{LV}}})$ otrzymując w efek -

Energia powierzchniowa ciał stałych



Rys.4. Kąt zwilżania cie -
czy na trzech nis -
koenergetycznych
powierzchniach cia -
ła stałego

cie pęk linii prostych. Wystawiając do równania (7) wyznaczoną w ten sposób wartość γ_s^d wosku parafinowego otrzymuje się kąt zwilżania wody wynoszący 111° , zgadzający się doskonale z wartością doświadczalną $108^\circ - 112^\circ$.

3. Metoda Gooda

Fowkes [5,6,7,8] w swoich rozważaniach przyjmuje, że energia powierzchniowa ciała stałego jest sumą składników wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzymolekularnych. Good [11] natomiast wyznacza energię powierzchniową ciała stałego z pomiaru kąta zwilżania utworzonego pomiędzy cieczą a ciałem stałym za pomocą wzoru:

$$\gamma_s = \frac{[\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \bar{\pi}_e]^2}{4\phi^2 \gamma_{LV}} \quad (8)$$

Wprowadza on do wzoru współczynnik ϕ oddziaływań międzyfazowych pochodzących od różnego rodzaju sił. Jest to stała, charakteryzująca szczególnie układ: ciało stałe - ciecz i może być obliczona z danych cząsteczkowych dwóch substancji: momentu dipolowego, polaryzowalności, energii jonizacji i promienia cząsteczkowego. Wartość współczynnika ϕ zmienia się od 0,15 do 1,15. Jeżeli siły działające wewnątrz każdej z faz i siły działającej na granicy faz są tego samego typu to wartość ϕ jest równa lub bliska 1, natomiast gdy siły wewnątrz każdej fazy i na granicy faz są różnego typu to $\phi < 1$.

Good i Girifalco [9,10] stosując średnie geometryczne, nie rozpatrują oddzielnie poszczególnych składników energii powierzchniowej. Wychodząc z teorii rozpuszczalności elektrolitów oraz średnich geometrycznych wyprowadzają następujące równanie:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (9)$$

Wstawiając równanie (9) do równania Younga (1) otrzymuje się:

$$\cos \theta = 2\phi \sqrt{\gamma_s / \gamma_{LV}} - 1 - \frac{\bar{\pi}_e}{\gamma_{LV}} \quad (10)$$

Energia powierzchniowa ciał stałych

Jeżeli $\gamma_{LV} > \gamma_S$, to $\hat{h}_e \approx 0$ i wówczas równanie (10) przyj-
mie postać

$$\cos \Theta = 2\phi \sqrt{\gamma_S / \gamma_{LV}} - 1 \quad (11)$$

Wstawiając do równania (11) γ_c zamiast γ_{LV} , dla którego
 $\cos \Theta = 1$, otrzymuje się

$$\gamma_S = \frac{\gamma_c}{\phi^2} \quad (12)$$

4. Wyznaczenie energii powierzchniowych ciał stałych me- todą Wu

Metody Fowkesa [4,5,6,7,8] i Gooda [9,10,11,12] nie
dają zadowalających wyników dla stopionych polimerów.
Dlatego też Wu zmodyfikował równanie (5), używając za -
miast średnich geometrycznych, średnie harmoniczne

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4 \gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4 \gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (13)$$

Wstawiając równanie (13) do równania Younga (1) można dla
danego ciała stałego obliczyć składowe energii powierz-
chniowej wyznaczając uprzednio γ_{LV}^d i γ_{LV}^p .

5. Wyznaczanie energii powierzchniowej z parcjalnych parametrów rozpuszczalności

Hansen [13] przedstawił zupełnie odmienne podejście do zagadnień związanych z energią powierzchniową ciał stałych. Założył on, że energia kohezji, jest wielkością addytywną jej składników pochodzących od sił dyspersji, oddziaływań trwałych dipoli indukowanych oraz sił wynikających z wiązań wodorowych. Energia kohezji równa się

$$E = E_d + E_p + E_H \quad (14)$$

Dzieląc to równanie przez objętość molową V i oznaczając $E/V = \delta$, otrzymuje się

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

gdzie

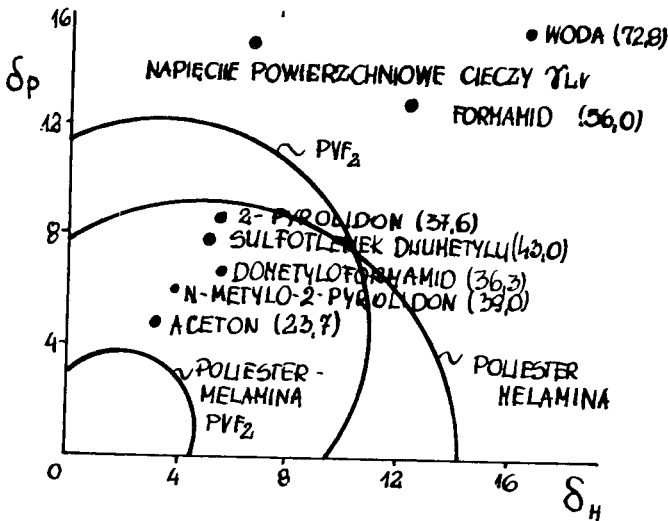
δ jest parametrem rozpuszczalności.

Metoda Hansena polega na sporządzeniu wykresu przestrzennego parcjalnych parametrów rozpuszczalności. Powstają na takim wykresie regularne bryły: kule lub elipsoidy. Obwody kół (rys. 5) stanowią krytyczne napięcia powierzchniowe badanych ciał stałych. Wszystkie ciecze, których punkty znajdują się w obszarach kołowych rozply-

Energia powierzchniowa ciał stałych

wają się na powierzchni badanego ciała stałego. Natomiast punkty znajdujące się poza obszarem, jedynie zwilżają powierzchnię ciała stałego.

Reasumując zagadnienie wyznaczania wielkości energii powierzchniowej ciała stałego należy stwierdzić, że nie ma uniwersalnej metody jej pomiaru. Każda z podanych metod obarczona jest pewnym błędem i stosowalna dla określonych układów ciało stałe - ciecz.



Rys.5. Wykres parcjalnych parametrów rozpuszczalności [13].

Literatura

1. Bernett M.K., Zisman W.A.: J.Phys.Chem., 63,1241,1959
2. Ellison A.H., Zisman W.A.J.Phys.Chem., 58,503, 1954
3. Fox H.W., Zisman W.A.: J.Coll.Sci., 5, 415, 1950
4. Fowskes F.M.: Ind.Eng.Chem., 56, 12, 1964
5. Fowskes F.M.: Hydrophobic surface New Y. London, s.
5 - 29, 1969
6. Fowkes F.M.: J.Phys.Chem., 67, 2538, 1963
7. Fowkes F.M., Harkins W.D.: J.Am.Chem.Soc., 20, 1650,
1940
8. Fowkes F.M.: Chemistry and Physics of Interfaces, Am .
Chem. Soc. Washington D.C., s. 8,, 1965
9. Girifalco L.A. i Good R.J.: J.Phys.Chem., 61, 904,1957
10. Good R.J., Girifalco L.A.: J.Phys.Chem., 64, 561,1960
11. Good R.J.: Advances in Chemistry Series Nr 43, 1964
12. Good R.J.: J.Coll.Inter.Sci., 44,63, 1973
13. Hansen C.M. : J.Point.Technol., 42,660, 1970 ,
44, 57, 1972
14. Zisman W.A.: Ind.Eng.Chem., 55, 19, 1963

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Резюме

В процессах смачивания существенную роль играют углы смачивания образованные между твердым телом и жидкостью. Жидкости могут распространяться на поверхности твердого тела, или образовывать угол смачивания. С точки зрения смачивания, твердые тела можно подразделить на две группы: низко и высокоэнергетические. Поверхность твердого тела показывает низкую энергию тогда, когда ее поверхностное напряжение равняется поверхностному напряжению смачивающей жидкости, т.е. составляет несколько десятков mNm^{-1} . К этой группе относятся твердые тела с небольшой жесткостью органического происхождения, как например: парафин, воски, естественные и синтетические полимеры. Высокоэнергетические поверхности твердых тел отличаются очень большим поверхностным напряжением порядка $10^2 - 10^3 \text{ mNm}^{-1}$. Они характеризуются большой твердостью и высокой плавкостью. Это: металлы, окиси металлов, нитриды, кварц, стекло, алмазы и другие. На высокоэнергетических поверхностях обычные жидкости, например вода, распространяется полностью, образуя очень небольшой мономолекулярный слой.

B.Dirska

SURFACE ENERGY OF SOLID BODIES

Summary

In wetting processes the angles between a solid body and liquid play an essential role. Liquids may spread over the surface of a solid or form a given wetting angle. Regarding wetting processes, solid bodies may be divided into two groups: low- and high-energy. The surface of a solid body depicts low energy when its surface tension is equal to the surface tension of a wetting liquid, that is tens of mNm^{-1} . This group includes any solid body of low hardness, of organic origin such as: paraffine, wax, natural and synthetic polymers. High-energy surfaces of solid bodies depict very large surface tension equal to 10^2 - 10^3mNm^{-1} . Their characteristic features are: large hardness and fusibility. They include metals, metal oxides, nitrides, quartz, glass, diamond and other. Over surfaces of high energy, common liquids, including water, are spread fully, forming mono-molecular layer.

Mirosław Bądryński

Leonard Kopiński

MATEMATYCZNY OPIS SWOBODNEGO WYPŁYWU MATERIAŁÓW SYP-
KICH ZE ZBIORNIKÓW

Praca stanowi próbę stworzenia modelu matematycz -
nego opisującego bardziej precyzyjnie badane zjawisko,
dążąc jednocześnie do nadania mu zrozumiałej interpre -
tacji fizycznej.

Materiał doświadczalny stanowiła seria badań prze-
prowadzona z piaskiem morskim podzielonym na kilka fra-
kcji o średnicy d od 0,141 do 0,710 mm. Zbiornik wysy-
powy posiadał szereg wymiennych den stożkowych o róż -
nych kątach rozwarcia. Średnice otworu wysypowego D
zawarte były w zakresie od 1,5 do 5,085 mm.

Proces blokowania powierzchni otworu wysypowego
przez zalegające na jego obwodzie ziarna można opisać
równaniem:

(1)

$$G = \frac{W}{\frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \sqrt{2gD} \cdot \gamma} = \varphi \left[1 - n \frac{d}{D} \right]^2 \cdot \left[1 - k \frac{d}{D} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Rozwiązanie tego równania w oparciu o dane doświadczalne wykazało zależność współczynnika wpływu i współczynnika k od kąta rozwarcia dna stożkowego α . Rozwiązania teoretycznego równania różniczkowego określającego naprężenia radialne w zbieżnym kanale stożkowym dla ośrodków ciągłych $d/D = 0$, pozwoliło określić zależność φ od kąta rozwarcia stożka.

Ostatecznie swobodny wpływ badanego materiału ujęto równaniem:

(2)

$$G = 0,57 \left[1 - 0,7 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{[K' + 1] \cdot [1 - k \frac{d}{D}]}{2 [1 + \cos \frac{\alpha}{2}] \cdot [2K' - 3] \sin \frac{\alpha}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

gdzie:

$$k = 5,4 \sin \frac{\alpha}{2} + 0,5 \quad \text{dla } 0 < \frac{\alpha}{2} \leq 45^\circ$$

$$k = 4,5 \quad \text{dla } \frac{\alpha}{2} > 45^\circ$$

dla

$\frac{\alpha}{2} > \frac{\alpha}{2 \text{ gr}}$ należy wstawić w równaniu

$$\frac{\alpha}{2 \text{ gr}} = 90^\circ - \left[45^\circ + \frac{\theta}{2} \right] \quad (3)$$

$$K' = \frac{1 + \sin \theta}{1 - \sin \theta} \cdot \frac{\sin \left[\frac{\alpha}{2} + \gamma \right]}{\sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \gamma} \quad (4)$$

θ - kąt tarcia wewnętrznego

γ - kąt tarcia materiału o ścianki zbiornika

Mirosław Bądryński
Ryszard Bardyga
Jerzy Wieluński
Konrad Błanowicz

BADANIA PROCESU MIELENIA W MŁYMKACH PEREŁKOWYCH

Prowadzono badania kinetyki procesu mielenia w laboratoryjnym młynku perełkowym o średnicy komory $D_w=82\text{mm}$ i wysokości $H = 124\text{ mm}$. Badania wpływu pięciu najistotniejszych parametrów, tj. obrotów miedzadła młynka, czasu mielenia, średnicy kulek, stężenia wagowego mielonego surowca w zawieszynie oraz ilości kulek wykonano metodą planowanych doświadczeń, co pozwoliło na istotne skrócenie badań oraz bardzo szybkie zorientowanie się odnośnie wagi poszczególnych parametrów na kinetykę mielenia. Surowcem, na którym prowadzono badania był krajowy mułek kaolinowy. Wyprowadzono równanie wpływu poszczególnych parametrów na proces mielenia i określono optymalne parametry mielenia. Przeprowadzone próby mielenia na młynku półtechnicznym potwierdziły wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej. Na podstawie wykonanych badań mielenia kaolinu, a później kredy oraz pigmentów nieorganicznych, można uznać młynek perełkowy za urządzenie w pełni przydatne

do rozdrabniania materiałów o niezbyt dużych twardoś -
ciach w zakresie rozmiarów ziarni produktu około $5\mu\text{m}$.
W oparciu o uzyskane wyniki zgłoszono patent pt. " Spo -
sób selektywnego rozdrabniania kaolinu", który został
udzielony 22.12.1975 r.

Włodzimierz Sokół

MINIMUM ZRASZANIA POWIERZCHNI W PRZEPLYWIE DWUFAZO -
WYM CIECZ - GAZ

Jednym z elementów aparatury chemicznej, a w szczególności aparatów służących do równoczesnej wymiany masy i ciepła, czy wymienników masy jest rura zraszana od wewnątrz warstwą cieczy kontaktującą się bezpośrednio z przepływającym gazem. Załoganiem istotnym dla projektującego tego typu aparaty, jest wartość minimalnego jednostkowego natężenia zraszania Γ_{\min} . Γ_{\min} jest taką wartością zraszania, poniżej której przestaje tworzyć się warstwa cieczy pokrywająca całą powierzchnię zraszaną.

Przedmiotem niniejszej pracy było sformułowanie zależności określającej Γ_{\min} , a ściślej odpowiadającą mu liczbę Reynoldsa Re_{\min} , w przepływie dwufazowym ciecz - gaz. W wyniku rozważań otrzymano równania:

a/ dla przeciwprądowego przepływu gazu

$$Re_{\min} = \left[\frac{3D + n^{4/3} C Re_{\min}^{3/5}}{2n^5 A} \right] \quad (1)$$

b/ dla współprądowego przepływu gazu

$$Re_{\min} = \left[\frac{3D - n^{4/3} C Re_{\min}^{3/5}}{2 n^5 A} \right] \quad (2)$$

w których wielkość n uwzględnia występowanie takich zjawisk jak nierównomierne rozpraszanie cieczy po powierzchni zraszanej, falowanie warstwy cieczy, drgania aparatury itp., powodujących odchylenie teoretycznych liczb Reynoldsa od wartości występujących w praktyce przemysłowej.

Ponadto stwierdzono, że przeciwprądowy przepływ gazu powoduje zmniejszenie, a współprądowy zwiększenie wartości Re_{\min} , w porównaniu z liczbami Reynoldsa niezbędnymi do pokrycia całej powierzchni zraszanej w przypadku nieruchomej fazy gazowej.

Włodzimierz Sokół

MINIMALNE NATĘŻENIE ZRASZANIA POWIERZCHNI PIONOWEJ W
PRZEPLYWIE DWUFAZOWYM CIECZ - GAZ W POLU SIŁ ODSROD-
KOWYCH

W wyniku rozważań teoretycznych otrzymano następu-
jące zależności:

a/ dla przypadku przeciwnieprądowego przepływu gazu

$$Re_{mint} = \left[\frac{3D + CRe_{mint}^{4/3} - KRe_{mint}^{2/3}}{2A} \right]^{3/5} \quad (1)$$

b/ dla przypadku współprądowego przepływu gazu

$$Re_{mint} = \left[\frac{3D - CRe_{mint}^{4/3} - KRe_{mint}^{2/3}}{2A} \right]^{3/5} \quad (2)$$

określające wartości minimalnego natężenia zraszania

f_{min} , a ściślej odpowiadające mu liczby Reynoldsa Re_{min} ,
wewnętrznej powierzchni rury pionowej, wykazującej kąt
skrajny zwilżania powierzchni θ , w przepływie dwufazo -

wym ciecz - gaz w polu sił odśrodkowych.

Na podstawie wyznaczonych wartości teoretycznych minimalnych liczb Reynoldsa Re_{min} stwierdzono, że ruch obrotowy powierzchni zraszanej powoduje znaczne zmniejszenie Re_{min} w porównaniu z Re_{min}^0 w przypadku, gdy $\alpha = 0$, zwłaszcza na powierzchniach wykazujących małe kąty ϕ , rzędu kilkunastu stopni.

Uwzględnienie występowania zjawisk powodujących naruszenie założeń teoretycznych doprowadziło do otrzymania równań:

a/ dla przypadku przeciwnieprądowego przepływu gazu

$$Re_{min} = \left[\frac{3D + n^{4/3} C Re_{min}^{2/3} - n^2 K Re_{min}^{3/5}}{2 n^5 A} \right] \quad (3)$$

b/ dla przypadku współprądowego przepływu gazu

$$Re_{min} = \left[\frac{3D - n^{4/3} C Re_{min}^{2/3} - n^2 K Re_{min}^{3/5}}{2 n^5 A} \right] \quad (4)$$

w których współczynnik n ujmie występowanie takich zjawisk jak nierównomierne rozprowadzenie cieczy po powierzchni zraszanej, falowanie warstwy cieczy, drgania aparatury itp.

Wartości n należy wyznaczyć doświadczalnie dla danego układu ciecz - gaz, przy zastosowanym sposobie rozprowadzania cieczy po powierzchni zraszanej.

Włodzimierz Sokół

BADANIE ODCHYLENIA TEORETYCZNEGO MINIMALNEGO NATĘŻENIA ZRASZANIA OD WARTOŚCI RZECZYWISTYCH

W wyniku rozważań teoretycznych otrzymano następujące równanie:

$$Re_{\min} = \left[\frac{3D + n^4 C Re_{\min}^{4/3}}{2 n^5 A} \right]^{3/5} \quad (1)$$

w którym n uwzględnia występowanie zjawisk powodujących odstępstwo teoretycznych wartości minimalnych natężeń zraszania $\sqrt{Re_{\min}}$, a ściślej odpowiadających im liczb Reynoldsa Re_{\min} , od minimalnych natężeń występujących w praktyce.

Celem niniejszej pracy było doświadczalne wyznaczenie wartości n dla przeciwrządowego przepływu dwufazowego ciecz - gaz w rurze pionowej. Zmierzone wartości n opisano następującymi zależnościami:

a/ w przypadku $\Gamma_{\min 1}$

$$n_1 = 0,830 (1 - \cos \theta_1)^{-0,0358} e^{0,0051 \frac{w}{w_c} \frac{E}{G}}$$

b/ w przypadku $\Gamma_{\min 2}$

$$n_2 = 0,830 (1 - \cos \theta_2)^{-0,0358} e^{0,00127 \frac{w}{w_c} \frac{E}{G}}$$

gdzie:

$$w_c = \frac{\min}{\rho_c s_z}, \quad s_z = 0,9085 \sqrt[3]{\nu_{ze} \operatorname{Re}_{\min}^{1/3}}$$

$$\operatorname{Re}_{\min} = \frac{8,626}{n^3} \operatorname{We}_z^{0,6} (1 - \cos \theta)^{0,6}$$

$$n = 0,830 (1 - \cos \theta)^{-0,0358}, \quad \theta_2 = 0,336 \theta_1^{1,163}$$

$$\Gamma_{\min}^* = \frac{\operatorname{Re}_{\min} \nu_c}{4}, \quad \nu_{zc} = \left(\frac{\nu_c^2}{\rho_c \frac{E}{G}} \right)^{1/3}$$

$$\operatorname{We}_z = \frac{6}{\rho_c \frac{E}{G} \nu_{zc}^2}$$

θ_2 - skrajne kąty zwilżania odpowiadające,

$$\Gamma_{\min 1} \text{ i } \Gamma_{\min 2} [^\circ]$$

- ρ_c - gęstość wody [kg/m^3]
 η_c - lepkość dynamiczna wody [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]
 g - przyspieszenie ziemskie [m/s^2]
 σ - napięcie powierzchniowe [N/m^2]

ważnymi dla zakresu $15^\circ 22' \leq \theta_1 \leq 77^\circ 43'$

Zbigniew Szymczak

O PEWNYCH ZASTOSOWANIACH TEORII GIER W TECHNOLOGII
I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Teoria gier jest działem matematyki zajmującym się badaniem modeli sytuacji konfliktowych, czyli takich, w których krzyżują się sprzeczne tendencje kilku stron, realizujących różne cele. Zasadą prowadzenia gry przez każdą ze stron, czyli przez każdego z graczy, jest osiągnięcie maksimum zysku.

Metody i aparaturę pojęciową teorii gier można stosować do modelowania i optymalizacji różnych przejawów działalności związanej ze sterowaniem i eksploatacją urządzeń.

Sterowanie procesem technologicznym jest zadaniem szczególnie złożonym w przypadku istnienia pewnych wielkości wejściowych niesterowalnych. Wielkości takie to na przykład zmienny skład dostarczanego surowca, zmieniająca się aktywność złoza katalitycznego, zmieniające się wartości współczynników przenikania, zmieniające się wskaźniki wytrzymałościowe elementów aparatury spowodowane -

wane korozją itp. W takich przypadkach nie istnieje z reguły możliwość operatywnego otrzymywania informacji o aktualnej wartości zmiennej wejściowej niesterowalnej, a więc także wprowadzenie bieżących poprawek do reżimu technologicznego. Można natomiast opracować pewną optymalną strategię prowadzenia procesu czy eksploatacji systemu, która była by przydatna dla wszystkich przypadków. Zadanie takie z powodzeniem formułuje się w ujęciu teorii gier, przy czym rozwiązaniem jest strategia mieszana /z reguły/, która przy wielokrotnym stosowaniu zabezpiecza maksymalną średnią wartość parametru optymalizacji.

Rozwiązanie gry dwuosobowej może być znalezione przy pomocy zwykłych metod programowania liniowego, gdyż każdej grze dwuosobowej odpowiada konkretne zadanie programowania liniowego. Zagadnienie było przedstawione w formie komunikatów na Zjazdach PTCh i SITPChem:

1. Optymalizacja pracy reaktora ze złożem katalitycznym, Opole 1975 r.
2. Metody teorii gier w optymalizacji procesów technologicznych, Warszawa 1976 r.

Włodzimierz Sokół

BADANIA NAD MAKSYMALNYM NATEŻENIEM ZRASZANIA POWIERZ-
CHNI W PRZECIWPRAĐOWYM PRZEPŁYWIE DWUFAZOWYM CIECZ -
GAZ

Nateżenie przepływu cieczy w przeciwpadaowym prze-
pływie dwufazowym ciecz - gaz ograniczone jest z góry
wartościami, przy których następuje tzw. zjawisko za-
chłystywania się rury. W obliczeniach projektowych czę-
ściej jednak używa się tzw. granicznej prędkości w_{gr}
zachłystywania się rury, odpowiadającej danemu nateżeniu
zraszania cieczą. Za prędkość w_{gr} przyjmuje się taką
prędkość, przy której następuje rozdział cieczy. Część
cieczy spływa w dół, natomiast pozostała część cieczy
porwana jest przez gaz w kierunku przeciwnym. Zatem dla
danych nateżeń przepływu płynów ustala się rów-
nowaga hydrauliczna, a nateżenie Γ cieczy spływającej wów-
czas w dół nazywane jest maksymalnym nateżeniem zrasza-
nia cieczy w przeciwpadaowym przepływie dwufazowym ciecz-
gaz.

Szczegółowe badania nad tym zagadnieniem dla układu woda - powietrze pozwoliły ustalić następujące równania doświadczalne:

a/ dla małych natężeń zraszania ($k \leq 3 \cdot 10^{-4}$)

$$Re_{gr} = 370 Re_c^{-0,106} \left(\frac{D}{v_{zc}} \right)^{0,732}$$

b/ dla dużych natężeń zraszania ($k > 3 \cdot 10^{-4}$)

$$Re_{gr} = 14,24 Re_c^{-0,33} \left(\frac{D}{v_{zc}} \right)^{1,39}$$

gdzie:

$$k = Fr We^{1,25}, \quad Fr = \frac{\Gamma_g \Gamma(\rho_c - \rho_g)^{1/4}}{\rho_c \sigma^{3/4}}$$

$$Re_c = \frac{4\Gamma}{\eta_c}, \quad Re_{gr} = \frac{w_{gr} D \rho_g}{\eta_g},$$

$$v_{zc} = \frac{c^2}{c g} \quad , \quad We = \frac{c^2}{g c - g D^2},$$

D - średnica rury [m]

η_c, η_g - lepkość dynamiczna wody i powietrza [kg/m · s]

ρ_c, ρ_g - gęstość odpowiednio wody i powietrza [kg/m³]

σ - napięcie powierzchniowe [N/m]

g - przyspieszenie ziemskie m/s²

Włodzimierz Sokół
Barbara Chojnacka

ZMODYFIKOWANA METODA POMIARU KĄTA ZWILŻANIA ELEMENTÓW WYPEŁNIENIA KOLUMNY

Wyniki prac wielu autorów, zarówno teoretyczne jak i doświadczalne wskazują, że o wartości współczynnika zwilżenia γ powierzchni wypełnienia kolumny decyduje między innymi skrajny kąt zwilżania θ wypełniania. Szczególnie ważnym zagadnieniem jest więc pomiar wartości θ na elementach wypełnienia kolumn.

Wartości θ podawane w literaturze różnią się znacznie między sobą, nawet dla tego samego materiału, co wynika między innymi z różnego stanu powierzchni materiału, obecności zanieczyszczeń itp. Korzystanie zatem w praktyce przemysłowej z wartości podawanych w literaturze, może prowadzić do obliczenia γ , znacznie odbiegających od wartości występujących w praktyce.

Celem niniejszej pracy było opracowanie zmodyfikowanej metody "leżącej kropli" do pomiaru θ na takich elementach wypełnienia kolumn jak pierścienie Raschiga, Palla oraz kule. Aby wyeliminować niejednoznaczność wyników zaproponowano przeprowadzać pomiary dla kropli "o maksymalnej objętości", pod którym to pojęciem rozumiano taką objętość kropli, że dalsze zwiększenie masy kropli powodowało jej spływ po elemencie, na którym mierzono θ .

Taki dobór kropli wydaje się być szczególnie uzasadniony w przypadkach zraszania powierzchni elementów wypełnienia kolumn.

Zmodyfikowaną metodę "leżącej kropli" zilustrowano wartościami θ dla układów stal - woda - powietrze, kamionka - woda - powietrze oraz powierzchnie malowane - woda - powietrze.

Ponadto zarejestrowano na taśmie filmowej wartości dynamicznego kąta zwilżania powierzchni wypełnienia takich elementów jak pierścienie Raschiga oraz kulki.

Włodzimierz Sokół
Stanisław Płoszaj

BADANIE WSPÓŁCZYNNIKA UŻYTECZNOŚCI POWIERZCHNI WY -
PEŁNIENIA W PRZECIWPRAĐOWYM PRZEPEŁYWIE DWUFAZOWYM
CIECZ - GAZ

Zagadnieniem szczególnie istotnym dla projektują -
cego aparaty do wymiany masy, czy równoczesnej wymiany
ciepła i masy, a w szczególności kolumn wypełnionych jest
wartość stopnia użyteczności powierzchni wypełnienia η ,
którym to pojęciem określa się stosunek powierzchni zra-
szanej wypełnienia do jego powierzchni całkowitej. Z punk-
tu racjonalnego wykorzystania wspomnianych aparatów i -
stotnym jest zapewnienie takiego natężenia zraszania ,
które zapewniałoby maksymalny stopień użyteczności η .
Zbyt mała wartość η zmusza do zamontowania w aparacie
odpowiednio większej powierzchni wypełnienia, co powo -
duje wzrost kosztu aparatu.

Celem niniejszej pracy było dokonanie pomiarów wartości φ dla kamionkowych pierścieni Raschiga o wymiarach 15 x 15 x 3 mm, 25 x 25 x 4 mm, 35 x 35 x 4 mm i 50 x 50 x 5 mm. Badania przeprowadzono dla kolumny o średnicy 250 mm oraz wysokości wypełnienia równej średnicy kolumny. Cieczą zraszającą była woda destylowana o temperaturze od 25,5°C do 30,3°C, a faza gazową powietrze o temperaturze od 57,2°C do 62,9°C. Gęstość zraszania w_c zmieniano od 1 m³/m²h do 15,5 m³/m²h, zaś prędkość liniowa powietrza w_g liczona na swobodny przekrój kolumny przyjmowała wartość w zakresie od 0,5 m/s do 0,97 m/s.

Zmierzone wartości φ opisano następującą zależnością:

$$\varphi = 1,267 Re_c^{0,285} Re_g^{-0,259} (1 - \cos\theta)^{-0,207} \quad (1)$$

ważną w zakresie:

$$3,7 \leq Re_c \leq 123,2 ; 446 \leq Re_g \leq 2926 ; 34^{\circ}36' \leq \theta \leq 52^{\circ}98'$$

gdzie:

$$Re_c = \frac{4 w_c \rho_c}{a \eta_c} \quad - \text{liczba Reynoldsa dla cieczy}$$

$$Re_g = \frac{w_g d}{\eta_g} \quad - \text{liczba Reynoldsa dla gazu}$$

θ - skrajny kąt zwilżania powierzchni wypełnienia [°]

a - powierzchnia właściwa wypełnienia [m²/m³]

ε_g - prędkość masowa powietrza $[\text{kg}/\text{m}^2 \text{s}]$

η_c, η_g - lepkość dynamiczna odpowiednio wody i powietrza $[\text{kg}/\text{m s}]$

ρ_c - gęstość wody $[\text{kg}/\text{m}^3]$

Zygmunt Kin
Czesław Witkowski

BADANIA NAD SKŁADEM BIAŁKA OTRZYMYWANEGO Z BIOLOGICZNEJ OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W ZAKŁADACH CELULOZO-
WO-PAPIERNICZYCH W ŚWIECIU

Celem pracy było zbadanie wartości paszowej osadu czynnego z biologicznej oczyszczalni ścieków w Zakładach Celulozowo-Papierniczych w Świeciu n/W przy zastosowaniu metody chemicznej.

Na skutek procesu oczyszczania ścieków na drodze biologicznej powstaje w ciągu doby w przeliczeniu na suchą masę 7 - 8 ton osadu. Osad ten, w nagromadzeniu którego biorą udział również drobnoustroje zawiera białko - najważniejszy składnik paszowy.

Osadzającą się substancję zbadano na zawartość białka metodą Kjeldahla oraz określono wartość tego białka dokonując ilościowej analizy chromatograficznej składu aminokwasowego. Aminokwasy oznaczano metodą Steina i Moora przy zastosowaniu automatycznego analizatora firmy Bender Hobein.

Stwierdzono, że stosunek ilościowy aminokwasów białka osadu czynnego jest bardzo dobry i zbliżony do składu aminokwasowego jaja kurzego oraz do składu aminokwasowego wysokobiałkowych pasz, takich jak mączka rybna i drożdże paszowe.

Zygmunt Kin
Czesław Witkowski

WPIĘW NAWOZU OTRZYMANEGO Z POZOSTAŁOŚCI PO DEHYDRATA -
TACJI KORY BUKOWEJ DO FURFURALU NA WYDAJNOŚĆ PŁONU
OWSA W DOŚWIADCZENIU WAZONOWYM I POLOWYM

W Zakładzie Technologii Drewna i Celulozy ATR w Bydgoszczy z pozostałości po hydrolizie i dehydratacji kory do furfuralu, otrzymano sztuczne nawozy humusowo - azotowo - fosforowe. Zawierały one od 2,67 do 9,65% N i od 19,45 do 23,10% P_2O_5 /ogólny/.

Przeprowadzono ocenę tych nawozów na podstawie doświadczeń wazonowych i polowych. Z badań wynika, że wyprodukowane nawozy z odpadkowej /po produkcji furfuralu/ kory bukowej z ZCP Świecie mogą być zastosowane jako źródło wszystkich koniecznych składników dla hodowli owsa.

Wojciech Wiśniewski
Janusz Hermann

ZASTOSOWANIE CIĄGŁYCH POMIARÓW OPORNOŚCI W BADANIACH
PROCESÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH GLEBY

Zastosowanie ciągłych zautomatyzowanych pomiarów oporności elektrolitów glebowych stwarza nowe szerokie perspektywy badawcze. Stosunkowo proste pomiary dostarczają informacji o toku pobierania i uruchamiania składników mineralnych jak również o ich kumulowaniu w glebie, przebiegu sorpcji biologicznej i chemicznej.

Badania prowadzono w oparciu o modelowe doświadczenia rolnicze, którego schemat przewidywał obiekty o różnym nawożeniu:

- bez nawożenia,
- NPK,
- NPK + obornik,
- obornik.

Dwa modele zawierały materiał do badań przyczyn zmian stężenia jonów wprowadzonych wraz z nawożeniem, a także

ich migrację przez wymywanie. Dwa następne miały służyć do poznania i kontroli procesów biochemicznych.

Pomiarów dokonywano automatycznym urządzeniem wskazująco-rejestrującym IMR-6, do którego dobudowano kompensacyjny układ pomiarowy. Uzyskawszy ogromną ilość wyników, przystąpiono do ich scaleń - pierwotnie dobowych, a następnie dekadowych. Mając 160 jednostek skalonych pomiarów, przekazano je do obliczeń istotności różnic w maszynie cyfrowej.

Uzyskane tabulogramy pozwoliły już na dokładniejsze zinterpretowanie wyników i stwierdzenie, jaki wpływ na zmiany stężeń roztworu glebowego miała ingerencja rolnika poprzez stosowane zabiegi.

Zaobserwowano dużą zmienność odporności w zależności od stosowanych nawozów. Szczególnie wyraźny wpływ miało nawożenie mineralne obiektu drugiego, charakteryzujące się niską opornością początkową i gwałtownymi zmianami w całym okresie. Wysoka oporność obiektów nie nawożonych, a także nawożonych samym obornikiem, wykazywała dużą stabilność, a więc niską migrację jonów. Najwyższe stężenie elektrolitów notowano na obiekcie trzecim, co wskazywałoby na sumowanie efektów nawożenia mineralnego i postępującej mineralizacji obornika. Obiekt ten charakteryzował się łagodnymi zmianami średnich dekadowych i dobowych oporności.

Całość przeprowadzonych doświadczeń wskazuje na możliwość i celowość zastosowania pomiarów ciągłych do badań nad właściwościami gleb oraz umożliwia kontrolę i badanie przepływu jonów w glebie. Znajomość tych procesów stwarza możliwość racjonalnej gospodarki nawozowej i pozwoli zmniejszyć skutki eutrofizacji.

Wojciech Wiśniewski
Teofila Szczygielska

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI PRÓCHNICZY GLEBOWEJ W OPARCIU O JEJ
PODATNOŚĆ NA PROCESY OKSYDACYJNE

Większość dotychczas stosowanych metod frakcjonowania substancji organicznej gleby, opierała się na różnicach w rozpuszczalności w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach. Kryterium to, z przyrodniczego punktu widzenia nie wydaje się być najwłaściwsze, ponieważ w wielu przypadkach trudno doszukać się korelacji rozpuszczalności i podatności na rozkład i mineralizację. Ta ostatnia cecha substancji próchnicznej gleby, jako bardzo interesująca z punktu widzenia rolniczego, jest ostatnio przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych. Brak jest jednak dotychczas rozwiązań metodycznych, które umożliwiłyby charakterystykę próchnicy pod tym właśnie względem.

Mineralizacja czy rozkład tej części substancji glebowej w jej naturalnym środowisku, jest bezpośrednio związana z procesami utleniania.

Mierzenie podatności na mineralizację substancji organicznej gleby przez zastosowanie częściowego, stopniowego jej utleniania i wykorzystania tego jako podstawy do rozdziału na frakcje, stało się założeniem do opracowania nowej metody charakterystyki gleby.

Dla realizacji powyższego przebadano szereg utleniaczy w zakresie różnych stężeń i warunków temperaturowych, przy czym w celu uzyskania jak najprostszyc metod analitycznych uwzględniono różne sposoby oznaczania stopnia utleniania.

Po przeprowadzeniu szeregu prób wstępnych dotyczących zarówno doboru różnych utleniaczy jak i określenia warunków ich stosowania, badania skoncentrowano na trzech łatwo dostępnych i powszechnie stosowanych związkach, a mianowicie: nadmanganianie potasu, dwuchromianie potasu i nadtlenku wodoru. Używano je w różnych czasach działania i różnych temperaturach, stosując w pierwszej wersji doświadczeń środowisko kwaśne przez dodanie kwasu siarkowego o zmiennych stężeniach. Najsilniej działającym okazał się nadmanganian potasu, a stosunkowo naj - słabszym nadltenek wodoru.

Ponieważ utlenianie nadmanganianem potasu w środowisku kwaśnym prowadzi do nakładania się dwóch procesów, a mianowicie procesu hydrolitycznego pod wpływem kwasu oraz równocześnie procesu utleniania, co kom -

plikuje lub wręcz uniemożliwia interpretację otrzymywanych wyników, wprowadzono zastosowanie nadmanganianu potasu w środowisku obojętnym przy założeniu, że ulegnie on redukcji wyłącznie do formy czterowartościowej $/\text{MnO}_2/$, a analiza stopnia utlenienia badanej substancji ograniczy się do oceny zużycia utleniacza.

Wynikiem przeprowadzonych doświadczeń i analiz było zaproponowanie określonej metody nadającej się do frakcjonowania substancji organicznej gleby poprzez utlenienie jej nadmanganianem potasu o trzech różnych stężeniach w środowisku obojętnym i temperaturze pokojowej.

Metoda ta wypróbowana na dużej ilości różnych gleb, dawała powtarzalne wyniki, prostota zarówno czynności laboratoryjnych jak i potrzebnych odczynników czy aparatury gwarantuje możliwość przeprowadzenia tego typu oznaczeń w każdym, przeciętnie wyposażonym laboratorium chemicznym.

Wojciech Wiśniewski
Janusz Hermann
Teofila Szczygielska

WPŁYW NAWADNIANIA GLEBY ŚCIEKAMI KROCHMALNIANYMI NA
ZAWARTOŚĆ PROCHNICY I NAWOZOWYCH SUBSTANCJI MINERAL-
NYCH

Nawadnianie gleby ściekami krochmalnianymi powoduje na ogół znaczne zwiększenia plonów. Jest to zrozumiałe, biorąc pod uwagę cenne składniki zawarte w wodzie sokowej, która stanowi pełnowartościowy nawóz trójskładnikowy. Dominują w niej jony i cząsteczki zawierające K, NH_4 , NO_3 , K_2PO_4 , PO_4 .

Przeprowadzona analiza ścieków z Zakładów Przemysłu Ziemniaczanego w Bronisławiu wykazała, że zakres stężenia molowego poszczególnych składników wahał się w granicach 0,001 - 0,2 mola. Zawartość azotu ogólnego była różna i wynosiła od 65,4 mg N/dm^3 do 410 mg, fosforu 12,6 - 118,0 mg PO_4/dm^3 , potasu 153,0 - 660 mg $\text{K}_2\text{O}/\text{dm}^3$. Zmianom ulegał odczyn, przyjmując na ogół wartości pH 5,5 -

6,8, rzadko powyżej 7 pH. Średnia zawartość osadu wynosiła 3984 g/m^3 . Przeważały frakcje pyłowe o średnicy cząstek poniżej 0,02 mm. Osad ten miał doniosłe znaczenie przy tworzeniu się przestworów kapilarnych w nawadnianych glebach. Drobne cząstki osiadające w glebie zapoczątkowują zjawisko tworzenia się agregatów glebowych. Tworzyły się gruzełki sklejone przez koloidy skoagulowane nieodwracalnie.

Wzrost zawartości cząstek spławialnych wpłynął na powiększenie się własności adsorpcyjnych gleby. Stwierdzono, że przy określonej zawartości potasu i fosforu w ściekach, zawartość tych pierwiastków zwiększa się gwałtownie w górnych warstwach gleby /0 - 15 cm/ - potasu z $317,8 \text{ mg/100 g}$ gleby do $531,1 \text{ mg}$, a fosforu z $86,2 \text{ mg}$ do $186,3 \text{ mg/100 g}$ gleby.

Analizy porównawcze gleb nawadnianych i nie nawadnianych wykazywały niewielką różnicę w zawartości związków azotowych. Szybko utleniające się związki organiczne powodują, szczególnie w głębszych warstwach profilu, warunki redukujące, co sprzyja procesom denitryfikacji i zatrzymywania lepiej sorbowanych związków amonowych - $174,3 \text{ mg N/100 g}$ gleby na 30 cm, w porównaniu z $166,3 \text{ mg N}$ na 15 cm.

Dawki polewowe powyżej 800 mm wymywają związki wapnia i zakwaszają glebę. Oznaczenie wartości pH różnych poziomów gleby uwidocznilo zmiany zachodzące w profilu. Znajdujący się w glebie węglan wapnia ulegał powolnemu lecz stałemu działaniu ścieków. Rozpuszczalności węglanu sprzyjała zawartość w ściekach dwutlenku węgla i kwasu siarkowego. Zjawisko to jest elementem niekorzystnym, ale łatwo można mu zapobiec przez intensywne wapnowanie.

Badanie ogólnej zawartości próchnicy w analizowanych glebach, wyniki frakcjonowania tej substancji pod względem podatności na utlenianie, pozwalają określić dalsze korzystne zmiany zachodzące w strukturze gleby. Korzyści te wynikają ze zwiększenia, szczególnie w warstwie powierzchniowej, frakcji węgla łatwo utleniaelnego, który jako dobrze przyswajalny przez mikroorganizmy, powoduje wzmożenie procesów mikrobiologicznych.

Gleby nawadniane wykazują o około 20 % wyższą zawartość węgla w warstwie 0 - 15 cm w stosunku do gleb nie nawadnianych. Wartość ta maleje, przesuując się w dół w profilu glebowym i na głębokości około 30 cm różnice są już minimalne. Interesująco wypada szczegółowe zestawienie danych frakcjonowania z zawartością związków mineralnych. Zauważono korelację między wysoką zawartością potasu i węgla w wierzchnich warstwach gleby. Na poziomie 30 cm nastąpił spadek zawartości węgla zwią-

zany głównie z ubytkiem frakcji nieutleniającej.

Z przeprowadzonych doświadczeń można wyciągnąć następujące ogólne wnioski:

- zawartość składników nawozowych w glebie nawadnianej jest proporcjonalna do stężenia zarówno elektrolitów jak i substancji organicznych ścieków;
- substancja próchnicza jest lepszym czynnikiem agregującym niż ilaste części gleby i znosi większe obciążenie ściekami ze względu na silniejsze działanie buforujące;
- deszczowanie gleb ściekami krochmalnianymi obniżało pH gleby, co z kolei stwarzało potrzebę intensywniejszego wapnowania;
- wyniki badań ogólnej zawartości próchnicy w analizowanych glebach oraz próby jej frakcjonowania pod względem podatności na utlenianie, wykazały wzrost substancji próchnicznych z równoczesnym wzrostem części łatwo utleniających.

Dalsze badania nad wpływem deszczowania mają ściśle określić przemieszczenie się elementów nawozowych w glebie i umożliwić prognozowanie dawek w zależności od stężenia elektrolitów, zawartości organicznych, okresu nawadniania oraz rodzaju gleby.

Halina Marzec

BADANIA NAD WYSTĘPOWANIEM RTĘCI POCHODZĄCEJ ZE ŚROD-
KÓW OCHRONY ROŚLIN I Z ODPADÓW PRZEMYSŁOWYCH W GLE -
BIE ORAZ ROŚLINACH UPRAWNYCH

Środowisko przyrodnicze zanieczyszczone jest rtęcią pochodzącą z odpadów przemysłowych oraz z zapraw rtęc.owych stosowanych w rolnictwie. Z powodu wzrastającej e - misji związków rtęci, skażenia środowiska i kumulacji rtęci w organizmach, konieczna jest stała kontrola za - wartości tego pierwiastka. Ze względu na dużą lotność związków rtęci - brak jest prostych, porównywalnych me - tod oznaczania rtęci w glebie w średnio wyposażonych la - boratoriach, w związku z czym opracowano metodykę ozna - czania rtęci w glebie i w materiale roślinnym.

Początkowe badania skoncentrowały się na glebie w celu stwierdzenia wpływu pestycydów /zapraw nasiennych zawierających rtęć/ na jej skażenie. Próbkę gleby zada - wano zaprawą nasienną R zawierającą jako substancję czyn - ną octan fenylortęciowy i mineralizowano je. Rtęć ozna - czono metodą kolorymetryczną przy odpowiednim pH, sto -

sując odczynniki maskujące inne metale. Próby analizy dały pozytywne porównywalne wyniki. Poza tym przeprowadzono wstępne próby zastosowania tej metody analitycznej do oznaczania rtęci w glebie bez zadawania jej za -
prawami i uzyskano wyniki wskazujące na zawartość śla -
dów rtęci /około 5 ppm/. Aktualnie prowadzone są badania nad zawartością rtęci w glebie pochodzącej z terenów bydgoskich zakładów przemysłowych.

Irena Synakiewicz

BADANIA NAD WYSTĘPOWANIEM I PRZEMIESZCZANIEM SIĘ
ZWIĄZKÓW OŁOWIU W GLEBIE I ROŚLINACH

Ołów uważany jest za jedną z najniebezpieczniej -
szych trucizn życia biologicznego. W ostatnich dziesią -
tkach lat zawartość ołowiu w atmosferze i w glebie sto -
pniowo wzrasta. Duży udział w tym wzroście ma gwałtowny
rozwój motoryzacji, gdyż ołów w postaci czteroetylku
ołowiu dodawany jest do benzyny jako środek anty-
detonacyjny. Na zanieczyszczenie ołowiem pochodzącym z
paliw narażone są najbardziej tereny w pobliżu dróg.

Badania miały na celu oznaczenie zawartości ołowiu
w glebie i w roślinach w pobliżu dróg województwa byd -
goskiego. Analizowano próbki glebowe z terenów przy dró -
gach o różnym natężeniu ruchu samochodowego. Badano za -
leżność zawartości ołowiu w glebie od odległości od dro -
gi, a także przemieszczanie się w głąb ziemi. W badaniach
uwzględniano również kierunek wiatrów. Zbadano także jaki
wpływ mają opady na zawartość ołowiu i jego przemieszcza -
nie się w głąb ziemi.

Badania roślin na zawartość ołowiu obejmowały rośliny z terenów w pobliżu dróg, a także wyhodowane w wazonach.

Rośliny wazonowe zadawane były różnymi dawkami ołowiu, przy czym zastosowano różne sposoby dawkowania: podlewanie i napyłanie. Z dotychczasowych badań wynika, że szczególnie duże ilości ołowiu zawierają rośliny narażone na działanie toksycznych związków ołowiu z atmosfery, a więc z pobocza dróg i napyłane w wazonach.

Naukowe Koło Chemików przy ITICh

BADANIA STANU WÓD RZEKI WDY W OKOLICACH TLEŃIA

Wychodząc naprzeciw potrzebom zgłoszonym przez Naczelnika Gminy Osie w miejscowości Tleń, w związku z perspektywicznym planem rozwoju bazy wypoczynku, przeprowadzono badanie rozlewiska wodnego rzeki Wdy na terenie Tlenia w celu określenia możliwości budowy kąpieliska.

Badania przeprowadzone były w terminie od 5 do 12 sierpnia 1976 r. Próby pobierano w dziewięciu miejscach, ustalonych uprzednio wspólnie z pracownikami Urzędu Gminy Osie. W trakcie obozu wykonano pomiary i oznaczenia tylko dziesięciu podstawowych parametrów określających stan wody, takich jak:

- temperatura
- przezroczystość
- odczyn
- chemiczne zapotrzebowaniu tlenu
- utlenialność
- zawartość O_2 rozp.
- twardość niewęglanowa
- twardość węglanowa

- twardość ogólna
- alkaliczność "p" i "m".

Uzyskane wyniki posłużyły do oceny stanu wody w rozlewisku rzeki Wdy na terenie Tlenia i przydatność jej do celów rekreacyjnych. Oceny tej dokonano przez porównanie otrzymanych wyników analiz fizykochemicznych badanych wód z wielkościami zanieczyszczeń dopuszczalnych, określonych w Dzienniku Ustaw PRL Nr 41 z dnia 13.12.1975r.

Uzyskane wyniki pozwalają zaszeregować wodę w rozlewisku rzeki Wdy w Tleniu do II klasy czystości, co odpowiada wymaganiom, jakie się stawia dla wód zbiorników przeznaczonych do celów sportu i rekreacji.



Michalina Sierocka

NIEKTÓRE ASPEKTY BADAŃ NAD FOTOPOLIMERAMI

Z GRUPĄ CYNAMONOWĄ

Przedstawiono rozwój badań nad fotopolimerami ich klasyfikację oraz scharakteryzowano właściwości fotochemiczne. Na przykładzie poli /cynamonianu winylu/ [PCynW] i poliesteru kwasu cynamonowego i żywicy epoksydowej Empidan 1 [PCEy 1], omówiono mechanizm procesów fotosieciowania i wpływ różnych czynników na czułość ogólną i spektralną fotopolimerów.

W latach sześćdziesiątych, a w szczególności siedemdziesiątych obserwuje się burzliwy rozwój nowej gałęzi związków wielocząsteczkowych - f o t o p o l i m e r ó w . Wiąże się to ściśle z szybkim rozwojem technik drukarskich, elektrotechniki, a przede wszystkim ogólnej tendencji do miniaturyzacji układów w przemyśle elektronicznym.

Fotopolimery stosuje się najczęściej w postaci cienkich warstw lub folii naniesionych na odpowiednie podłoże. Warstwy promienioczułe, zwane również kopiowymi, zmieniają swoją rozpuszczalność pod wpływem promieniowania nadfioletowego a także krótkofalowego promieniowania widzialnego. Znane są one

od ponad stu lat [1-3].

Pierwsze warstwy kopiowe sporządzone były z asfaltu syryjskiego przez Niepce'go w roku 1922. Promienioczuła warstwa bitumiczna pod wpływem promieni słonecznych ulegała fotosieciowaniu. Odkrycie przez Pontona w 1829 r. światłoczułości pochodnych kwasu dwuchromowego zapoczątkowało długoletnie stosowanie warstw kopiowych opartych na dwuchromianowych koloidach pochodzenia naturalnego /żelatyna, kleje kostne, guma arabska itp./.

W latach 50-tych koloidy pochodzenia naturalnego zastąpiono syntetycznymi związkami wielkocząsteczkowymi, wśród których największe praktyczne zastosowanie znalazł poli/alkohol winylowy/. Stosowano też octan celulozy, poliwinyllobutyral itp.

Dwuchromianowe warstwy kopiowe posiadają szereg niekorzystnych cech. Do najistotniejszych należy tzw. "reakcja ciemna", wywołująca zmianę rozpuszczalności warstwy bez udziału promieniowania. Z uwagi na szybki proces starzenia wymienione emulsje fotoczułe są niewygodne w użyciu. Warstwy sporządzone z nich posiadają stosunkowo małą wytrzymałość mechaniczną i słabą odporność na trawienie, co wiązało się z koniecznością wprowadzenia dodatkowych operacji w procesie technologicznym /spiekanie warstw/.

Wymienione wady warstw dwuchromianowych przyczyniły się do poszukiwania nowych materiałów fotoczułych o lepszych właściwościach fotochemicznych i mechanicznych -

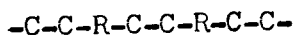
nych. Warunek ten spełniają w pełni fotopolimerowe warstwy promienioczułe.

Zmianę rozpuszczalności w polimerach uzyskać można w wyniku różnych procesów jak:

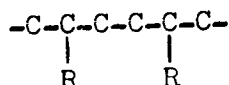
- 1/ reakcje fotopolimeryzacji i fotokopolimeryzacji,
- 2/ fotosieciowania cząsteczkami monomerów /np. aryłany, amidoaryłany/,
- 3/ fotosieciowania związkami organicznymi tworzącymi dwurodniki /np. bis-azydki/,
- 4/ fotodegradacji i fotoutleniania,
- 5/ reakcji fotopolimerów, prowadzących do powstania produktów usieciowanych.

Interesują nas zagadnienia związane z fotopolimerami

F o t o p o l i m e r y są to polimery lub kopolimery z wbudowaną w łańcuch główny



lub boczny



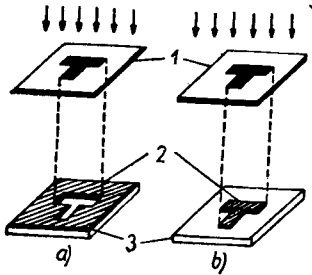
grupą promienioczułą R, która pod wpływem promieniowania aktywnego ulega wzbudzeniu elektronowemu tworząc makrorodnik, powodujący proces sieciowania bądź degradacji makrocząsteczek.

Zależnie od kierunku przemian wywołanych promieniowaniem nadfioletowym lub widzialnym fotopolimery dzielą się na:

- n e g a t y w o w e

- p o z y t y w o w e

Procesy zachodzące w obu tych typach fotopolimerów ilustruje rys.1 a,b. Fotopolimer negatywowy rys.1 a/ naniesiony na podłoże 3/ szkło, metal,



Rys.1. Schemat kopiowania w warsztwach fotopolimerowych a/warstwie negatywowa, b/ warstwie pozytywowa

porcelana, tworzywo/ w postaci cienkiej warstwy poddaje się napromienianiu poprzez szablon lub maskę 1. W wyniku napromieniania w warstwie polimeru zachodzi fotosieciowanie. Miejsca napromieniane 2 stają się nierozpuszczalne. Traktując odpowiednim rozpuszczalnikiem /wywoływanie/, na płytce uzyskuje się o żądanych kształtach odsłoniętą powierzchnię podłoża, którą poddaje się dalszym procesom, np. trawienie /chemigrafia, obwody drukowane/, naporowywane w próżni /obwody scalone, przemysł optyczny/ bądź barwienie /skale pomiarowe, tabliczki znamionowe/.

W fotopolimerach pozytywowych /rys.1 b/ miejsca eksponowane 2 warstwy ulegają procesom degradacji i stają się bardziej rozpuszczalne. Po wywołaniu otrzymuje się

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

w ten sposób matryce stosowane w technice druku płaskiego /ofset/.

Fotopolimer, który ma znaleźć zastosowanie w przemyśle powinien posiadać określone właściwości:

- łatwy do otrzymania
- promienioczuły w szerokim zakresie spektralnym widma
- łatwo ulegający sieciowaniu lub degradacji
- tworzyć elastyczne błony
- dobrze przylegać do podłoża
- dużej wytrzymałości mechanicznej, odporny na ścieranie i trawienie.

Otrzymanie produktu, który posiadałby podane wyżej cechy jest możliwe, gdyż charakter fotopolimeru można nadać każdemu polimerowi. Typ polimeru decyduje o właściwościach fizycznych i mechanicznych fotopolimeru, a rodzaj wprowadzonej grupy promienioczułej rzutuje na właściwości fotochemiczne. Prowadząc polimeryzację lub polikondensację monomerów z grupą promienioczułą lub modyfikując chemicznie związkami zawierającymi grupy promienioczułe można otrzymać różne rodzaje fotopolimerów. Zakwalifikować je można do dwóch grup:

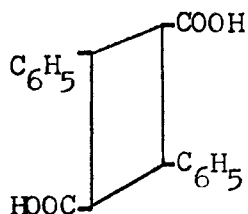
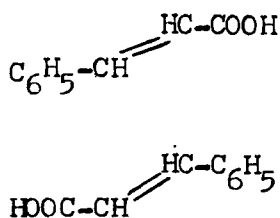
- polimery różnego typu zawierające taką samą grupę promienioczułą, np. cynamonową, karbonylową, chalkonową itp.

- polimery jednego typu z różnymi grupami promienioczu-
łymi, np. poliestry, poliamidy, poliuretany itp.

Bogaty jest dorobek literaturowy i patentowy osta-
tnich lat badań nad fotopolimerami [1,3]. Duże zainte-
resowanie budzą nadal tak pod względem teoretycznym jak
i praktycznym polimery z grupą cynamonową.

Badania prowadzone przez nas [4,5] dotyczą fotopo-
limerów z grupą cynamonową, dających obraz negatywowo-
ści, sieciujących pod wpływem promieniowania nadfioletowego.

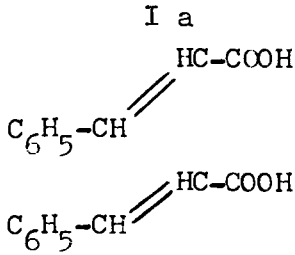
Głównym przedstawicielem tej grupy fotopolimerów i
zarazem obiektem modelowym jest poli/cynamonian winylu/.
Właściwości fotochemiczne kwasu cynamonowego i jego e-
strów znane są od dawna. Kwas cynamonowy /I a,b/ w sta-
nie krystalicznym łatwo ulega fotodimeryzacji na dwa α
i β -cyklodimery /1 a,b/, kwas truksylowy /II/ i izo-
truksylowy /III/.



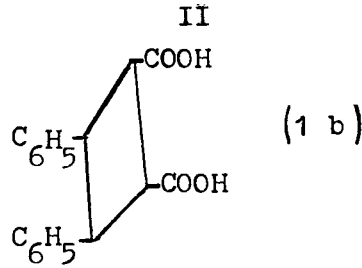
(1 a)

α - upakowanie /schematycznie kwas α -truksylowy

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

 β - upakowanie

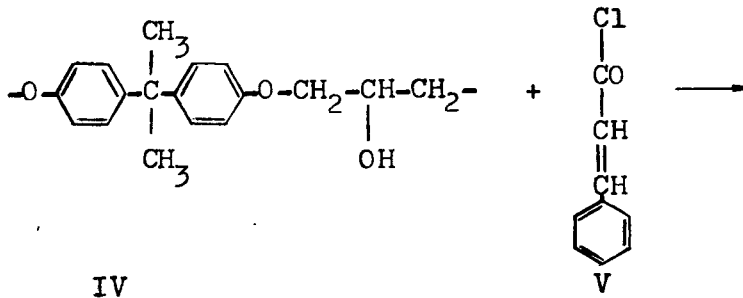
I b

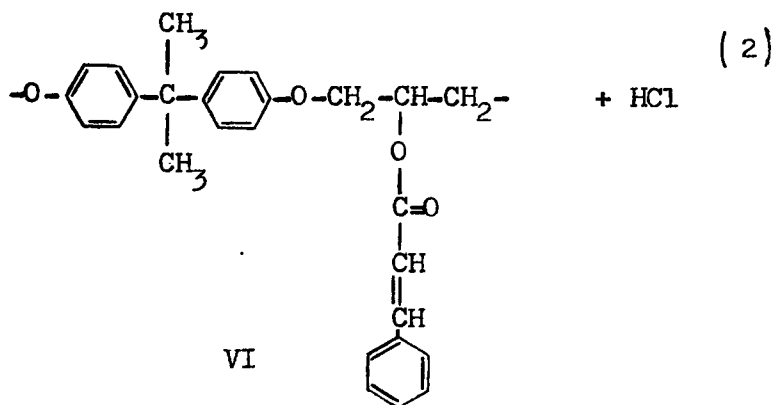
kwas β - truksynowy

III

Grupę cynamonową wprowadza się do polimerów i kopolimerów zawierających grupę hydroksylową. Może to być poli-/alkohol winylowy/, celuloza i jej estry, poliestry, kopolimer styrenu i bezwodnika kwasu maleinowego bądź stosowana przez nas żywica epoksydowa.

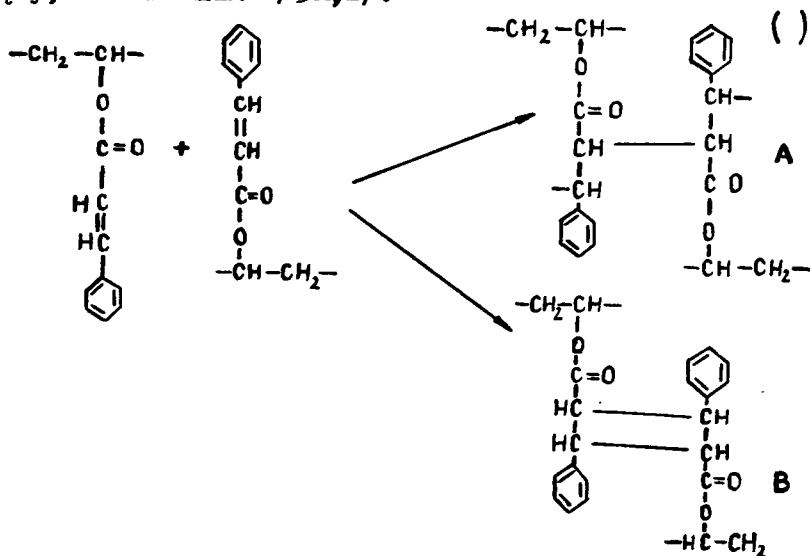
Schemat reakcji między żywicą epoksydową /IV/ i chlorkiem cynamoilu prowadzonej w roztworze pirydyny jest następujący (2):





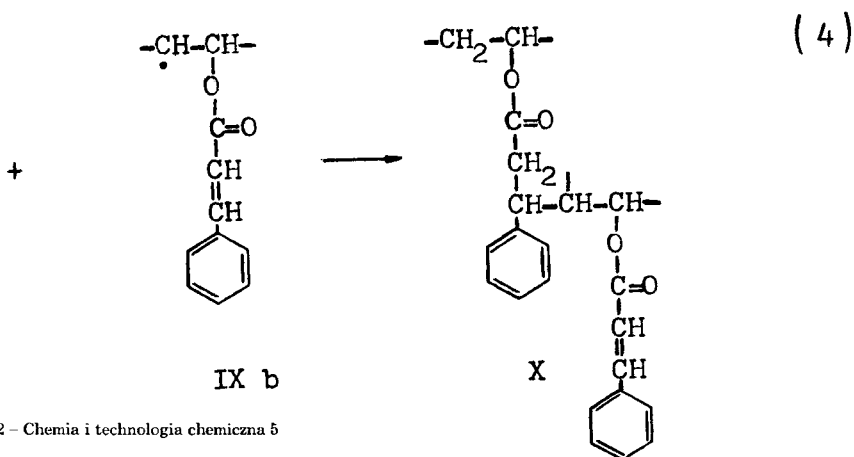
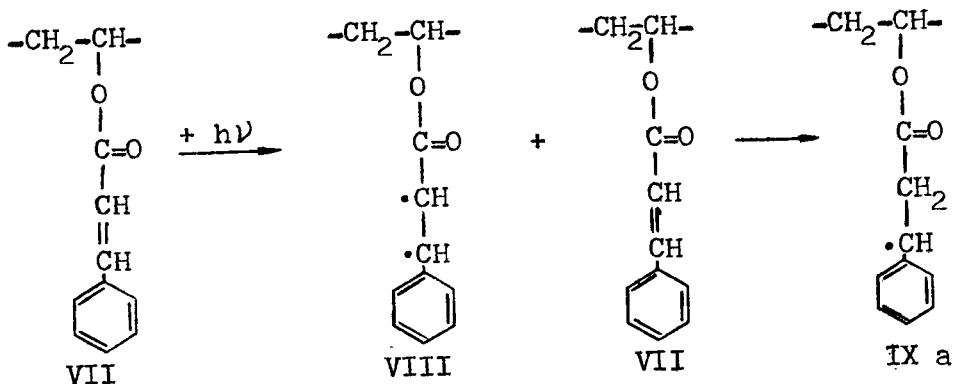
Ester kwasu cynamonowego i żywicy epoksydowej Epidianu 1 /PCEp1/ /VI/ syntezować można w różnych rozpuszczalnikach, np. dioskanie [6], N-metylo2-pirolidynie [7], Tsuda [8] i Czichoń [9] znaleźli możliwość otrzymywania poli/cynamonianu winylu / w emulsji wodnej .

Fotopolimery z grupą cynamonową napromieniane w czasie 2 - 5 minut promieniowaniem nadfioletowym ulegają sieciowaniu. Mechanizm sieciowania., mimo wielu prac badawczych, nadal nie jest jednoznacznie wyjaśniony. Dla poli/cynamonianu winylu /VII// /PCynW/ podaje się następujący, mechanizm /3A,B/:



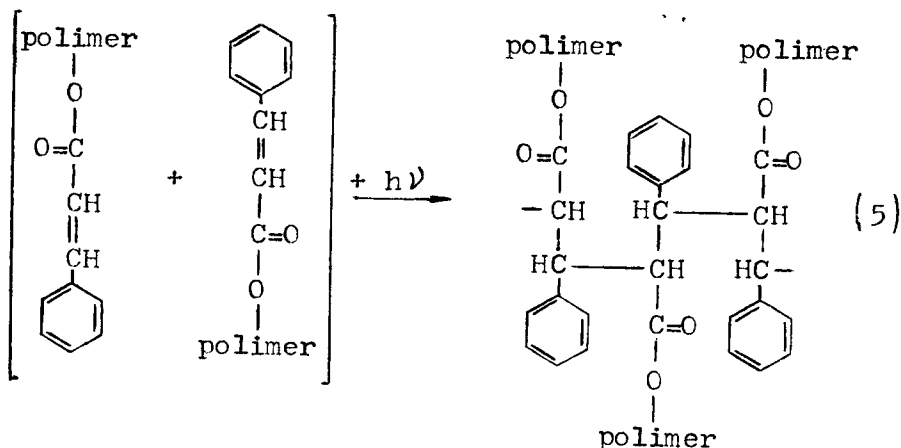
Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

Badania Marvela i Mc Caina [10] oraz Kato [11] wykazują analogie do polimeryzacji winylowej, przemawiające za mechanizmem A. Mechanizm B potwierdziły badania Sonntaga i Srinivasana [12], którzy w produktach hydrolyzy usieciowanego PCynW znaleźli kwas α -truksylowy. Badacze radzieccy [13] przedstawili inną koncepcję przebiegu fotosieciowania. Wykluczają oni możliwość tworzenia się pierścienia czteroczłonowego /B/, gdyż uwarunkowane to jest specjalnym, przestrzennym ułożeniem grup cynamonowych. Zaproponowali inny mechanizm /4/:



Powstały dwurodnik /VIII/ może oderwać atom wodoru od grupy metylenowej sąsiedniej cząsteczki polimeru. Utworzone makrorodniki /IX a i IX b/ reagują ze sobą i tworzą produkt przestrzennie usieciowany /X/. Badania EPR potwierdziły obecność rodnika w grupie canamonowej i w łańcuchu polimeru.

Prace nasze nad przebiegiem fotosieciowania PCEp1 [4,5] wskazują na mechanizm zaproponowany przez Wosko - bojnika i współpracowników [14]. Schemat ten można przedstawić następująco (5):



Na podstawie analizy widm IR podany wyżej mechanizm wydaje się nam prawdopodobny.

Charakterystyczną cechą fotopolimerów jest ich czułość na promieniowanie, jak i przedział promieniowania, w którym może przebiegać reakcja fotosieciowania. Zakres czułości spektralnej PCEp1 mieści się w granicach od 240-335 nm. Maksimum czułości przypada na obszar miesz-

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

czący się w granicach 275-310 nm [5].

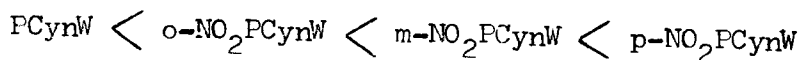
Czułość układu na promieniowanie, oceniając z punktu widzenia fizykochemicznego, określa się wydajnością kwantową reakcji chemicznej, a w aspekcie eksploatacyjno-technicznym - z pomiarów czułości ogólnej promieniowania. Czułość ogólną fotopolimeru wyraża się ilością energii potrzebnej do wywołania danego efektu fotochemicznego /np. grubość usieciowanej warstwy/.

Fotopolimery podczas napromieniania zmieniają swoją absorpcję. Zaobserwowano zmniejszenie współczynnika absorpcji warstwy polimeru fotosieciującego z równoczesnym zanikiem podwójnych wiązań. Właściwość tę wykorzystano do określenia stopnia usieciowania polimerów światłoczułych i jako metodę oceny światłoczułości [4]. Szczegółowy opis tego zagadnienia oraz próby matematycznego ujęcia zależności wpływu zmian współczynnika absorpcji fotopolimeru na zmiany głębokości warstwy, w której przebiega proces fotosieciowania, są przedmiotem komunikatu [15].

Na podstawie wielu badań wykazano, że czułość ogólną i spektralną polimeru promienioczułego można regulować wprowadzając zmiany w budowie cząsteczki, w masie cząsteczkowej, w stężeniu polimeru w warstwie promienioczułej bądź - dodając odpowiedni sensybilizator. Zmieniając w/w czynniki otrzymuje się fotopolimery o różnych właściwościach fotochemicznych.

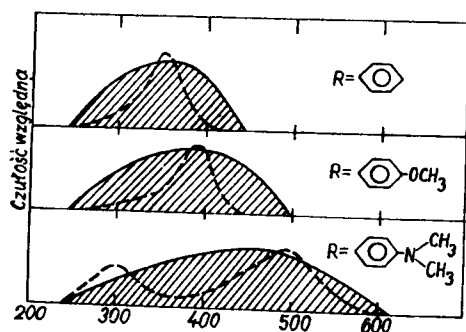
Budowa grupy promienioczułej, jej położenie i rodzaj podstawników w dużym stopniu decydują o promienioczułości polimeru.

Bieliakowa i współpracownicy [16] badając promienioczułość policynamonianu i jego nitropochodnych stwierdzili, że promienioczułość zmienia się w szeregu:



Prace Tanaki [17, 18] i Nishikubo [19] wskazują, że wprowadzenie grupy CN do atomu kwasu cynamonowego obniża promienioczułość estrów.

Ciekawy wpływ podstawników na promienioczułość poli/benzenosulfonianu N-winylo-2-styrylowinylopirydyny / opisano w pracy Luebnera i innych [20]. Ilustruje go



Rys.2. Wpływ różnych podstawników na czułość ogólną i spektralną poli/benzenosulfonianu N-winylo-2-styrylowinylopirydyny: // widmo czułości ogólnej, — widmo czułości spektralnej, --- widmo absorpcyjne

rys.2. Obserwujemy znaczne rozszerzenie zakresu promienioczułości, przesunięcia go w obszar widzialny.

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

Zmiany promienioczułości ogólnej i spektralnej PCEp1 zależnie od rodzaju podstawników, metodykę badań aparaturę omówiono szczegółowo w komunikatach [21 - 23].

Badania nad promienioczułością polimerów wykazały, że rośnie ona wraz ze wzrostem ilości grup promienioczułych i masy cząsteczkowej.

Tsuda [24] stwierdził, że światłoczułość S poli/cynamonianu winylu/ zależy od stopnia estryfikacji C , średniej masy cząsteczkowej M , stężenia sensybilizatorów c co wyraziło następującymi wzorami:

$$S = K_1 c^2 \quad (5 a)$$

$$S = K_2 \bar{M} \quad (5 b)$$

$$S = K_3 \left(1 - \exp \left[-kc / + K_4 \right] \right) \quad (5 c)$$

gdzie:

K_1, K_2, K_3, K_4 są empirycznymi stałymi zgodnie z danymi eksperymentalnymi.

Np. wartość stałej K_2 z równania (5 b) dla poli/cynamonianu winylu/ wynosi 0,69. Więc równanie to możemy zapisać jako:

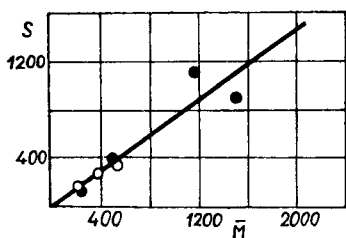
$$S = 0,69 \bar{M}$$

gdzie:

S - względna promienioczułość fotopolimeru

Liniowy charakter tych zależności potwierdza rys. 3.

Równanie (5 c) po wprowadzeniu danych liczbowych dla



Rys.3. Zależność promienioczułości względnej S poli/cynamonianu winylu/ od średniej masy cząsteczkowej \bar{M} : o - fotopolimer sensybilizowany 5-nitroacenaftenem , o - fotopolimer sensybilizowany 2,5-dwunitrofluorenonem; prosta przedstawia zależność obliczoną teoretycznie

poli/cynamonianu winylu/ przyjmuje postać:

$$S = 650 / (1 - e^{-0,288 c}) + 2,2$$

Szerzej zagadnienie sensybilizacji, rodzaj sensybilizatorów, wpływ stężenia na czułość ogólną i spektralną przedstawia komunikat [25].

Inne ważne cechy nie omawiane w referacie, a które powinien posiadać fotopolimer, to termoodporność, dobra przyczepność do podłoża, odporność na czynniki trawiące, czy dobra zdolność rozdzielacza są również sygnalizowane w pracach [1-3].

Reasumując należy stwierdzić, że dotychczasowy stan badań nad fotopolimerami, rozwinięty szeroko w ostatnim dwudziestolecu umożliwia zrozumienie niektórych bardzo zawiłych zagadnień teoretycznych i wskazuje na wielką różnorodność typów fotopolimerów, sposób ich otrzymywania i zastosowania praktycznego.

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

L i t e r a t u r a

1. "Prace rozpoznawcze nad emulsjami fotopolimerowymi " cz.I i II str. 336, 1975 pod red.M.Sierockiej -materiały niepublikowane.
2. Delzenne G.A.: Eur.Polymer J., 5, 55, 1969
3. Rabek J.F., Zaleski A.: Polimery, 15, 438, 1979; 16 , 1, 1971
4. Sierocka M., Pączkowski J., Wrzyszczyński A., Zakrzewski A.: Polimery, 20, 534, 1975
5. Sierocka M., Pączkowski J., Wrzyszczyński A., Zakrzewski A.: Polimery 21, Nr 10-11, 1976
6. Sierocka M., Pączkowski J., Zakrzewski A.: Zeszyt VIII, Technologia Chemiczna BTN, 1976
7. Pat. USA 3 387 976
8. Tsuda M.: Makromol,Chem., 72 174, 1969
9. Pat.PRL 49 884, 1965
10. Marvel C.S., Mc Cain G.H., J.Am.Chem.Soc.: 75, 3272, 1953
11. Kato M.: J.Polymer.Sci., B 7, 605 1969
12. Sonntag P.J., Srinivasan K.: Techn.Pap.Reg.Techn.Conf. Plast.Eng, Mid. Hudson Sect 163, 1967
13. Kirsz J.E., Lalikow K.S., Kalnisz K.: Ż.fiz.chim., 39, 1836, 1965
14. Woskobochnik G.A., Griszanowa N.G., Sobolewa E.B. , Rajadow A.W., Fjeborow J.J.: Wysokomol.Sojed., 11, 2472, 1972

15. Pączkowski J., Sieročka M.: Chemia i Technologia Chemiczna ATR Bydgoszcz, Nr 62, s. , 1979
16. Bieljakowa A.P., Bokow J.S., Lauriszew W.Pa., Konowałow P.G., Waszkiewicz D.N.: Wysokomol, Sojed., 7, 1637, 1965
17. Tanaka H.: J.Soc. Photogr. and Technol. Jap., 35, 288-292, 1972
18. Tanaka H.: J. Nat. Chem. Lab. Ind., 68, 90-94, 1973
19. Nishikubo T., Ichijo T., Tanaka T.: J. Appl. Polymer Sci., 18 2009 - 2013, 1974
20. Lubner G.W., Williams J.L., Unruh C.C., Pat. USA, 2811 510, 1957
21. Sieročka M., Zakrzewski A.: Chemia i Technologia Chemiczna ATR Bydgoszcz, Nr 62, s. 197 9
22. Krzekotowski J., Pączkowski J., Sieročka M.: Chemia i Technologia Chemiczna ATR Bydgoszcz, Nr 62 s. 1979
23. Sieročka M., Zakrzewski A., Ludwikowska D.: Chemia i Technologia Chemiczna ATR Bydgoszcz, Nr 62 s. 1979
24. Tsuda M.: J. Soc. Sci. Photogr. Japan 32, 82-86, 1969
25. Sieročka M., Wrzyszczyński A.: Chemia i technologia Chemiczna ATR Bydgoszcz, Nr 62 s. 1979

Niektóre aspekty badań nad fotopolimerami

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАД ФОТОПОЛИМЕРАМИ
С ГРУППОЙ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Представлено развитие исследований над фотополимерами, их классификацию, а также дана характеристика фотохимических свойств. На примере поли /винил коричной кислоты/ РСунW и полиэфира коричной кислоты и эпоксидной смолы Empidan 1, [PCEy 1], рассмотрен механизм процессов фотоструктурирования и влияние разных факторов на общую и спектральную чувствительность фотополимеров.

SOME ASPECTS OF THE RESEARCH ON PHOTOPOLYMERS WITH THE
CINNAMIC GROUP

Summary

There have been presented the progress and development of the research on photopolymers, their classification as well as their photo-chemical properties have been characterized. On the basis of poly/vinyl cinnamate and the polyester of cinnamic acid and the resin Empidan 1. There has been discussed the mechanism of the photo-cross-linking processes and the influence of various factors on general and spectral susceptibility of photopolymers.

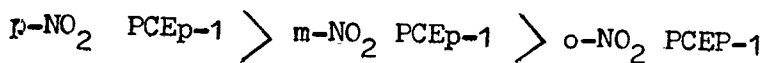
Michalina Sierocka

Andrzej Zakrzewski

FOTOCHEMICZNE WŁASNOŚCI ESTRÓW ŻYWICY EPOKSYDOWEJ
" EPIDIAN 1 " I NITROPOCHODNYCH KWASU CYNAMONOWEGO

Kontynuując pracę nad syntezą i własnościami fototechnicznymi estrów kwasów cynamonowych i żywicy epoksydowej "Epidian 1 " przebadano wpływ grupy NO_2 na promienioczułość ogólną w/w związków.

Estry otrzymywano w reakcji odpowiedniego chlorku nitrocynamoilu z żywicą epoksydową, prowadząc proces w środowisku pirydyny. Budowę związku ustalono na podstawie widm IR i analizy ilościowej grup funkcyjnych. Promienioczułość ogólną oznaczano metodą opracowaną w Zakładzie Chemii Fizycznej ATR badając zmiany absorpcji światła warstw fotopolimeru w nadfiolecie przed i po różnych czasach napromieniania. Wykazano, że promienioczułość ogólna zmienia się według szeregu :



Michalina Sierocka

Andrzej Wrzyszczyński

WPLYW NIEKTORYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA FOTOCZUŁOŚĆ POLI/CYNAMONIANU EPIDIAN 1 /

Istotną rolę w chemii polimerów fotoczułych odgrywają związki chemiczne, które zwiększają czułość ogólną i spektralną fotopolimerów. W badaniach zwrócono uwagę na sensybilizację barwnikami /eozyna, erytrozyna, róż bengalski / i związkami stosowanymi powszechnie jako sensybilizatory : 9-metyloantracen, keton Michlera, 1-chloro-2,4-dwunitrobenzen, o-, m-, p-nitroanilina , m-nitro-N,N-dwumetyloanilina, benzofenon.

Do układu wprowadzono 20 % wag. sensybilizatora /obliczono w stosunku do masy polimeru/ i wyznaczono czułość spektralną. Pomiary czułości spektralnej przeprowadzono na specjalnie do tego celu zmodyfikowanym spek-

tografii na zakres nadfioletu i światła widzialnego stosując klasyczne metody sensytometrii fotograficznej.

Stwierdzono, że spośród przebadanych związków najefektywniejszym sensybilizatorem okazał się keton Michlera. Poszerza on w sposób wyraźny zakres czułości spektralnej poli/cynamonianu Epidianu 1/ w obszar światła widzialnego. Stosowane w badaniach barwniki nie wykazały zdolności sensybilizujących.

Janusz Krzekotowski
Jerzy Pączkowski
Michalina Sierocka

MIERNIK MOCY PROMIENIOWANIA ŚWIATŁA W ZAKRESIE WI -
DZIAŁNYM I NADFIOLECIE

Projekt zbudowania detektora promieniowania nad -
fioletowego z możliwością wewnętrznej kalibracji pow -
stał w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej w
Zakładzie Chemii Fizycznej. Zakład ten prowadzi prace
badawcze z zakresu fotochemii. Zaistniała konieczność
opracowania i wykonania detektora o dostatecznie dużej
czułości i małej stałej czasowej. Podstawowym procesem,
który umożliwia wykrywanie lub pomiar energii świetlnej
jest absorpcja energii promieniowania przez ośrodek ma-
terialny. Proces ten prowadzi do zmiany światła na po -
stać energii dogodną do wskazania lub pomiaru. W detek-
torze wykorzystano proces zmiany energii promienistej na
ciepło, które z kolei wywołuje zjawisko termoelektrycz-

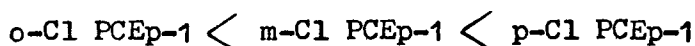
ne, złożone z trzech zjawisk Seebecka, Peltiera i Thomsona. Promieniowanie świetlne jest absorbowane przez odbiornik w postaci cienkiej czernionej warstwy srebra, naniesionej w środku gwieździstego termostosu, składającego się z ośmiu elementów. Pod warstwą srebra umieszczono grzejnik, służący do cechowania odbiornika prądem stałym. Termopary, grzejnik, warstwę srebra naniesiono na podłożu z miki metodą naporowania próżniowego.

Michalina Sierocka
 Andrzej Zakrzewski
 Danuta Ludwikowska

WPLYW POŁOŻENIA CHLORU NA FOTOCHEMICZNE REAKCJE ESTRÓW KWASÓW CYNAMONOWYCH I ŻYWICY EPOKSYDOWEJ "EPIDIAN 1"

W toku prac prowadzonych nad fotochemicznymi właściwościami estrów kwasów cynamonowych i żywicy epoksydowej "Epidian 1" zsyntezowano estry kwasu o-,m- i p-chlorocynamonowego. Budowę otrzymanych związków ustalono na podstawie badań widm IR i analizy ilościowej grup funkcyjnych.

Promienioczułość związków oznaczano na podstawie zmian absorpcji światła w nadfiolecie. Stwierdzono, że promienioczułość ogólna zmienia się następująco:



Jerzy Pączkowski
 Michalina Sierocka

ANALIZA PRZEBIEGU PROCESÓW FOTOSIECIEWANIA WARSTW
 FOTOPOLIMEROWYCH

Istotną cechą fotosieciewających związków wielkocząsteczkowych jest zmiana pasm absorpcji światła pod wpływem napromieniania. Zaobserwowano, że podczas napromieniania polimeru współczynnik absorpcji fotopolimeru maleje, co pozwala otrzymać warstwy usieciewane o dość znacznej grubości. Bliższa analiza dotycząca charakteru zmian absorpcji i wpływu tych zmian na przebieg procesu fotosieciewania umożliwia ustalenie szeregu zależności związanych z głębokością warstwy polimeru, w której zachodzą procesy fotosieciewania. Na podstawie danych doświadczalnych dochodzi się do następującego wyrażenia opisującego zmiany współczynnika absorpcji α :

$$\frac{d\alpha}{d/\ln H_p} = k\alpha \quad (1)$$

gdzie: α - współczynnik absorpcji

k - stała charakterystyczna dla fotopolimeru

H_p - progowa wartość ekspozycji

Rozwiązanie powyższego równania pozwala wyznaczyć wartość współczynnika absorpcji polimeru po dowolnym czasie napromieniania. Wprowadzenie do równania Lalikowa 1 wyrażenia określającego wartość współczynnika absorpcji po danym czasie napromieniania prowadzi do ogólnego równania 2, określającego głębokość l , na jakiej w warstwie polimeru przebiegają procesy fotochemiczne oraz ogólnego równania 3, opisującego grubość warstwy d , która traci rozpuszczalność po napromienieniu. Wyrażenie to możemy przedstawić w następujący sposób:

$$l = \frac{1}{\alpha_0} \left[\frac{H_p^{k+1}}{H_p} \ln H_p \right] \quad (2)$$

$$d = \frac{1}{\alpha_0} H_p^{k+1} \left[\ln H_p - \ln H'_p \right] \quad (3)$$

Literatura

1. Lalikow K.S.: Ż.Nauczn. i Prikl.Fotogr.i Kinematogr.,
14, 71, 1967

Jan Skraga

Zbigniew Więckiewicz

SPOSÓB OCENY NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI PLASTYFIKATU PCW
ZA POMOCĄ WSKAZNIKÓW WYDAJNOŚCI PLASTYFIKATORA

Rola plastyfikatora polega zasadniczo na takim obniżeniu temperatury zeszklenia T_z polimeru, aby zakres temperatur eksploatacji znajdował się w stanie elastycznym lub w zakresie wymuszonej elastycznej deformacji. Zjawisko obniżenia temperatury, w której następuje przejście polimeru ze stanu szklistego do elastycznego pod wpływem dodatku plastyfikatora stanowi podstawę oceny wydajności plastyfikatora, a miarą tej wydajności jest różnica między temperaturami zeszklenia czystego polimeru i plastyfikatu. Wydajność plastyfikatora między innymi uzależniona jest głównie od budowy chemicznej cząsteczki.

Celem niniejszej pracy było powiązanie pewnych zasadniczych własności plastyfikatu z jedną z liczb charakteryzującą oddziaływanie danego plastyfikatora na polichlorek winylu. Liczbą charakteryzującą oddziaływanie danego plastyfikatora na PCW może być stosunek refrakcji właściwej do dyspersji właściwej

$$\frac{r_d}{\frac{n_F - n_C}{n - 1}} \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$$

lub iloczyn liczby Abbego i refrakcji właściwej

$$\nu \cdot \tau_d \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$$

Na podstawie badań stwierdzono występowanie zależności pomiędzy wymienionymi liczbami a modułem przy 100 % wydłużeniu, wytrzymałością na rozciąganie, momentem obrotowym minimum w punkcie równowagi, momentem obrotowym max w punkcie uplastycznienia oraz czasem ustalenia równowagi. Jednocześnie występuje zależność pomiędzy liczbami charakteryzującymi oddziaływanie plastyfikatora na PCW, a T_z plastyfikatu i TR. Oznaczone współczynniki wydajności pozwalają na wyliczenie równoważnych sobie ilości plastyfikatorów.

Jan Skraga
Kazimierz Piszczek
Stanisław Zajchowski

PRÓBA MODYFIKACJI PLASTYFIKOWANEGO PCW CHLOROSULFO-
NOWANYM POLIETYLENEM

Szerokie zastosowanie i coraz wyższe wymagania jakościowe stawiane wyrobom z plastyfikowanego PCW powodują konieczność poszukiwania nowych dróg poprawy ich własności przetwórczych i użytkowych. Jedną z metod stosowanych w tej dziedzinie jest wprowadzenie do tworzywa modyfikatorów polimerycznych, zmieniających istotne własności wyjściowego tworzywa.

W niniejszej pracy przedstawiono próbę zastosowania chlorosulfonowanego polietylenu do modyfikacji własności plastyfikowanego PCW. Badano plastyfikaty zawierające do 30 % modyfikatora w stosunku do sumy polimerów /PCW + CHSPE/. Przebadano zmiany R_x , E , W_p , T_z i T_p . Stwierdzono, że dodatek CHSPE powoduje zmiany badanych własności plastyfikatu. Stwierdzono także, że istotny

wpływ na własności modyfikowanego plastyfikatu PCW ma sposób jego przygotowania.

Jan Skraga
Andrzej Wąsicki

ZASTOSOWANIE METOD BADAŃ ZJAWISK RELAKSACJI DO CE-
NY WPŁYWU SUBSTANCJI MODYFIKUJĄCYCH NA WŁASNOŚCI PO-
LIWĘGLANU "BISTANU AW"

Wprowadzane do polimerów substancje obce mogą powodować istotne zmiany ich własności. Oceny charakteru i wielkości tych zmian można dokonać na podstawie wyników badań własności mechanicznych, elektrycznych, przemian strukturalnych itp. W niektórych przypadkach, szczególnie w polimerach bezpostaciowych, określenie wpływu substancji obcych na tworzywo jest utrudnione przez występowanie w trakcie badań eksperymentalnych efektów ubocznych, np. "efektu karbu" w polimerach z wypełniającami lub orientacji tworzywa podczas badań przełomów.

Na podstawie wyników badań poliwęglanu zawierającego substancje obce stwierdzono, że ich modyfikacyjne oddziaływanie można określić, badając zmiany wielkości

charakteryzujących przebieg procesów relaksacyjnych w polimerze. Przy zastosowaniu prostych metod instrumentalnych, pomiaru deformacji elastycznej i stratności dielektrycznej, uzyskano rezultaty pozwalające prognozować własności eksploatacyjne modyfikowanego poliwęglanu oraz zmiany podstawowych wielkości fizykochemicznych tworzywa.

Kazimierz Piszczek
Jan Skraga
Stanisław Zajchowski

WPLYW UDZIAŁU KOPOLIMERÓW CW-OW W PLASTYFIKATACH PCW NA ICH TERMOSTABILNOŚĆ

Zastosowanie plastyfikatorów PCW, oprócz wielu innych wymagań, uzależnione jest często od ich termostabilności.

Odpowiednia termostabilność plastyfikatorów warunkuje parametry przetwórstwa i eksploatacji tych tworzyw. Przebywanie plastyfikatorów PCW w podwyższonych temperaturach powoduje pogarszanie się ich własności fizykochemicznych, przede wszystkim wytrzymałościowych, a także powoduje ciemnienie ich powierzchni. Znajomość termostabilności plastyfikatorów PCW jest szczególnie ważna w przypadku wprowadzenia do nich innych polimerów spełniających najczęściej rolę modyfikatorów.

W pracy przebadano wpływ wzrastającej ilości kopolimerów CW-OW 60/10 i 70/5 na stabilność termiczną

plastyfikatów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawar -
tości kopolimerów, szczególnie kopolimeru typu 60/10
stabilność termiczna plastyfikatów maleje. Stwierdzono
również, że opracowywana nowa metoda badania stabilności
termicznej przy zastosowaniu kolorymetru spektralnego
Specol może być przydatna do badania termostabilności
plastyfikatów PCW.

Stanisław Zajchowski
Jan Skraga
Kazimierz Piszczek

WPLYW WARUNKÓW PRZETWORSTWA I CHARAKTERU ZIARNA EW
NA NIEKTÓRE WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PLASTYFIKATU

W komunikacie przedstawiono wyniki badań nad wpływem warunków przetworstwa i charakteru ziarna niektórych krajowych i zagranicznych partii poli/chlorku winylu/ na własności fizykochemiczne plastyfikatu, takie jak wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, modułu przy wydłużeniu 100 %. Stwierdzono i istnienie zależności pomiędzy strukturą ziarna a własnościami fizykomechanicznymi. Jednocześnie dla otrzymanych prób plastyfikatów partii PCW określono zależność pomiędzy temperaturą żelowania a własnościami fizykomechanicznymi.

Otrzymane wyniki pozwalają sądzić o istnieniu w gotowym plastyfikacie struktur zależnych od budowy wyjściowego ziarna PCW. Należy sądzić, że struktura ziarna

PCW wpływa w istotny sposób na własności fizykomechaniczne plastyfikatu, otrzymanego po dłuższych czasach żelowania.

Stanisław Zajchowski
Jan Skraga
Kazimierz Piszczek

WPLYW WARUNKOW PRZETWORSTWA I CHARAKTERU ZIARNA PCW
NA NIEKTORE WLASNOSCI REOLOGICZNE OTRZYMANÝCH MIE-
SZANEK

W komunikacie przedstawiono wyniki badañ nad wpływem rodzaju i charakteru ziarna PCW na przebiegi procesu żelowania w plastografie Brabendera oraz na wskaźniki płynięcia otrzymanych plastyfikatorów. Stosując metody normowane i nienormowane określono charakterystyczne własności fizykomechaniczne badanych partii PCW. Wyniki porównano z danymi otrzymanymi z plastografu Brabendera oraz wskaźnikiem płynięcia plastyfikatorów. Stwierdzono istnienie wpływu rodzaju ziarna PCW na przebieg plastogramu otrzymanego podczas żelowania. Istnieje również zależność pomiędzy charakterem ziarna wyjściowego PCW, warunkami przetwórczymi a wartością wskaźnika płynię-

cia. Należy sądzić, że nawet po dłuższych czasach żelowania zachowuje się określona struktura morfologiczna plastyfikatu, związana z charakterem ziaren wyjściowego PCW. Ma ona istotny wpływ na wartość wskaźnika płynięcia gotowego plastyfikatu.

Władysław Jańczak
Ryszard Kubasik
Elżbieta Nowek

BADANIE WŁASNOŚCI WYBRANYCH KRED KRAJOWYCH I ZAGRA-
NICZNYCH JAKO NAPEŁNIACZY PLASTYFIKOWANEGO POLI/
CHLORKU WINYLU/

W Zakładzie Technologii Polimerów ATR prowadzi się prace nad przystosowaniem kred krajowych jako najczęściej stosowanych napełniaczy do produkcji plastyfikowanego poli/chlorku winylu/. Wykorzystanie tych kred w produktach z PCW uzyskiwanych metodą wytłaczania daje często wyniki negatywne, głównie w postaci pęcherzenia wyrobów.

Prace prowadzone w Polsce od około 15 lat nie potrafiły wyjaśnić przyczyn tego zjawiska. Niedostateczne do wyjaśnienia tego były także badania kred umieszczone w normach.

W Zakładzie Technologii Polimerów przeprowadzono szereg nowych badań, które pozwoliły wyjaśnić przyczyny pęcherzenia. Opracowano również sposób powlekania kred stearyną. Własności krajowych kred powlekanych w ZTP; naturalnej ze Złotego Stoku, strąconych z Inowrocławskich Zakładów Chemicznych i Janikowskich Zakładów Sodyowych porównano z własnościami powlekanych kred importowanych: Winnofil S i OMYA EXH 1.

Przeprowadzone badania wykazały, że własności kred strąconych zarówno krajowych jak i zagranicznych w wielu przypadkach różnią się od własności kred naturalnych. Szczególnie jest to widoczne w przypadku badań liczby ftalanowej i ciężaru nasypowego. Kreda strącana, z Janikpwa, korzystnie wyróżnia się wysokim stopniem białości.

Oznaczenia zawartości trwałych aglomeratów w kredach wykazały bardzo dużą ich zawartość w kredzie ze Złotego Stoku, co dyskwalifikuje ją jako napełniacz do PCW.

Zuzanna Sempołowicz

POLAROGRAFICZNE FALE KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW ORGA -
NICZNYCH

Dokonano przeglądu aktualnego stanu badań na temat prądów katalitycznych tiosemikarbazydu w roztworze w obecności jonów metali.

Badania te mają istotne znaczenie teoretyczne w kinetyce procesów elektrodowych oraz praktyczne w oznaczeniach ilościowych.

Pojawienie się fal katalitycznych zależy od wielu czynników, stąd też przeprowadzono analizę charakteru tych fal w zależności od wpływu pH roztworu, stężenia związku katalitycznie czynnego, stężenia jonów metali, .

Podjęto próbę wyjaśnienia obserwowanych efektów w oparciu o procesy tworzenia połączeń kompleksowych w badanych układach. Zwrócono szczególną uwagę na połączenia tiosemikarbazydu z jonami niklu i kobaltu.

Kazimierz Wencel

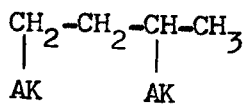
BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MAŁYCH DROBIN METODĄ
ZMIENNEJ ELEKTROUJEMNOŚCI W PRZYBLIŻENIU INDO

Do opisu zjawisk w chemii kwantowej posługujemy się różnymi metodami. Podano krótką charakterystykę następujących metod: Hückla, PPP, CNDO, INDO, NDDO, Wskazano na oszacowanie parametrów empirycznych. Omówiono zastosowanie tych metod i podano sposób uściślenia i ulepszenia metody INDO. Scharakteryzowano EMC, która może znaleźć zastosowanie do obliczeń tymi metodami.

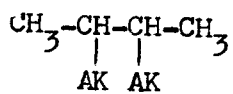
Alfons Borchardt
 Grażyna Pionke
 Kazimierz Seyda

TERMICZNE WŁASNOŚCI NIEKTÓRYCH POCHODNYCH IZOCYJANIANU ALLILU

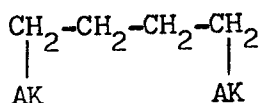
Prowadząc badania nad półproduktami do tworzyw sztucznych zsyntezowano i przebadano własności termiczne N-allilouretanów : 1,3-dwu-N-allilokarbaminobutanu /I/; 2,3-dwu-N-allilokarbaminobutanu /II/; 1,4-dwu-N-allilokarbaminobutanu /III/ i 1,2,4-trój-N-allilokarbaminobutanu /VI/



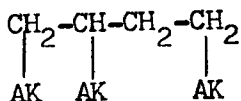
/I/



/II/

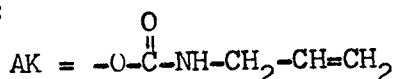


/III/



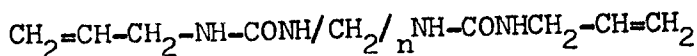
/IV/

gdzie:



Otrzymano je przy użyciu izocyjanianu allilu i wielo-wodorotlenowych alkoholi butylowych. Uretany te różnią się tylko wzajemnym położeniem względnie ilością grup N-allilokarbaminowych w łańcuchu butylowym.

Zsyntezowano również i poddano termolizie dwie N, N'-dwupodstawione pochodne mocznika, które otrzymano w wyniku działania nadmiaru izocyjanianu allilu na cztero- i pięciometylenodwuaminę:



gdzie:

$$n = 4 \text{ /związek V/}$$

$$n = 5 \text{ /związek VI/}$$

Wszystkie zsyntezowane połączenia /I-VI/ charakteryzowano kompleksowo, a więc zarówno przy pomocy analizy elementarnej [% zawartości azotu/ jak i przy pomocy analizy spektralnej w podczerwieni. Własności termiczne

tych związków /I-VI/ badano metodą analizy derywatograficznej. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla N-allilouretanów /I-III/ początek termicznej destrukcji rozpoczyna się w zbliżonym przedziale temperatur. Temperatura rozkładu obniża się dopiero przy wprowadzeniu trzeciego członu N-allilokarbaminowego /związek VI/. Nato - miast wzajemne położenie grup N-allilokarbaminowych ma istotny wpływ na temperatury topnienia i ich rozpuszczalność w konwencjonalnych rozpuszczalnikach. Kształt krzywych TG, DTG i DTA badanych związków /I-VI/ sugeruje, że ich termiczny rozkład przebiega według różnych mechanizmów.

Obecnie trwają badania nad wpływem wzajemnego położenia grup N-allilokarbaminowych na szybkość reakcji fotopolimeryzacji.

Bogdan Dirska

Jacek Szymura

GRANULOMETRYCZNE BADANIA DOJRZEWANIA FIZYCZNEGO NISKOCZUŁYCH ŻELATYNOWYCH EMULSJI AgX METODĄ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Dotychczasowe badania elektronomikroskopowe potwierdziły wpływ procesów otrzymywania i warunków dojrzewania emulsji halogenosrebrowych na wielkość i postać mikrokryształów AgX , a w konsekwencji również i na czułość tych emulsji. Wspomniane badania dotyczą głównie wpływu różnych substancji chemicznych na postać AgX i przeprowadzono je w większości na emulsjach modelowych, zestawionych laboratoryjnie w środowisku bezżelatynowym. Przedmiotem obecnych badań były niskoczule halogenosrebrowe emulsje fotograficzne zestawione wg receptur Ilforda na różnych żelatynach firmy Leiner, przy pH równym 5,55. W celu wyodrębnienia z nich mikrokryształów AgX , żelatynę usunięto w procesie trawienia

enzymatycznego za pomocą trypsyny. Preparaty do badań elektromikroskopowych sporządzono w oparciu o technikę jednostopniowej, bezcieniowej repliki węglowej, z dwóch równoległych serii próbek pobranych po upływie czasów dojrzewania, równych 25, 40, 55 i 70 minut. W wyniku przeprowadzonej analizy granulometrycznej wyróżniano cztery formy morfologiczne mikrokryształów i wyznaczono prze-
działy dyspersji oraz procentowe udziały poszczególnych form, w emulsjach zawierających cztery typy żelatyn. Prześlędzono zmiany w częstotliwości występowania wyróżnionych form i zaproponowano mechanizm wzrostu określonych postaci AgX w czasie dojrzewania fizycznego, będący konsekwencją zmian obserwowanych na elektronomikro-
fotografiach.

Jacek Szymura

BADANIA MORFOLOGII I DYSPERSJI SUBSTANCJI KRISTA
LICZNYCH O WYSOKIM STOPNIU ROZDROBNIENIA METODAMI
TRANSMISYJNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Substancje krystaliczne o wysokim stopniu rozdrob-
nienia /wymiary cząstek od ułamków do kilku μm / znaj-
dują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Zwykle ka-
żda z nich musi spełniać szereg warunków odnośnie wiel-
kości i morfologii mikrokryształów, ażeby mogła być
zastosowana w konkretnym rozwiązaniu inżynieryjno-apa-
raturowym, względnie w określonej technologii.

Na przykładzie wysokodispersyjnych substancji kry-
stalicznych jak np. zeolitów kapilarnych typu 4A i 5A,
światłoczułych halogenków srebra z emulsji fotograficz-
nych, tlenku żelazowego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do produkcji taśm

magnetofonowych i kredy stosowanej jako napełniacz mieszanek gumowych, zbadano możliwości transmisyjnej mikroskopii elektronowej do charakterystyki morfologicznej, granulometrycznej i dyspersyjnej cząstek tych substancji. W przypadku zeolitów ZK-4A i ZK-5A przeprowadzona analiza granulometryczna wykazała różnicę pomiędzy nimi, polegającą na obecności różnych typów morfologicznych mikrokryształów. Przedziały dyspersji dla obu próbek są równe i wynoszą 0,5 - 5 μm . Badania halogenków srebra ujawniły występowanie czterech typów ziaren AgX .

Przedział dyspersji dla nich ustalono na 0,1 - 1 μm . Preparaty z $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i kredą posłużyły ponadto do oceny stopnia agregacji cząstek. W obu wypadkach zaobserwowano skupiska liczące od kilku do kilkunastu mikrokryształów.

Wyniki wykonanych prac wskazują, że mikroskopia elektronowa w połączeniu z techniką jednostopniowej repliki węglowej może być uznana za uniwersalną metodę do wszechstronnych badań morfologii i dyspersji substancji o wysokim stopniu rozdrobnienia.

Kazimierz Kozłowski
Henryk Masłowski
Bogusław Czupryński

POLIIZOCYJANUROWANE POLIURETANY

Poliuretany pod względem chemicznym są polie - strami kwasów karbaminowych i polioli. Dzięki swym cennym własnościom znalazły bardzo szerokie zastosowanie. Nie ma dotychczas innego typu tworzywa o tak rozległych możliwościach zastosowań. Poliuretany znalazły zastosowanie do produkcji pianek poliuretanowych elastycznych, półsztywnych i sztywnych. Elastomery poliuretanowe lane, walcowane, bądź termoplastyczne służą do formowania, a nawet do wtrysku np. podeszwy, obcasów do obuwia itp.

Powłoki poliuretanowe-lakiery, jedno lub dwukomponentowe posiadają bardzo dobre własności: twardość, po - żytek, odporność na ścieranie. Są nieszkodliwe dla orga - nizmu, służą również do malowania zbiorników mleka, piwa, wina itp. Włókna poliuretanowe półsztywne, bądź też e - lastyczne włókna segmentowe coraz to bardziej wkraczają do naszego codziennego życia.

Kleje poliuretanowe jedno lub dwukomponentowe mogą kleić prawie wszystko. Sztuczna skóra, aparatury wodood - porne, powlekanie tkanin, laminowanie wyrobów tekstyl - nych, flokowanie tkanin, a więc syntetyczne futra, im - pregnacja różnych wyrobów np. papieru, tkanin, garbowanie skór izocyjanianami, oto wachlarz zastosowań poliureta - nów. Główną zaletą poliuretanów jest możliwość łatwej mo - dyfikacji gotowego wyrobu. Np. kleje poliuretanowe można

łatwo modyfikować stosowanymi komponentami, także spoinę można uzyskać w szerokich granicach elastyczności, od bardzo elastycznej do sztywnej. Poza cennymi zaletami poliuretany posiadają, jak inne wyroby również i swoje wady. Główną wadą jest palność poliuretanów oraz niezbyt wysoka odporność termiczna, zwłaszcza pianek poliuretanowych.

Konwencjonalne pianki poliuretanowe posiadają odporność termiczną rzędu /383 - 408 K/. Jak wyeliminować te główne wady poliuretanów? Stwierdzono, że wbudowanie do poliuretanów pierścieni izocyjanurowych, obniża palność oraz podnosi odporność termiczną. A więc poliizocyjanurowe poliuretany odpowiednio syntetyzowane są niepalne wg normy ASTM, oraz są odporne na podwyższone temperatury.

W Zakładzie Technologii Organicznej Akademii Techniczno-Rolniczej od 1973 roku prowadzone są badania naukowe w ścisłej współpracy z Bydgoskimi Zakładami Chemicznymi w ramach problemu węzłowego 03.3.05.03 nad technologią otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych poliizocyjanurowych.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymywane wg opracowanych przez nasz Zakład receptur są niepalne, posiadają temperaturę mięknięcia wg Vicata 473-503 K /konwencjonalna 383 - 408 K /. Na własności pianek poliuretanowo-izocyjanurowych ma wpływ ilość wbudowanych

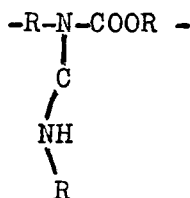
pierścieni izocyjanurowych i innych ugrupowań. Zbyt duża ilość pierścieni izocyjanurowych powoduje wzrost kruchości pianki, natomiast zbyt mała ilość wbudowanych pierścieni mało wpływa na zwiększenie termoodporności i nie obniża palności.

Pianki poliuretanowe poliizocyjanurowe wytwarza się dwiema metodami: prepolimerową oraz jednostopniową / One shot/. Metoda prepolimerowa pozwala na wstępną trimeryzację izocyjanianu, a więc wytworzenie pierścieni izocyjanurowych w prepolimerze. Innym sposobem jest wbudowanie pierścieni izocyjanurowych do poliolu, co pozwala na dokładne ilości wprowadzonych pierścieni izocyjanurowych.

Tablica 1

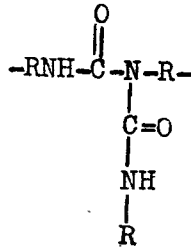
Temperatury rozkładu wiązań chemicznych występujących w piankach poliuretanowych

1. Allofanianowe
około 379 K



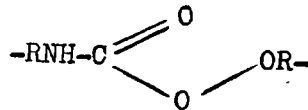
2. Biuretowe

około 418 K



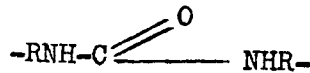
3. Uretanowe

około 473 K



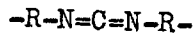
4. Mocznikowe

około 523 K



5. Karbodwumidowe

około 513 K



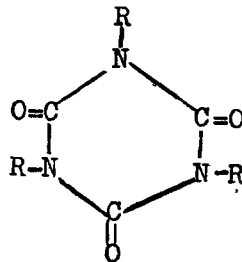
6. Estrowe

około 533 K



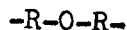
7. Izocyjanurowe

około 533 K



8. Eterowe

około 623 K



Poliizocyjanurowane poliuretany

Metoda jednostopniowa, najbardziej przydatna w przemyśle polega na wytworzeniu pierścieni poliizocyjanuro - wych podczas reakcji spieniania. Spienianie poliuretanów następuje przez zmieszanie poliizocyjanianu z komponentem polioliowym, do którego dodane są środki spieniające; katalizatory, środki powierzchniowoczynne i inne np. pigmenty, wypełniacze itp. Już podczas mieszania komponentów następuje reakcja egzotermiczna tworzenia się polimeru. Szereg reakcji przebiega równolegle przy stałym wzroście temperatury /poliuretany są bardzo złymi przewodnikami ciepła/. Szybkości poszczególnych reakcji tak powinny być zsynchronizowane, ażeby powstała pianka poliuretanowa o pożądanym własnościach.

Synchronizację szybkości poszczególnych reakcji osiąga się przez dobór odpowiedniego układu katalitycznego. Ponieważ równolegle przebiega wiele reakcji, jak wzrost łańcucha, sieciowanie, trimeryzacja, karbodwuimidyzacja itp., to na końcowy produkt - piankę poliuretanową ma równocześnie wpływ wiele czynników. Jedyną metodą matematycznego planowania eksperymentu przy użyciu elektronicznej techniki obliczeniowej, przy udziale naszych matematyków, zdołaliśmy zoptymalizować układy kataliczne oraz receptury dla poszczególnych asortymentów pianek sztywnych. Zastosowanie matematycznego planowania eksperymentu pozwala na co najmniej 10-cio krotne zmniejszenie ilości doświadczeń, a tym samym zaoszczędzenie wiele czasu i su -

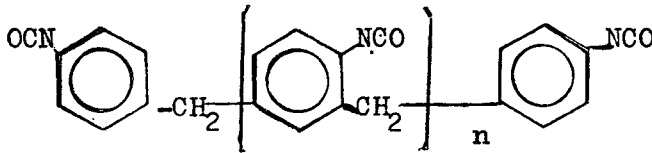
rowców. Maszyna matematyczna podaje obiektywną ocenę istotnych wartości wpływów poszczególnych parametrów.

Pianki poliuretanowo-izocyjanurowe otrzymywane metodą natryskową /wyłącznie w procesie jednostopniowego spieniania/ mają zastosowanie jako izolacje termiczne, wartość współczynnika przenikania ciepła jest kilkakrotnie mniejsza od współczynnika przenikania ciepła dla korka. Otrzymane przez nas pianki natryskowe są niepalne i posiadają temperaturę mięknięcia wg Vicata powyżej 473K.

Pianki poliizocyjanurowe formowane otrzymuje się głównie do wytwarzania odpowiednich kształtek na elementy konstrukcyjne, osłony izolacyjne itp.. Ważną odmianą pianki poliizocyjanurowej formowanej jest pianka integralna z litym naskórkim. Pianka integralna posiada strukturę zbliżoną do budowy kości. Zewnętrzne warstwy posiadają zwartą, bardziej twardą i sztywną budowę, natomiast wewnątrz jest warstwa bardziej porowata. Takie pianki posiadają zastosowanie jako elementy konstrukcyjne, gdzie wymagana jest lekkość, sztywność, odporność na podwyższone temperatury niepalnego materiału.

Surowcami do pianek poliuretanowo-izocyjanurowych są poliizocyjaniany aromatyczne typu polimetylenopolfenylometanu. Izocyjanian taki jest otrzymywany przez isogenowanie produktu polikondensacji aniliny z formaldehydem

Poliizocyjanurowane poliuretany



gdzie:

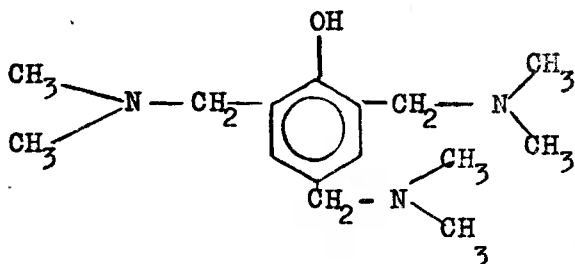
n jest liczbą od 0 - 5

Izocyjaniany tego typu nie są produkowane w kraju. Instytut w Blachowni Śląskiej prowadzi badania nad syntezą takich izocyjanianów. Drugim składnikiem są poliole, których licencyjna produkcja ruszyła w Brzegu Dolnym.

Celem otrzymania pianki poliizocyjanurowej lub poliizocyjanurowo-karbodwuimidowej metodą jednostopniową stosuje się nadmiar izocyjanianu w stosunku do poliolu. Stosunek grup $-NCO$ do $-OH$ waha się od 3 : 1 do 5 : 1, stosuje się specjalny układ katalityczny.

Izocyjanian jest znacznie droższym składnikiem od poliolu i dlatego pianki poliizocyjanurowe są droższe od konwencjonalnych, a pianki poliizocyjanurowo-karbodwuimidowe, w których stosunek grup $-NCO$ do $-OH$ sięga 10 : 1 są jeszcze droższe.

Opracowaliśmy także w powiększonej skali metodę otrzymywania jednego z głównych składników układu katalitycznego związku:



Poza badaniami nad synteza piarki poliizocyjanurowej prowadziliśmy badania nad termostabilnością piarki podczas długotrwałego wygrzewania. Pianka konwencjonalna z dodatkiem środka obniżającego palność, beta-trójchloroetylofosforanu wykazuje podczas długotrwałego wygrzewania znacznie większe ubytki masy. Prawdopodobnie beta-trójchloroetylofosforan dyfunduje na zewnątrz podczas takiego wygrzewania.

Podczas długotrwałego ogrzewania ulegają rozkładowi początkowo najsłabsze wiązania tj. wiązania allofanianowe. W piance poliizocyjanurowej jest znacznie mniejsze "stężenie" wiązań allofanianowych w stosunku do pianki konwencjonalnej, a tym samym mniejsza zdolność rozkładu.

Rozkład pianki podczas programowego grzania na derywatografie wykazuje również wyższość pianki poliizocyjanurowej. Celem obniżenia kosztów pianki można stosować wypełniacze. Stwierdziliśmy, że dodatek pyłu z elektrofiltrów lub bardzo drobnej krzemionki wpływa dodatnio na obniżenie palności, podnosi termoodporność, ale zwiększa także ciężar właściwy pianki.

Polizocyjanurowane poliuretany

Ponieważ dodatek wypełniacza zmienia wzajemne stężenia poszczególnych komponentów, dlatego też zmieniają się szybkości poszczególnych reakcji podczas spieniania. Celem otrzymania dobrej pianki należy odpowiednio zmienić wzajemne stosunki składników układu katalitycznego.

Firmy zachodnie np. Bayer oferują do sprzedaży tzw. systemy. Są to dwa składniki, jeden z nich to izocyjanian, a drugi jest poliolem wraz ze wszystkimi dodatkami łącznie z katalizatorami, środkiem spieniającym itp. Zmieszanie dwóch składników w odpowiednim stosunku daje piankę poliuretanową o gwarantowanych określonych własnościach. Jednakże cena systemu jest 3-5 razy droższa od ceny poszczególnych składników. Przy opracowaniu systemów dochodzą jeszcze dodatkowe parametry wzajemnego oddziaływania składników katalitycznych w czasie.

Prowadziliśmy badania nad utylizacją odpadów sztywnej pianki poliuretanowej. Odpady pianki po rozdrobieniu można przeprowadzić w ciekłe produkty /według naszego patentu P-179 749/, które można zawrócić do obiegu jako dodatki do komponentów poliuretanowych. Otrzymane pianki posiadają zbliżone parametry do pianek bez dodatku regenerowanych odpadów.

ПОЛИИЗОЦИАНУРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ

Резюме

Полиуретаны с точки зрения химии являются полиэфирами карбаминных кислот и полиолов. Благодаря своим ценным свойствам они нашли широкое применение. До сих пор нет иного типа пластмасс с таким обширным применением. Полиуретаны применяются в производстве эластичных полиуретановых пен, полужестких и жестких. Полиуретановые эластомеры литые, прокатные, термопластические служат для формирования, а даже и для впрессовки подошвы, каблуков в обувь и т.д.

POLYISOCYANIDED POLYURETHANES

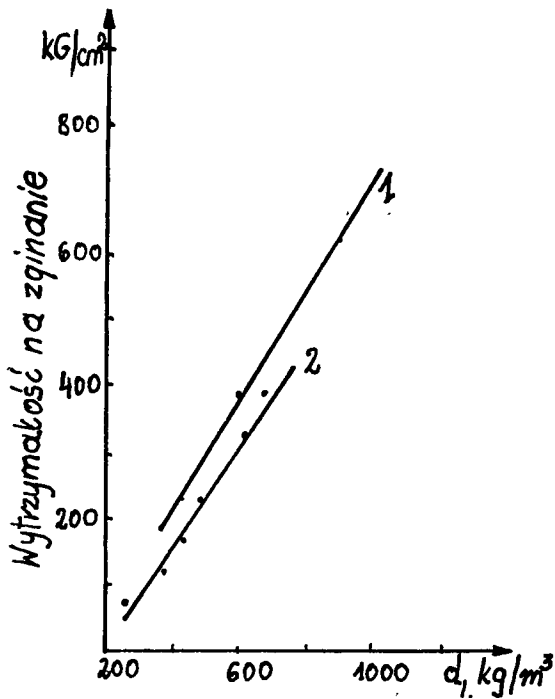
Summary

Polyurethanes from the chemical point of view are polyesters of carbamate acids and polyols. Thanks to their precious properties they are widely applied. There is no other plastic of such a wide range of application. Polyurethanes are used for the production of foams, elastic polyurethane ones, inflexible and semi-stiff. Cast polyurethane elastomers, laminated as well as thermoplastic ones are used for forming, or even, injecting shoe soles, heels, etc.

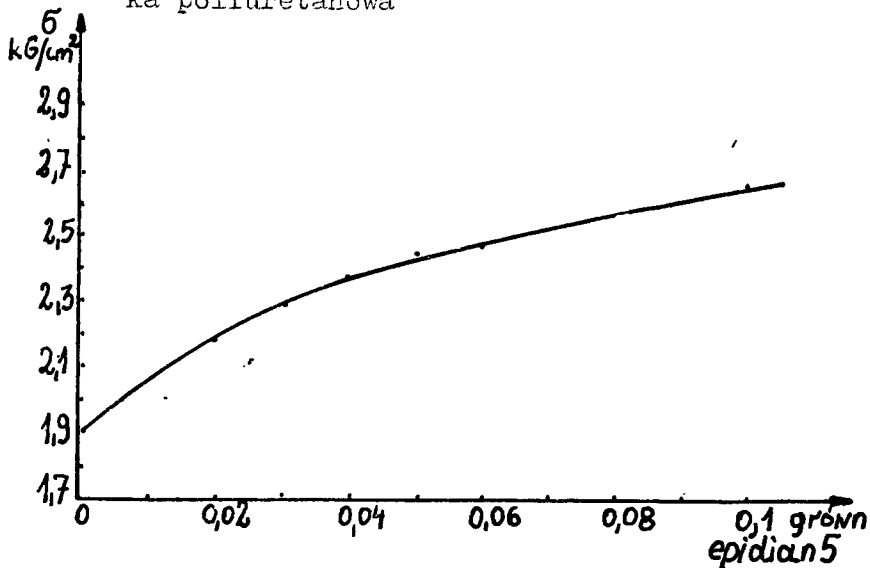
Henryk Masłowski
Kazimierz Kozłowski
Bogusław Czupryński
Marek Kałka

INTEGRALNE PIANKI POLIIZOCYJANUROWE

Przeprowadzono badania nad formowaniem pianek poliizocyjanurowych w zależności od warunków formowania. Potwierdzono pewną przydatność siloformuAR-3 jako środka rozdzielnego do form. Optymalną temperaturą formy w przypadku pianki poliuretanowej i poliizocyjanurowej jest temperatura 308 - 313 K. Integralna pianka poliizocyjanurowa posiada własności fizykomechaniczne nieustępujące własnościom integralnym pianek poliuretanowych. Uzyskane wyniki ilustrują załączone rysunki.



Rys.1. Zmiana wytrzymałości doraźnej na zginanie w zależności od gęstości pozornej /d/ detalu
1- pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa, 2-pianka poliuretanowa



Rys.2. Zmiana wytrzymałości na ściskanie pianek poliizocyjanurowych ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej w grówn. na grówn. poliizocyjanianu

Marek Domoradzki
Jan Lewandowski
Wojciech Korpala

BADANIA SYNTEZY PREPOLIMERÓW POLIURETANOWYCH

Przebadano warunki syntezy toluilenoizocyjanianu z 1,1,1-trójmetyloopropanem w temperaturze 353 ± 2 K . Jako surowiec stosowano Izocyn T-100, będący 100% izomerem 2,6-TDI i Izocyn T-80 /80 % izomeru 2,4- i 20 % izomeru 2,6-/. Wyznaczono nadmiar toluilenoizocyjanianu niezbędny dla prawidłowego przebiegu reakcji chemicznej, który wynosi odpowiednio:

- dla Izocynu T-100 : 80 % molowo
- dla Izocynu T-80 100 % molowo

Nadmiar ten w pełni wystarcza dla uzyskania właściwego produktu przy prowadzeniu syntezy bez rozpuszczalnika . Uzyskany produkt wymaga oczyszczenia od zastosowanego w

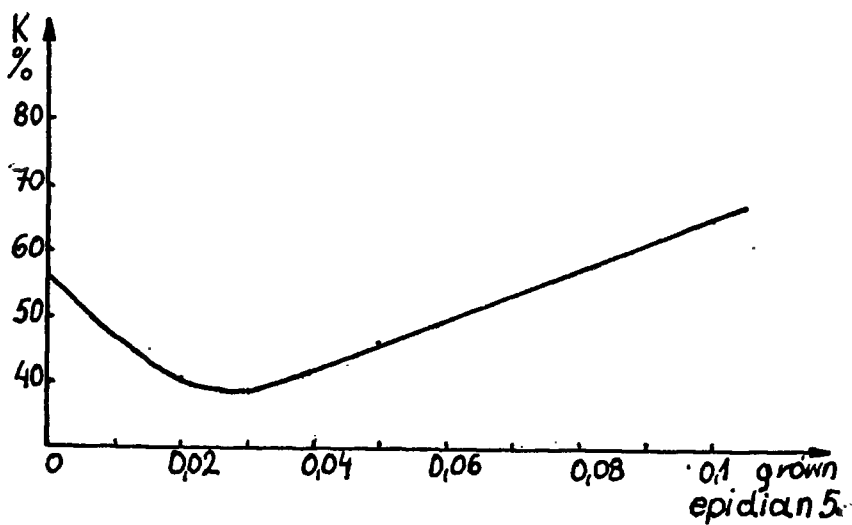
nadmiarze toluilenoizocyjanianu, przebadano więc także możliwość syntezy w rozpuszczalniku ekstrakcyjnym. Potwierdzono możliwość uzyskania prepolimeru izocyjanianowego z toluilenoizocyjanianu, zawierającego 80 % izomeru 2,4- i 20 % izomeru 2,6-, lecz wiąże się to ze zwiększonym zużyciem surowca.

Henryk Masłowski
Kazimierz Kozłowski
Bogusław Czupryński
Longina Puzicka

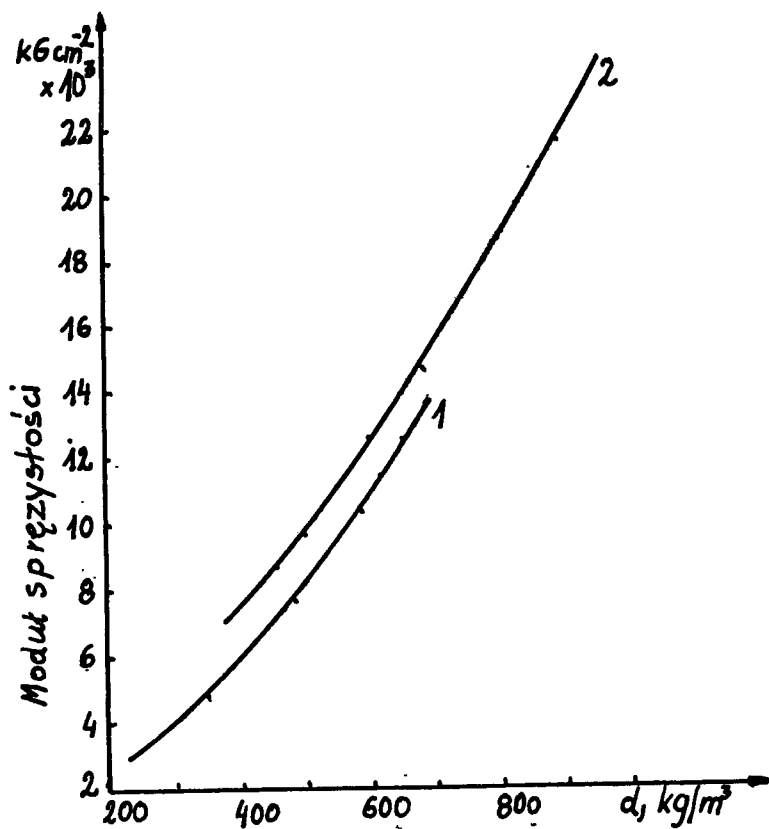
WPLYW ŻYWIC EPOKSYDOWYCH NA KRUCHOŚĆ PIANEK POLIIZOCYJANUROWYCH PREPOLIMEROWYCH

Przeprowadzono badania nad syntezą, metodą prepolimerową, pianek poliizocyjanurowych modyfikowanych żywicą epoksydową Epidian 5. Prepolimery otrzymano na drodze reakcji Epidianu 5 z poliizocyjanianem w temperaturze 393 K przy różnych stosunkach równoważnikowych Epidianu 5 do poliizocyjanianu. Otrzymane prepolimery po oznaczeniu własności fizykochemicznych spieniano. Dla każdego prepolimeru dokonano pięć spienień kontrolnych. Dla uzyskanych pianek oznaczono podstawowe własności mechaniczne. Stwierdzono, że pianki poliizocyjanurowe o najniższej kruchości powstają przy stosunku równoważnikowym Epidianu 5 do poliizocyjanianu równym 0,03. Wy -

trzymałość na ściskanie pianek wzrastała ze wzrostem zawartości żywicy. Uzyskano również pewne obniżenie palności oznaczonej wg testu kominowego o najwyższej wartości przy stosunku równoważnikowym żywicy do poliizocyanianu równym 0,03. Uzyskane wyniki ilustrują zamieszczone rysunki.



Rys.1. Zależność kruchości /K/ pianek poliizocyanianu - rowych od zawartości żywicy epoksydowej w grówn. na grówn. poliizocyanianu



Rys.2. Zależność modułu sprężystości do gęstości pozornej /d/ detalu formowanego

1 - pianka poliuretanowa

2 - pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa

Ryszard Bardyga
Marek Domoradzki
Mirosław Bądryński

EKSTRAKCYJA PRÉPOLIMERÓW POLIURETANOWYCH

Dla produktu syntezy prepolimeru poliuretanowego zawierającego 30 % nieprzereagowanego /wól nego TDJ/ opracowano metodę ekstrakcyjnego oczyszczania prepolimeru PTW za pomocą benzyny ekstrakcyjnej. Wyznaczono pełną równowagę układu ekstrakcyjnego benzyna - toluenodwuzocyjanian - Izocyn PTW w temperaturze 363°K.

Badania potwierdziły możliwość przeciwprądowego wyekstrahowania prepolimeru do uzyskania stężenia poniżej 0,5 % TDI w produkcie. Badania ekstrakcji przeprowadzono na kolumnie typu RDC, uzyskując średnią sprawność kolumny dla badanych parametrów w postaci:

$$\eta = 0,095 \left| \frac{c}{s} \right| \begin{matrix} -0,36 & 0,043 & 0,062 \\ s & n & \end{matrix}$$

Wysokość jednostki przenikania mas:

$$HTV = 0,09 \left| \frac{c}{s} \right| \begin{matrix} 1,2 & -0,05 & 0,08 \\ s & n & \end{matrix}$$

Dla przemysłowej kolumny określono optymalne parametry pracy. Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano założenia konstrukcyjno-projektowe kolumny ciągłej ekstrakcji.

Mirosław Bądryński
Włodzimierz Sokół
Jerzy Wieluński

BADANIA NAD CIĄGLĄ TECHNOLOGIĄ ORANZU KWASOWEGO II

Dla procesu otrzymywania barwników azowych, głównie oranżu kwasowego II, zaproponowano ciągłą metodę syntezy. Uzasadnieniem podjęcia badań były znane zalety procesów ciągłych.

Celem pracy było zaprogramowanie i wykonanie badań laboratoryjnych i ćwierćtechnicznych na specjalnie zaprojektowanej aparaturze. Przebadano zarówno dla dwuazowania, jak i sprzęgania wpływ temperatury, pH i czasu przebywania w reaktorze ciągłym, na wydajność i moc barwnika. Przebadano również proces ciągłego wysalania barwnika. Uzyskane wyniki pozwoliły na ustalenie optymalnych parametrów procesu.

Jakość barwnika otrzymywanego w sposób ciągły jest niezmienna, a badania jego parametrów użytkowych wykazały, że nie odbiega on własnościami od własności barwnika produkowanego w sposób okresowy. Uzyskano po

nadto zmniejszenia zużycia surowców i znaczne zmniejszenie wielkości aparatury.

Proponowany sposób ciągłego otrzymywania oranżu kwasowego II został zgłoszony do opatentowania w Urzędzie Patentowym PRL, zaś wyniki przedstawiono w referacie: "Ciągłe metody syntezy barwników i pigmentów organicznych", M. Bądryński, W. Sokół, Z. Szymczak, J. Wieluński, Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem, Warszawa 1976r.

Mirosław Bądryński
Zbigniew Szymczak

BADANIA NAD CIĄGLĄ TECHNOLOGIĄ OTRZYMYWANIA CZERNI
PIGMENTOWEJ

Dla niektórych procesów otrzymywania barwników organicznych zaproponowano opracowanie ciągłych metod technologicznych. Należą tu barwniki, na które istnieje stałe, duże zapotrzebowanie, np. oranż kwasowy II, oranż kwasowy RO, czerni pigmentowa itp. Ogólnie znane zalety metod ciągłych uzasadniały podjęcie takich badań.

Celem przeprowadzonych prac było zaprogramowanie i wykonanie badań laboratoryjnych i ówiercechnicznych na specjalnie zaprojektowanych zestawach aparaturowych. Odpowiednie serie doświadczeń wykonano zgodnie z zasadami planowania badań ekstremalnych. Na ich podstawie opisano równaniami matematycznymi proces utleniania aniliny dwuchromianem sodowym do czerni anilinowej w warunkach stacjonarnych. Otrzymano równania ujmujące zależność wydajności i mocy pigmentu od parametrów procesu: temperatury, czasu reakcji i ilości utleniacza. Równania te i -

możliwiły ustalenie optymalnych parametrów procesu.

Jakość uzyskanego w sposób ciągły pigmentu jest utrzymywana na stałym poziomie. Badania parametrów użytkowych wykazały, że własności czerni otrzymanej proponowaną metodą nie odbiegają od własności pigmentu otrzymanego tradycyjnie. Ponadto uzyskano znaczne zmniejszenie zużycia surowców i wielkości aparatury.

Przedstawiona metoda została zgłoszona do opatentowania w Urzędzie Patentowym PRL pod Nr 182011, zaś wyniki badań zostały, bądź będą opublikowane w następujących artykułach:

1. M. Bądryński, Z. Szymczak: Badania kinetyki suszenia past pigmentów organicznych, BTN Technologia Chemiczna zeszyt VII, 1976 /w druku/
2. M. Bądryński, W. Sokół, Z. Szymczak, J. Wieluński ; Ciągłe metody syntezy barników i pigmentów organicznych, komunikat wygłoszony na Zjeździe Naukowym PTCh i SITPChem, Warszawa 1976
3. M. Bądryński, Z. Szymczak: Badania nad otrzymywaniem czerni pigmentowej w procesie ciągłym, Przemysł Chemiczny /oddano do druku/
4. M. Bądryński, Z. Szymczak: Badania nad ciągłym procesem syntezy czerni pigmentowej, BTN Technologia Chemiczną /oddano do druku/

Mirosław Bądryński
Konrad Błanowicz
Ryszard Bardyga
Marek Domoradzki

OTRZYMYWANIE NIEBIESKO-ZIEŁONEGO KOMPONENTU DO PA -
PIERWÓW FOTOGRAFII BARWNEJ - SOLI SODOWEJ OKTADECY -
LOAMIDU KWASU 1-HYDROKSY-4-SULFO-2-NAFTOESOWEGO

W oparciu o dane literaturowo-patentowe oraz przeprowadzone prace badawcze opracowano technologię otrzymywania soli sodowej oktadecyloamidu kwasu 1-hydroksy - 4-sulfo-2-naftoesowego /komponentu 546/. Dotychczas komponent 546 był w całości importowany. W maju br. otrzymywano komponent z wydajnością poniżej 50% w małych ilościach w oparciu o bardzo złożone przepisy laboratoryjne. Badania doprowadziły do opracowania technologii produkcji w skali całkowicie zabezpieczającej potrzeby krajowe z możliwością produkcji również na eksport.

W ramach badań dobrano optymalne parametry procesu, pozwalające na zwiększenie wydajności sumarycznej 5 etapów do 62 %. Opracowana technologia pozwala na stosowanie krajowych surowców w czystości technicznej przy zachowaniu bardzo rygorystycznych wymogów jakościowych dla produktu.

Dobór optymalnych parametrów oraz zastosowanie zwrotów pozwoliło również na znaczne zmniejszenie zużycia surowców. Opracowana technologia została sprawdzona w produkcji doświadczalnej. Wykonano dwukrotnie produkcję doświadczalną komponentu w ilości zabezpieczającej potrzeby krajowe w ciągu dwóch lat, uzyskując produkt o jakości odpowiadającej wzorcom zagranicznym.

Mirosław Bądryński
Ryszard Bardyga
Marek Domoradzki
Edward Sobczak

BADANIA NAD NOWĄ TECHNOLOGIĄ SYNSYBILIZATORA FOTO -
CHEMICZNEGO - BARWNIKA 798

Barwnik 798 jest chlorkiem 3,3'-dwo/3-hydroksyleno/-5,5'-dwumetoksy-9-etylobenzenotiokarbocyjanowym . W celu opracowania jego technologii wytwarzania w nie - zbędnej i ekonomicznie uzasadnionej skali konieczne by - ły; pełne badania technologiczne ośmiu kolejnych syntez oraz optymalizacji ich parametrów.

W wyniku badań udoskonalono znacznie etapy produk - cji 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu i całkowicie zmie - niono metodę syntezy samego barwnika. W miejsce synte - zy jonowej soli IV-rzędowej jodku związku końcowego i nieopanowanej wymiany jodu na chlor, opracowano syn - tezę bezpośrednią chlorowej soli IV- rzędowej i z niej żądanego produktu.

Nowa technologia po zoptymalizowaniu okazała się w zastosowaniu produkcyjnym sześciokrotnie wydajniej - sza i stała się przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych.

Opracowana nowa technologia i dokonana w Zakładzie Aparatury Przemysłu Chemicznego ATR produkcja, nabiera szczególnego znaczenia zważywszy, że wartość 1 kg barwnika wynosi około 400 tys. zł.

Mirosław Bądyński
Jerzy Wieluński

BADANIA NAD NOWĄ METODĄ DYSPERGOWANIA BARWNIKÓW ORGANICZNYCH

Stosowane dotychczas tradycyjne metody rozdrabiania i dyspergowania barwników i pigmentów organicznych nie dawały zadowalających wyników. Zaproponowano i przebadano nową metodę dyspergowania barwników, szczególnie barwników syntetycznych produkowanych w Zakładach Chemicznych "Zachem" w Bydgoszczy.

Istota metody polega na podgrzaniu w autoklawie zawiesiny pigmentu organicznego do temperatury topnienia i zdyspergowaniu zawiesiny za pomocą intensywnie działającego mieszadła. Po wyłoczeniu i schłodzeniu zawartości autoklawu uzyskuje się subtelną zawiesinę barwnika o dużym rozdrobnieniu. Po wysuszeniu w suszarni rozpyłowej uzyskuje się tzw. mikroproszek, przewyższający rozdrobnieniem produkowane obecnie barwniki. Przebadano wpływ obrotów mieszadła, stężenia zawiesiny barwnika, rodzaju i ilości dyspergatorów, temperatury i ciśnienia

dyspergowania na stopień rozdrobnienia barwników syntetycznych.

Proponowany nowy sposób dyspergowania barwników organicznych zgłoszono do opatentowania w Urzędzie Patentowym PRL pod numerem P-182012.

Wyniki badań posłużyły do zoptymalizowania procesu i opracowania projektu procesowego dyspergowania barwników oraz podjęcia prób wdrożeniowych.

Romuald Gogolin
 Jerzy Gaca
 Halina Zaskórska

BADANIA POZAEMULSYJNEGO SPRZĘGANIA KOMPONENTÓW BAR-
 WNYCH

Prowadząc badania nad syntezą nowych grup kompen-
 tów barwnych istnieje konieczność oceny spektralnej bar-
 wnika wytworzonego na drodze utleniającego sprzęgania .
 Opracowanie metody pozaemulsyjnego sprzęgania stanowić
 będzie bezwzględną ocenę kwalifikującą komponent do dal-
 szych prac związanych z badaniami emulsyjnymi.

Pozaemulsyjne sprzęganie komponentu polega na reak-
 cji:

1. Utleniania silnym utleniaczem np. $S_2O_8^{2-}$, $Fe/CN/6^3$,
 wywoływacza/najczęściej N,N'-dwytylo-p-fenylenodw -
 aminy - TSS/.
2. Sprzęgania utlenionej formy TSS z komponentem w trwa-
 ły barwnik w środowisku alkalicznym.

Konkurencyjnymi i przeszkadzającymi reakcjami w tym procesie są:

- deaminacja utlenionej formy TSS,
- sprzęganie się utlenionych form TSS w trwałe barwniki azowe.

O ile proces tworzenia się barwnika jest ogólnie znany, o tyle mechanizmy poszczególnych etapów reakcji wymagają szczegółowego przebadania.

W pierwszym etapie badano dwa komponenty purpurowe o symbolach N-130 i Z-1 69. Przeanalizowano wpływ oczyszczania poszczególnych próbek komponentów na wydajność wytworzonego barwnika oraz na jego parametry spektralne. Przebadano wpływ stężenia komponentów i wywoływacza na własności barwnika oraz przeprowadzono wstępną korelację widm barwnika otrzymanego na drodze pozaemulsyjnego sprzęgania z widmami barwnika uzyskanego poprzez ekstrakcję z materiału fotograficznego.

Mirosław Bądryński
Bohdan Bohdanowicz
Ewa Ignasiak

OPRACOWANIE SYNTEZY KWASU 1-HYDROKSY-2-NAFTOESOWEGO

Kwas 1-hydroksy-2-naftoesowy jest półproduktem do wytwarzania niebieskich komponentów materiałów światło - czułych do fotografii barwnej.

Podjęto prace mające na celu opracowanie technologii produkcji tego kwasu. W poszczególnych etapach wykonano kolejno: pełne rozeznanie literaturowo - patentowe; laboratoryjne badania rozpoznawcze różnych koncepcji technologicznych, w oparciu o które wybrano jako najkorzystniejszą metodę syntezy i opracowano program jej optymalizacji. W próbach laboratoryjnych najlepsze wydajności produktu uzyskano w wyniku karboksylacji gazowym CO₂ naftolanu sodowego w dioksanie /93 %/ i w pirydynie /65 %/. Karboksylacja prowadzona w innych rozpuszczalnikach lub "na sucho" nie pozwala uzyskać wydajności

powyżej 50 %, a wymaga ponadto stosowania zwiększonych ciśnień i znacznych temperatur.

W programie optymalizacyjnym syntezy w dioksanie uwzględniono kilkakrotne użycie filtratu poreakcyjnego oraz badania nad wyborem optymalnej metody odwadniania roztworu naftolanu sodowego i dioksanu poprzez destylację lub rozdział faz.

Dalsze prace przewidują opracowanie technologii i projektu procesowego w skali półtechnicznej. Badania są prowadzone przy współpracy Bydgoskich Zakładów Fotochemicznych FOTON.

Mirosław Bądryński
Konrad Błanowicz
Wojciech Korpala

BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM BENZENOSULFOCHLORKU BEZ -
SCIEKOWĄ METODĄ CIĄGLĄ

Prowadzone przy udziale wszystkich pracowników Zakładu Aparatury Przemysłu Chemicznego badania skoncentrowano na wyeliminowaniu wody w procesie wydzielania benzenosulfochlorku po chlorosulfonacji, która powoduje obniżenie wydajności produktu, straty surowców i rozkładając nadmiar kwasu chlorosulfonowego tworzy trudne do zagospodarowania kwaśne ścieki.

Opracowano metodę ekstrakcyjnego wydzielania benzenosulfochlorku z jednoczesnym uzyskaniem dodatkowego produktu. Jako rozpuszczalnik zastosowano benzen, który jest jednocześnie jednym z surowców w procesie syntezy. Benzen w procesie ekstrakcji przereagowuje z nadmiarem kwasu chlorosulfonowego do kwasu benzenosulfonowego. Przeprowadzone badania wykazały, że najbardziej uzasadnioną jest ciągła ekstrakcja w kolumnie ekstrakcyjnej z wiru -

jącymi dyskami. Kolumnę taką przebadano i opracowano dla niej założenie konstrukcyjne. Opracowana technologia pozwala na:

- eliminacje strat produktu wynikających z jego hydrolyzy z wodą
- lepsze wykorzystanie surowców używanych w syntezie w nadmiarze
- uniknięcie ścieków produkcyjnych.

Wyniki przeprowadzonych prac wskazują również na możliwości bezwodnego wyodrębniania produktu przy użyciu chłopotochodnych jako rozpuszczalników w procesie ekstrakcji.

Mirosław Bądryński
Edward Sobczak
Stanisław Chojnacki
Ryszard Bardyga

BADANIE PROCESU SULFONOWANIA BENZENU ZA POMOCĄ GAZOWEGO SO_3

W Zakładzie Aparatury Przemysłu Chemicznego ATR przeprowadzono badania procesu sulfonowania benzenu za pomocą gazowego SO_3 . Określono wpływ temperatury procesu, stosunku molowego reagentów oraz rodzaju i ilości użytego inhibitora powstawania dwufenylosulfonu na wydajność kwasu benzenosulfonowego i przeprowadzono matematyczną optymalizację. Dotychczas stosowane inhibitory powstawania dwufenylosulfonu okazały się mało skuteczne, uciążliwe w stosowaniu i są tracone w procesie, w związku z czym bardzo atrakcyjny proces sulfonowania benzenu gazowym SO_3 nie znalazł dotąd zastosowania przemysłowego. Najskuteczniejszym oraz całkowicie "odzyskiwanym" w dalszym przerobie kwasu benzenosulfonowego na fenol okazał się benzenosulfonian sodowy, którego zastosowanie stało się przedmiotem patentu ATR. Proces

został kompleksowo zbadany i zoptymalizowany jako metoda ciągła, która potwierdziła się w pełni w skali produkcji pilotowej.

Konrad Błanowicz
Wojciech Korpala
Edward Sobczak

BADANIA NAD OPRACOWANIEM BEZŚCIEKOWEJ TECHNOLOGII
OTRZYMYWANIA CHLORU KWASU N-ACETYLOSULFANILOWEGO

Przeprowadzono badania w kierunku zmiany technologii otrzymywania chlorku kwasu N-acetylosulfanilowego z maksymalnym uniknięciem ścieków.

Sprawdzono szereg koncepcji wynikających z teoretycznych rozważań w oparciu o przeprowadzone rozeznanie literaturowo-patentowe. Badano możliwości zmiany technologii na etapie syntezy przez wprowadzenie takich środków chlorosulfonujących i chlorujących jak chlorek tiosiarkowy ; czy chlorek siarkowodorowy w miejsce stosowanego obecnie kwasu chlorosulfonowego.

Sprawdzono również możliwości ekstrakcyjnego usuwania chlorku kwasu N-acetylosulfanilowego z mieszaniny kwasu chlorosulfonowego, kwasu siarkowego i kwasu sulfanilo-

wego stosując jako rozpuszczalniki organiczne pochodne chlorowe /chloroform, trójchloroetylen, czterochlorek węgla, chlorek metylenu itp./.

Przebadano również możliwości usuwania nadmiaru kwasu chlorosulfonowego na drodze destylacji.

Próby zmiany technologii na etapie syntezy nie dały wyników na tyle pozytywnych, aby gwarantowały zachowanie obecnie uzyskiwanej wydajności i jakości produktu. W dalszych badaniach skoncentrowano się na wydzielaniu produktu z masy po chlorosulfonacji, co doprowadziło do opracowania technologii eliminującej niemal całkowicie kwaśne ścieki z jednoczesnym pozyskaniem wartościowego produktu ubocznego. Nowa technologia oparta jest na reakcji nadmiaru kwasu chlorosulfonowego z benzenem do kwasu benzenosulfonowego z możliwością jego dalszego przerobu na fenol.

Kwas siarkowy również odprowadzany jest w postaci kwasu benzenosulfonowego po reakcji z benzenem.

Przeprowadzone badania pozwoliły na dokładne określenie parametrów poszczególnych procesów jednostkowych i optymalnego stosunku reagentów. W badaniach uzyskano szereg danych fizykochemicznych /rozpuszczalności produktu i surowców w rozpuszczalnikach organicznych, rozpuszczalności produktu głównego i produktów ubocznych w mieszaninach, kinetykę rozkładu produktu w czasie suszenia itp / niezbędnych do opracowania projektu procesowego.

Alfons Borchardt
Zbigniew Kulicki
Henryk Janota

SYNTEZA NOWYCH POCHODNYCH SULFONOWYCH DDT I DDE

W poszukiwaniu nowych monomerów do syntezy tworzy termoodpornych podjęto badania nad metodami sulfonowania DDT /1,1,1-trójchloro-2,2-bis-/4-chlorofenylo/-etanu/ i DDE /1,1-dwuchloro-2,2-bis-/4-chlorofenylo/-etylenu oraz sposobami identyfikacji otrzymanych związków.

DDT i DDE poddawano sulfonowaniu 25 % oleum w temperaturze 308 - 323 K. Otrzymane dwusulfokwasy przeprowadzono w sole dwusodowe, dwusulfochlorki, dwusulfoamidy i dwusulfoanilidy. Chlorosulfonowanie DDT i DDE prowadzono w temperaturze pokojowej kwasem chlorosulfonowym.

Reakcje chlorosulfonowania i sulfonowania przebiegały z dobrymi wydajnościami /80 - 90%/. Budowę otrzymanych związków ustalono za pomocą analizy elementarnej i widm IR, UV i NMR.

Kazimierz Kozłowski
Andrzej Gorączko
Gabriela Nawrotek

OTRZYMYWANIE KARBAMINIANU CYKLOHEKSYLU PRZEZ KONDEN-
SACJĘ MOCZNIKA I CYKLOHEKSANOLU

Opracowano sposób otrzymywania i wydzielania kar-
baminianu cykloheksylowego na drodze kondensacji mocz-
nika i cykloheksanolu w obecności tlenku miedzi jako
katalizatora. Zbadano wpływ ilości katalizatora, ilości
alkoholu i czasu trwania reakcji na wydajność syntezy .
Maksymalna uzyskana wydajność wynosi 75 %. Przeprowadzo-
no próby analogicznej syntezy karbaminianu benzylu /wy-
dajność 53% /. Otrzymane produkty zidentyfikowano na
podstawie widma adsorpcyjnego w zakresie podczerwieni i
określenia zawartości azotu. Wyizolowane substancje nie
zawierają stosowanych w syntezie jonów metali /miedź ,
cynk/.

Kazimierz Kozłowski

Jerzy Gaca

Helena Dzierzkiewicz

.BADANIA NAD NUKLEOFILOWYM PODSTAWIENIEM CHLORU W
POCHODNYCH 4,4'-DWUCHLORODWUFENYLOSULFONU

Prowadząc badania nad syntezą dwubezwodnika kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,3',4,4' nowego monomeru do otrzymywania tworzyw termoodpornych zapropozowano i przebadano schemat obejmujący:

1. Reakcję chlorobenzenu ze stężonym kwasem siarkowym.
2. Reakcję wydzielonego 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonu o oleum w obecności SO_3 i NaCl w celu otrzymania kwasu 4,4'-dwuchlorodwufenylosulfonyłodwusulfonowego-3,3'/I/
3. Wydzielenie kwasu I.
4. Przeprowadzenie kwasu I w sól sodową /II/,
5. Reakcję nukleofilowego podstawiania chloru grupą SO_3Na w II.

6. Wydzielenie soli czterosodowej kwasu dwufenylosulfonyloczterosulfonowego-3,3',4,4'.
7. Przeprowadzenie kwasu w odpowiedni dwubezwodnik.

Produkty reakcji identyfikowano przy pomocy IR, UV i NMR. Zaobserwowano, że wszystkie otrzymane pochodne podstawione w położeniu 3,3' i 4,4' jednocześnie charakteryzują się maksimum absorpcji lub przegięciem na krzywej UV w zakresie 260 - 270 nm. Opracowanie syntezy nowego dwubezwodnika wymagało przeprowadzenia badań nad nukleofilowym podstawieniem chloru grupą SO_3Na . Reakcję prowadzono przy pomocy Na_2SO_3 w obecności soli miedzi jako katalizatora. Przeprowadzono badania kinetyczne szybkości tej reakcji. Metodą pomiaru szybkości początkowych stwierdzono, że badana reakcja jest pierwszego rzędu względem siarczynu sodowego i pierwszego rzędu względem katalizatora. Stwierdzono, że szybkość reakcji można opisać równaniem:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{Na}_2\text{SO}_3] \quad (1)$$

co świadczy o tym, że badana reakcja jest pseudodrugorzędowa.

Ryszard Bardyga

BADANIA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ŻYWIC FURANOWYCH
JAKO MATERIAŁÓW WYKŁADZINOWYCH DO LAMINATÓW POLI -
ESTROWYCH

Przeprowadzono badania dwuwarstwowego laminatu poliestrowo-furanowego wzmocnionego włóknem szklanym. W założeniu, warstwą przenoszącą naprężenia miały być przede wszystkim warstwa poliestrowa, natomiast warstwa furanowa zapewnić miała zwiększoną odporność chemiczną, zwłaszcza na środowiska zasadowe. Laminat poliestrowy produkcji Zakładów Urządzeń Chemicznych w Toruniu grubości około 4 mm laminowano ręcznie jednostronnie lub dwustronnie warstwą składającą się z żywicy furanowej wzmocnionej matą szklaną o grubości do 2 mm. Badania uzyskanego tworzywa szły w kierunku oceny jego chemo - odporności i wytrzymałości mechanicznej w zakresie temperatur 293 - 373°K. Stwierdzono całkowitą odporność laminatu na działanie wodorotlenku sodowego o stężeniach powyżej 10 % w całym zakresie temperatur oraz dobrą odporność dla stężeń 5 - 10 %. Wytrzymałość mechaniczną

oceniono w próbie na rozerwanie. Uzyskano zaskakujące wyniki, gdyż wytrzymałość wynosząca dla badanego laminatu poliestrowego $60,6 \text{ MN/m}^2 / 618 \text{ kG/cm}^2 /$ wzrosła przy pokryciu dwustronnym warstwą furanową o grubości $1,85 \text{ mm}$ do $770 \text{ MN/m}^2 / 785 \text{ kG/cm}^2 /$. Uzyskany laminat wydaje się więc cennym tworzywem, który po przeprowadzeniu dalszych badań może znaleźć zastosowanie w budowie aparatury chemicznej. /Praca nie publikowana/.

Bernard Torzewski

WPLYW NIEKTÓRYCH PARAMETRÓW ROZTWARZANIA ALKALICZ -
NEGO NA USUWANIE SUBSTANCJI EKSTRAKCYJNYCH Z KARPI-
NY SOSNOWEJ SWIEŻEJ

Poza celulozą, ligniną i hemicelulozami drewno zawiera również wiele składników, tak zwanych substancji ekstrakcyjnych, które wpływają na właściwości drewna, przebieg jego chemicznego przerobu, a niekiedy same stanowią obiekt zainteresowania technologicznego.

Przy produkcji masy celulozowej siarczanowej moż -
na odzyskać część substancji ekstrakcyjnych drewna, a
mianowicie kwasu tłuszczowe i kwasy żywiczne w postaci
surowego oleju talowego.

Wydaje się, że pewne rezerwy w zakresie intensyfi-
kacji uzysków oleju talowego tkwią w sposobie prowadze-
nia procesu roztwarzania drewna. W literaturze nie spo-
tyka się na ten temat żadnych konkretnych danych.

Wychodząc z przedstawionych wyżej przesłanek podję-
to badania wpływu temperatury maksymalnej i czasu goto-
wania, składu chemicznego cieczy warzelnej oraz stęże-

nia roztworu wodorotlenku sodowego na usuwanie substancji ekstrakcyjnych z karpiny sosnowej świeżej w procesie alkalicznego roztwarzania.

Stwierdzono, że podczas dwugodzinnego wstępnego podgrzewania, niezależnie od składu chemicznego cieczy warzelnej, zostaje usuniętych z karpiny sosnowej około 98 % substancji ekstrakcyjnych. Najintensywniejsze rozpuszczanie tych substancji zachodzi w pierwszej godzinie wstępnego podgrzewania pod wpływem roztworów wodorotlenku sodowego o stężeniach w przedziale $37,5 - 50 \text{ g/dm}^3$. W tych warunkach przechodzi do roztworu około 96 % substancji ekstrakcyjnych drewna.

Wyniki badań wskazują, że zawartość substancji ekstrakcyjnych w masie siarczanowej zależy od warunków roztwarzania, tj. od temperatury maksymalnej gotowania, składu chemicznego cieczy warzelnej oraz od ilości dozowanych alkaliów czynnych.

Uzyskane wyniki upoważniają do zaproponowania usuwania substancji ekstrakcyjnych z ośrodka roztwarzania we wczesnym stadium gotowania, tj. w momencie, kiedy do roztworu warzelnego przeszło ponad 95 % tych substancji.





Cena zł 30,-

