

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny  
w Szczecinie

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Polskie Towarzystwo Chemiczne

# I Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików

Praca zbiorowa  
pod redakcją Dariusza Moszyńskiego i Łukasza Struka



Szczecin 2016

## **KOMITET ORGANIZACYJNY**

Przewodnicząca:

dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń, prof. ZUT

Członkowie:

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT

dr hab. inż. Anna Błońska-Tabero

dr hab. inż. Dariusz Moszyński

dr inż. Elwira Wróblewska

dr inż. Łukasz Struk

Wydano za zgodą rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego  
w Szczecinie

Wydanie poprawione

ISBN 978-83-7663-211-7

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego  
w Szczecinie, al. Piastów 48, 70-311 Szczecin, tel. 91 449 47 60,  
e-mail: [wydawnictwo@zut.edu.pl](mailto:wydawnictwo@zut.edu.pl)

## Spis treści

REFERATY .....	7
P. ADAMSKI, D. MOSZYŃSKI .....	9
Badanie rozszerzalności cieplnej substancji nanokrystalicznych przy użyciu metod rentgenografii strukturalnej	
A. BORZYSZKOWSKA, J. G. SOŚNICKI .....	13
Synteza arylowo-benzylowych pochodnych 2-pirydonów jako związków o potencjalnej aktywności biologicznej	
A. FRĄCKOWIAK, P. TABERO .....	17
Synteza i właściwości fazy $\text{Li}_4\text{WO}_5$	
M. GANO, E. JANUS .....	19
Chiralne rozpuszczalniki w reakcji Dielsa-Adlera $\alpha,\beta$ - nienasyconych ketonów i cyklopentadienu	
T. J. IDZIK, J. G. SOŚNICKI .....	23
Synteza policyklicznych związków alkaloidopodobnych z wykorzystaniem benzylowych $\delta$ -laktamów	
R. UKIELSKI, J. ROKICKA, T. JAWULSKA .....	27
Właściwości termiczne i struktura fizyczna multiblokowych elastomerów termoplastycznych	
E. MAKUCH, A. WRÓBLEWSKA, Ł. KUCHARSKI, A. KLIMOWICZ, .....	31
Pomiar zdolności antyoksydacyjnej olejku goździkowego metodą redukcji rodnika DPPH, Folina-Ciocalteu'a oraz FRAP	
P. ROKOSZ, H. KWIECIEŃ .....	34
Fitosterole w liściach glicynii chińskiej ( <i>Wisteria Sinensis</i> )	
P. MIĄDLICKI, A. WRÓBLEWSKA .....	37
Otrzymywanie kamfenu w procesie izomeryzacji alfa-pinenu - porównanie aktywności katalizatorów Ti-SBA-15 oraz SBA-15	
P. SOBOLEWSKI, S. OLEJNIK .....	40
Modyfikacja chitozanu katecholami	
P. OSSOWICZ .....	44
Amoniowe ciecze jonowe na bazie surowców naturalnych – przegląd właściwości fizykochemicznych	

M. PIĄTKOWSKA .....	48
Synteza i charakteryzacja nowych materiałów - molibdenianów(VI), wolframianów(VI) oraz molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) ołowiu(II) i prazeodymu(III)	
M. REJEK, A. ANTONIEWICZ, J. GRZECHULSKA-DAMSZEL, A. W. MORAWSKI .....	52
Zastosowanie procesu fotokatalizy do oczyszczania wody z zanieczyszczeń farmaceutycznych	
P. ROKICKA, A. MARKOWSKA-SZCZUPAK, E. KUSIAK- NEJMAN, M. JANUS, A.W. MORAWSKI .....	55
Antybakteryjne właściwości betonów wzbogaconych o modyfikowane fotokatalizatory	
S. TYLUTKA, M. JABŁOŃSKI .....	59
Wpływ naprężeń powierzchniowych na przebieg reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi	
PLAKATY .....	63
M. ADAMSKA, A. JĘDRZEJEWSKA, U. NARKIEWICZ .....	65
Metody otrzymywania grafenu w odniesieniu do jego dalszego zastosowania	
A. K. ANTOSIK, Z. CZECH .....	69
Wpływ montmorylonitu na właściwości użytkowe silikonowych klejów samoprzylepnych	
Ł. CZEKAJŁO, A. WITKOWSKA .....	73
Wpływ potencjału azotującego na szybkość reakcji rozkładu amoniaku z zastosowaniem katalizatora żelazowego na bazie wustytu	
E. DREWNOWSKA, A. WRÓBLEWSKA .....	76
Wpływ temperatury na proces epoksydacji eteru diallilowego nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-SBA-15 w obecności acetonitrylu jako rozpuszczalnika	
A. DZIENISZ, K. ZIĘTARSKA .....	80
Modelowanie odzyskiwania lotnych związków organicznych (LZO) w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego	
A. GAWARECKA, A. WRÓBLEWSKA .....	85
Wpływ temperatury oraz rodzaju utleniacza na proces epoksydacji limonenu przy udziale katalizatora Ti-MWW	

---

I. IRSKA, E. PIESOWICZ, Z. ROŚLANIEC .....	89
Synteza alifatyczno-aromatycznych elastomerów termoplastycznych z udziałem segmentów biodegradowalnych	
I. KOWALCZYK, M. KWIATKOWSKA .....	91
Synteza bio-bazujących kopolimerów z udziałem kwasu 2,5- furanodikarboksylowego	
J. KOWALSKA, Z. CZECH .....	93
Właściwości fotoreaktywnych akrylanowych klejów samoprzylepnych ze zmiennym udziałem fotoinicjatora i kwasu akrylowego	
U. NOWOSIELECKA .....	97
Otrzymywanie nanocząstek magnetytu metodą strącania w temperaturze pokojowej	
A. PACHLA, Z. LENDZION-BIELUŃ .....	100
Otrzymywanie nanostruktur magnetycznych Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> metodą solwotermalną	
MARTA PAWLIKOWSKA .....	104
Synteza i charakteryzacja nowych polikrystalicznych materiałów dotowanych jonami manganu(II) do zastosowań scyntylicyjnych	
E. PAWŁOWSKA, T. TABERO .....	108
Synteza i właściwości roztworów stałych V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
K. MALARCZYK, E. MILCHERT .....	110
Epoksydacja oleju rzepakowego na katalizatorach TS-1 i Ti- MCM-41	
K. SKULMOWSKA, B. WILK, W. ARABCZYK .....	114
Kinetyka oscylacyjna w procesie redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza w temperaturze 400°C	
A. SZYMAŃSKA, A. WRÓBLEWSKA, E. DREWNOWSKA.....	118
Wpływ stężenia rozpuszczalnika na proces epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze Ti-MWW	
R. UKIELSKI, D. KOTOWSKI, R. KAZARINOV .....	122
Multiblokowe kopolimery zdolne do degradacji z poli(tereftalanem trimetyleny) jako blokiem sztywnym	
M. WALASEK, A. WRÓBLEWSKA, P. GŁOWACKA.....	126
The influence of temperature on the epoxidation of allyl- glycidyl ether using t-butyl hydroperoxide over the Ti-MCM- 41	

B. WILK, K. SKULMOWSKA, W. ARABCZYK .....	129
Zastosowanie metody reakcja programowana potencjałem chemicznym (CPPR) do badania układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór w temperaturze 350°C	
J. WRĘCZYCKI, R. ANYSZKA.....	133
Charakterystyka oraz obszary zastosownia kopolimerów siarkowo-organicznych	

## REFERATY





## **BADANIE ROZSZERZALNOŚCI CIEPLNEJ SUBSTANCJI NANOKRYSTALICZNYCH PRZY UŻYCIU METOD RENTGENOGRAFII STRUKTURALNEJ**

**P. ADAMSKI, D. MOSZYŃSKI,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, adres e-mail: adamski\_pawel@zut.edu.pl

**Abstract:** Oznaczono rozszerzalność cieplną nanokrystalitów kobaltu oraz tlenku ceru wchodzących w skład katalizatora syntezy amoniaku. Badania przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego wyposażonego w komorę reakcyjną. Współczynniki rozszerzalności cieplnej wyznaczono na podstawie zmian parametrów sieciowych obu substancji nanokrystalicznych obserwowanych podczas procesu aktywacji katalizatora.

**Wprowadzenie:** Substancje nanokrystaliczne składają się z ziaren o wielkości rzędu kilku nanometrów. Ze względu na większy stosunek objętości granic ziaren do samych ziaren niż w zwykłych materiałach polikrystalicznych, materiały nanokrystaliczne cechują się odmiennymi właściwościami od ich gruboziarnistych odpowiedników. Jednym z parametrów, który ulega zmianie jest współczynnik rozszerzalności cieplnej. Rozszerzalność cieplna jest to zjawisko, w którym na skutek wzrostu temperatury rośnie amplituda drgań atomów wokół ich położeń w sieci krystalicznej, co skutkuje wzrostem średniej odległości pomiędzy atomami w sieci, a w ujęciu makroskopowym rozszerzaniem się całego ciała [1]. Wiadomo, że współczynnik rozszerzalności cieplnej silnie zależy od właściwości mikrostrukturalnych danego materiału [2].

W procesie aktywacji katalizatora metalicznego zachodzi wiele procesów wpływających na jego strukturę, wśród których najważniejsze są przemiany fazowe związane z redukcją prekursora katalizatora oraz spiekaniem się krystalitów faz występujących w katalizatorze. Nanokrystaliczne ciała stałe posiadają duży stosunek powierzchni do objętości, który zmniejsza się wraz ze wzrostem krystalitów. Powiększanie się krystalitów oddziałuje negatywnie na właściwości katalityczne danego katalizatora, powodując zmniejszenie powierzchni aktywnej, czyli powierzchni na której mogą zaadsorbować się substraty, biorące udział w reakcji katalitycznej [3]. Poza konglomeracją (spiekaniem) krystalitów, powiększanie krystalitów następuje na skutek rozszerzalności cieplnej sieci krystalicznej.

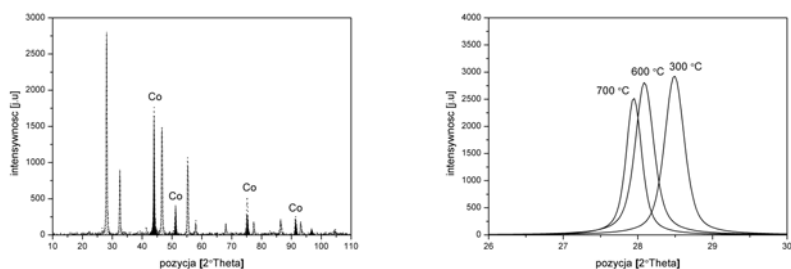
Wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej komórki elementarnej fazy krystalicznej można wyznaczyć poprzez pomiar stałych sieciowych metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w założonym przedziale temperatur. Promieniowanie rentgenowskie padając na materiał krystaliczny ulega m.in. rozpraszaniu koherentnemu, będącemu podstawą analizy rentgenowskiej. Monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie padające na materiał krystaliczny pod określonym kątem, powoduje wzbudzenie drgań elektronów w atomie, które stają się źródłem wtórnych fal o tej samej długości, ulegających interferencyjnemu wzmocnieniu, gdy różnica dróg promieni odbitych od dwóch

równoległych płaszczyzn sieciowych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali promieniowania. Zależność ta opisana jest równaniem Braggów [4]. Na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych można określić skład fazowy i ilościowy badanego materiału, rozmiar krystalitów oraz parametry komórki elementarnej [5]. Pomiar rozszerzalności cieplnej metodą XRD wymaga zastosowania specjalnych komór reakcyjnych dostosowanych do warunków temperaturowych oraz składu atmosfery działającej na analizowaną próbkę. Użycie odpowiednich warunków pozwala na badania *in situ*, reakcji chemicznych zachodzących np. podczas aktywacji katalizatora, oraz jednocześnie uzyskanie praktycznie wszystkich informacji, osiągalnych za pomocą tradycyjnej strukturalnej analizy rentgenowskiej. W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące rozszerzalności cieplnej materiału nanokrystalicznego jakim jest układ kobalt/tlenek ceru.

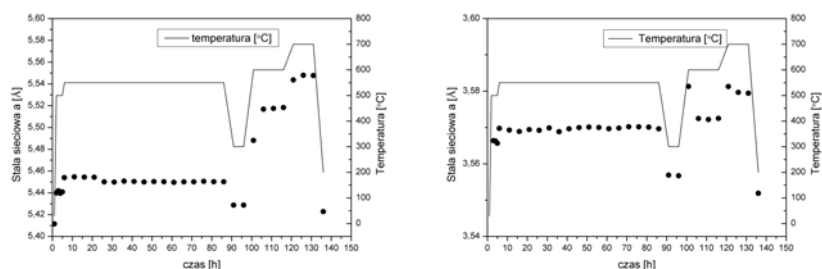
**Część eksperymentalna i wyniki:** Pomiaru prowadzono w układzie składającym się z dyfraktometru Philips X'pert MPD z komorą reakcyjną Anton Paar XRK 900, zamocowaną na kole goniometru, wyposażoną w system regulacji oraz stabilizacji temperatury. Temperaturę mierzono za pomocą termopary z kompensacją, umieszczonej w pobliżu próbki. Wykorzystano także zestaw regulatorów przepływu gazów. Prekursor, będący mieszaniną tlenku kobaltu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz tlenku ceru  $\text{CeO}_2$ , poddano redukcji wodorem w temperaturze  $550^\circ\text{C}$ . Badania dyfrakcyjne prowadzono w wybranych temperaturach z zakresu od  $200^\circ\text{C}$  do  $700^\circ\text{C}$ , pozostawiając materiał w atmosferze wodoru. Dyfraktometr Philips X'pert MPD pracował w geometrii Bragg-Brentano ze źródłem promieniowania w postaci lampy z anodą miedzianą ( $\lambda_{\alpha 1}=0.154056\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\alpha 2}=0.154439\text{ nm}$ ). Sygnał promieniowania odbitego od próbki był mierzony za pomocą detektora półprzewodnikowego RTMS PIXcel<sup>1D</sup>. Na drodze wiązki padającej użyto filtra niklowego o grubości  $0,02\text{ mm}$ , na drodze wiązki odbitej użyto monochromatora grafitowego. Dane dyfrakcyjne zbierano w zakresie od  $10^\circ$  do  $100^\circ$  kąta  $2\theta$ , z krokiem  $0,02^\circ$  i czasem zbierania  $0,8$  sekundy na krok. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z bazą danych ICDD PDF 4+.

Po wstępnej redukcji prekursora katalizatora, w analizowanej próbce zidentyfikowano dwie fazy. Pierwsza z nich to kobalt metaliczny (numer karty ICDD 04-014-0167), a druga to tlenek ceru  $\text{CeO}_2$  (numer karty ICDD 04-015-0471). Do obliczenia stałych sieciowych wykorzystano algorytmy będące częścią szerokokątowego modelowania profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda. Na podstawie danych pobranych z bazy danych ICDD PDF 4+, modelowano profile dyfrakcyjne obu faz korzystając z funkcji typu Pseudo Voigt.

Na rysunku 1 po lewej stronie przedstawiono przykładowy dyfraktogram, otrzymany w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . Linia przerywaną oznaczono dane doświadczalne, natomiast linią ciągłą dopasowanie otrzymane metodą Rietvelda. Linie dyfrakcyjne wypełnione kolorem czarnym oznaczają kobalt metaliczny, natomiast wypełnione kreskowaniem tlenek ceru  $\text{CeO}_2$ . Po prawej stronie rysunku 1 przedstawiono przesunięcie refleksu dyfrakcyjnego fazy  $\text{CeO}_2$  postępujące w stronę mniejszych kątów  $2\theta$  wraz ze wzrostem temperatury. Przesunięcie to odpowiada wzrostowi odległości międzypłaszczyznowych.



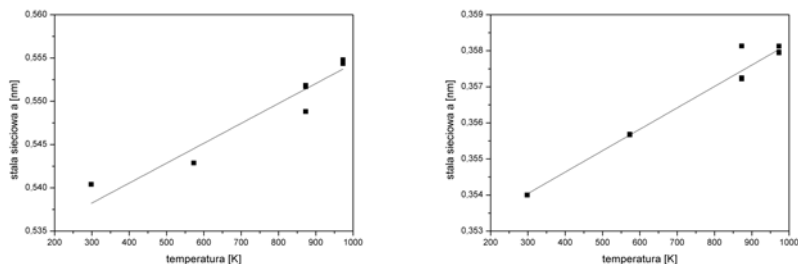
**Rys. 1.** Przykładowy dyfraktogram rentgenowski katalizatora kobaltowo-cerowego otrzymany w temperaturze 600°C (lewy panel) oraz przesunięcie refleksu [111] fazy CeO<sub>2</sub> (prawy panel)



**Rys. 2.** Zmiany stałych sieciowych tlenku ceru (lewy panel) oraz kobaltu (prawy panel) obserwowane w różnych temperaturach

Wartości stałych sieciowych obliczone na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych *in situ* zebrano na rysunku 2.

Na rysunku 3 wykreślono wykres zależności stałej sieciowej od temperatury, po lewej stronie dla tlenku ceru CeO<sub>2</sub> a po prawej stronie dla kobaltu. Wiedząc, że komórki elementarne kobaltu i tlenku ceru są regularne, zastosowano poniższą uproszczoną metodykę wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej. Współczynnik rozszerzalności cieplnej obliczono wykorzystując wzór  $\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$ , gdzie  $\Delta L$  to różnica pomiędzy wartością stałej sieciowej w danej temperaturze a stałą sieciowej w 25°C,  $\alpha$  to współczynnik rozszerzalności cieplnej,  $L_0$  to wartość stałej sieciowej w 25°C,  $\Delta T$  to różnica temperatury w której zmierzono stałą sieciową a temperaturą zebrania stałej sieciowej  $L_0$ . Wartości  $L_0$  dla tlenku ceru oraz dla kobaltu odczytano z bazy danych ICDD. Współczynnik nachylenia prostej otrzymanej przez wykreślenie wykresu zależności  $L_0$  od  $L_0 \Delta T$  równa się współczynnikowi rozszerzalności cieplnej. Wyznaczone powyższą metodyką współczynniki rozszerzalności cieplnej wynoszą: dla nanokrystalicznego tlenku ceru CeO<sub>2</sub> -  $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , dla nanokrystalicznego kobaltu -  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Wartości dotyczące tych faz krystalicznych podawane w literaturze wynoszą: dla kobaltu polikrystalicznego -  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6], a dla CeO<sub>2</sub> -  $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [7].



Rys. 3. Zależności stałej sieciowej od temperatury, po lewej stronie dla tlenku ceru CeO<sub>2</sub> a po prawej stronie dla kobaltu

**Wnioski:** Badania metodami rentgenografii strukturalnej pozwalają na analizę właściwości termicznych substancji nanokrystalicznych. Otrzymane wartości współczynników rozszerzalności cieplnej mieszczą się w przewidywanym zakresie, lecz są wyższe od wartości podawanych dla tych samych substancji w formie grubokrystalicznej.

**Podziękowania:** Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr PBS2/A1/13/2014 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

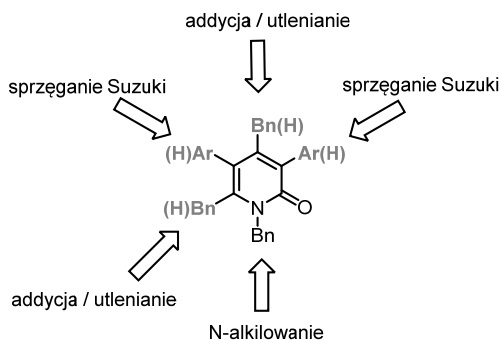
### Literatura

1. K. Kurzydłowski, Nanomateriały inżynierskie, PWN, Warszawa 2010.
2. H. Ji, J. Mater. Sci. Technol., 2011, 27(9), 797-801.
3. B. Grzybowska-Świerkosz, Elementy katalizy heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993.
4. A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2010.
5. Z. Bojarski, Rentgenowska analiza strukturalna, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995.
6. S. Stecura, Thermal expansion and phase inversion of rare-earth oxides, Washington 1961.
7. F. Cverna, Thermal properties of metals, ASM International Materials Properties Database Committee 2002.

## SYNTEZA ARYLOWO-BENZYLOWYCH POCHODNYCH 2-PIRYDONÓW JAKO ZWIĄZKÓW O POTENCJALNEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

A. BORZYSZKOWSKA, J. G. SOŚNICKI, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zakład Chemii Organicznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

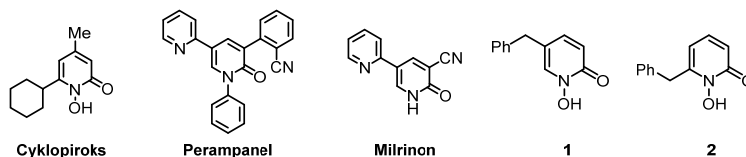
**Abstract:** Strukturalny motyw pirydyn-2-onu (2-pirydonu) lub dihydropirydyn-2-onu bardzo często występuje w produktach naturalnych i farmaceutycznych. Pochodne pirydyn-2-onu są również często stosowanymi prekursorami w syntezie substancji wykazujących aktywność biologiczną. Ze względu na to, że rodzaj i stopień aktywności biologicznej pochodnych pirydyn-2-onu w dużej mierze zależy od obecności podstawników arylowych i benzylowych w pierścieniu, podjęto próby arylowania i benzylowania tego układu. W niniejszym komunikacie przedstawiono wyniki arylowania 2-pirydonu w pozycji C3 i C5 w reakcji Suzuki oraz wprowadzenia grupy benzylovej w pozycję C4 i C6 pierścienia 2-pirydonu w wyniku addycji nukleofilowej połączonej z utlenianiem (rys. 1).



Rys. 1. Metody wprowadzania pierścieni arylowych (benzylowych) do 2-pirydonu

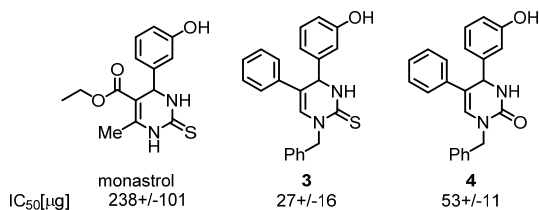
**Wprowadzenie:** Układ 2-pirydonu bardzo często występuje w produktach wykazujących aktywność biologiczną. Do takich syntetycznych związków należą między innymi *ciclopirox* (o działaniu przeciwzapalnym, przeciwgrzybiczym i przeciwbakteryjnym), *perampanel* (stosowany w leczeniu padaczki) oraz *milrinon* (lek pobudzający czynność serca) [1] (Rys. 2). Pochodne 2-pirydonów posiadające ugrupowanie benzylove w pozycji C5 oraz C6 (Rys. 1 związki 1 i 2) powodują hamowanie mutacji dehydrogenazy izocytrynianowej, powiązanej z niektórymi nowotworami takimi jak glejak [2]. Układ 2-pirydonu obecny jest również w wielu cząsteczkach, wyizolowanych z naturalnych surowców, posiadających różnorodne działanie biologiczne na przykład: przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze [3], mieszanina izomerów wyizolowanych z chińskich roślin leczniczych *Dichroa Febrifuga* jest potencjalnym środkiem przeciwmalarycznym [4]. Takie pochodne

azaheterocykliczne występują w strukturze alkaloidów między innymi w *cymetydynie* i *lyconadynie* [5].



Rys. 2. Aktywne biologicznie pochodne 2-pirydonu

We wszystkich ww. związkach grupa/grupy aryłowe lub benzyłowe wpływają na aktywność biologiczną. Przykładem wpływu większej liczby pierścieni aromatycznych na aktywność przeciwrakową są otrzymane w Zakładzie Chemii Organicznej ZUT pochodne pirymidonów, które mogą być uważane za bioizostery 2-pirydonów [6]. Wykazano, że wprowadzanie kolejnych grup aryłowych do pirymidonów (związki **3** i **4**, rys. 3) wzmacnia aktywność przeciwnowotworową wobec komórek raka piersi MCF7 w stosunku do monastrolu (rys. 3), związku, w przypadku którego po raz pierwszy stwierdzono aktywność przeciwrakową. Ponadto w literaturze opisanych jest wiele diarylowych molekuł, o wysokim działaniu farmakoforowym na przykład Ficuseptine [7], histaprodifen, podophyllotoxin [8].



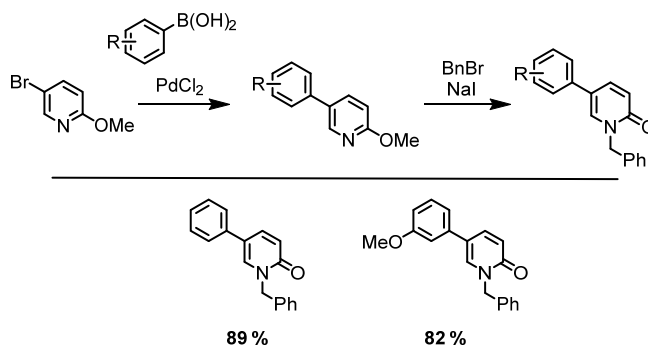
Rys. 3. Aktywne biologicznie pochodne 2-pirymidonu

Ostatnio, pierścienie aromatyczne zyskały też duże znaczenie w produkcji proleków, czyli początkowo nieaktywnej formy leku, która po przemianach metabolicznych przekształca się w formę farmakologicznie czynną. Charakter pierścienia benzenowego odgrywa kluczową rolę w działaniu leków ze względu na jego strukturę przestrzenną i specyficzną reaktywność [9]. Zdolność cząsteczki arenu do wiązania z receptorami komórki za pomocą oddziaływań van der Waalsa, powoduje, że może służyć ona jako modulator poprzez zwiększanie lub zmniejszanie odpowiedzi na przyłączaną cząsteczkę [9].

Metody otrzymywania pochodnych 2-pirydonów można podzielić na dwie grupy: 1) zamykanie acyklicznych układów takich jak enamidy; 2) synteza układu 2-pirydonu z heterocyklicznych prekursorów, takich jak pirydyna, 2-piranon [3]. W syntezie aryłowych 2-pirydonów przeważają metody budowania pierścienia ze związków acyklicznych, natomiast w wyposażaniu pierścienia w grupy aryłowe stosowana jest reakcja sprzęgania Suzuki. Reakcji benzyłowania oraz reakcji benzyłowania połączonego z utlenianiem jak dotąd nie opisano.

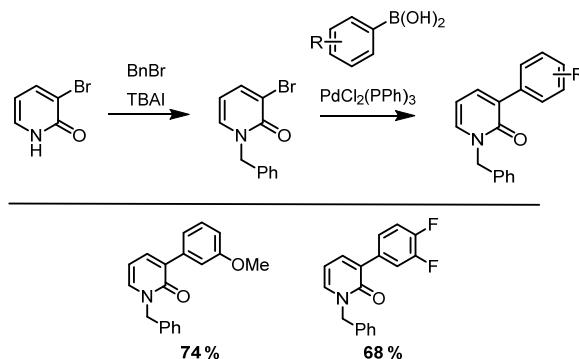
**Część eksperymentalna i wyniki:** W pierwszej części badań dotyczących syntezy arylowych pochodnych 2-pirydonu stosowano 5-bromo-2-metoksyperydynę jako cykliczny prekursor 2-pirydonu (schemat 1, metoda A) lub 3-bromopirydyn-2-on (schemat 2, metoda B) oraz reakcje Suzuki, czyli katalizowane palladem reakcje sprzęgania krzyżowego pomiędzy związkiem organoborowym a bromopochodną. Zaletami tej metody są łagodne warunki oraz wysoka selektywność. Tą metodą otrzymano C5- oraz C3- arylopodstawione produkty z bardzo dobrymi wydajnościami (schemat 1 i 2).

Metoda A:



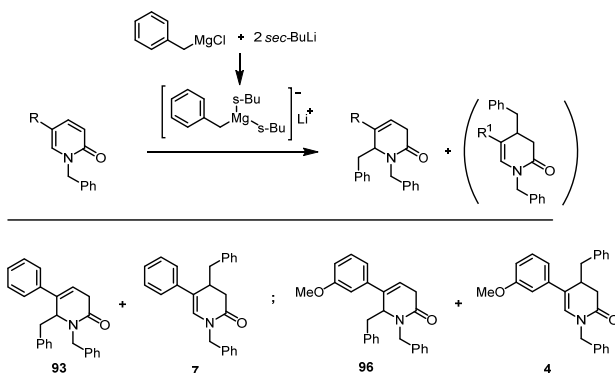
Schemat 1. Produkty otrzymane w reakcji sprzęgania metodą A

Metoda B:

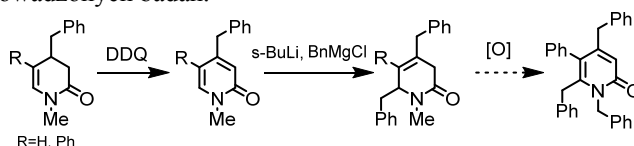


Schemat 2. Produkty otrzymane w reakcji sprzęgania Suzuki metodą B

Wprowadzenie grupy benzylovej w pozycje C6 2-pirydonu przeprowadzono w wyniku addycji nukleofilowej kompleksu magnezowego Bns-Bu<sub>2</sub>MgLi, wygenerowanego *in situ* z benzylovego związku Grignarda oraz ze związku litoorganicznego - *sec*-BuLi. W wyniku reakcji otrzymano głównie produkt addycji C6 z domieszką produktu C4 (w stosunku około 9:1, schemat 3).

Schemat 3. Addycja  $\text{Bn}(\text{s-Bu})_2\text{MgLi}$  do 2-pirydonów

W ostatniej części podjęto próby syntezy 4,6-dibenzylpirydon-2-ów w sekwencji dwóch reakcji: 1) utleniania produktu *C4*-benzylowania; 2) addycji  $\text{Bns-Bu}_2\text{MgLi}$  (schemat 4). Jako utleniacza użyto 2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinonu (DDQ). Próby te zakończyły się powodzeniem, gdyż umożliwiły Wprowadzenie: dodatkowej grupy benzylowej do pierścienia. Pozytywny wynik pokazanej sekwencji reakcji pozwala sądzić, że będzie możliwe otrzymanie 5-arylo-4,6-dibenzylpirydyn-2-onu w wyniku kolejnego utleniania. Ten etap jest przedmiotem aktualnie prowadzonych badań.



Schemat 4. Reakcja addycji połączona z utlenianiem

**Wnioski:** Zastosowanie reakcji Suzuki umożliwia otrzymanie *C3*- lub *C5*-arylowych pochodnych pirydyn-2-onu z wysokimi wydajnościami. Użycie kompleksu magnezowego  $\text{Bn}(\text{s-Bu})_2\text{MgLi}$  w reakcji z 5-arylowymi 2-pirydonami pozwala na Wprowadzenie: grupy benzylowej zarówno w pozycje *C4* jak i *C6*. Utlenianie *C4*-benzylowych produktów addycji za pomocą DDQ umożliwia przeprowadzenie kolejnej reakcji benzylowania i otrzymanie odpowiednich *C4/C6*-dibenzylowych pochodnych pirydyn-2-onów.

## Literatura

1. A. Nakatani, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, 79 (2014) 1377-1385.
2. Z. Liu, Y. Yao, M. Kosigo, B. Zheng, L. Deng, J. J. Qiu, S. Dong, H. Lv, J. M. Gallo, X. Li, Y. Song, *J. Med. Chem.*, 57 (2014) 8307-8318.
3. W. S. Hamama; M. Waly; I. El-Hawary; H., H. Zoorob, *Synthetic Commun.*, (2014) 1730-1759.
4. H. Pei-Qiang, L. Liang-Xian, W. Bang-Guo, R. Yuan-Ping, *Org. Lett.*, 5 (2003) 1927-1929.
5. A. Honraedt, T. Gallagher, *New York - Synlett*, 26 (2015) A-C.
6. J. Sośnicki, Ł. Struk, M. Kurzawski, M. Peruzińska, G. Maciejewska, M. Drożdżdzik, *Org. Biomol. Chem.*, 12 (2014) 3427-3440.
7. F. Bracher, J. Daab, *Eur. J. Org. Chem.*, (2002) 2288-2291.
8. H. Kawashima, N. Ogawa, R. Saeki, Y. Kobayashi, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 4918.
9. U. Guzik, K. Hubert-Kocurek, A. Nieć, D. Wojcieszńska, *Wiadomości Chemiczne*, 69 (2015) 255-269.



## SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FAZY $\text{Li}_4\text{WO}_5$

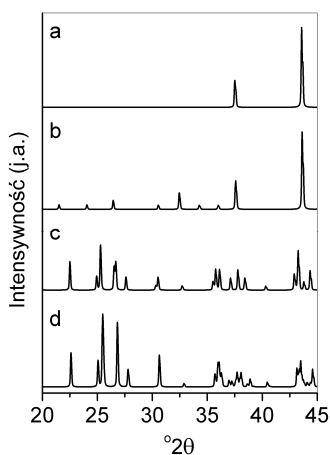
**A. FRĄCKOWIAK, P. TABERO,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin.

**Abstract:** Opracowano optymalne metody syntezy regularnej i tetragonalnej odmiany fazy  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  i scharakteryzowano ich właściwości przy pomocy technik badawczych XRD i UV-Vis-NIR.

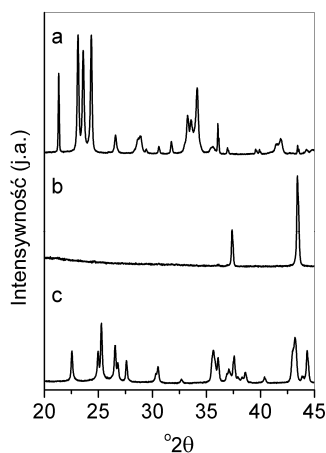
**Wprowadzenie:** Tlenkowe materiały stosowane do produkcji elektrod w akumulatorach litowych powinny się charakteryzować strukturą warstwową lub tunelową, która umożliwi łatwą interkalację i deinterkalację litu oraz występowaniem w sieci krystalicznej jonów, które łatwo redukują się i utleniają wraz z postępem procesów interkalacji i deinterkalacji. Do potencjalnych materiałów elektrodowych należą innymi fazy typu  $\text{Fe}_{8-x}\text{Al}_x\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$ . Wiedza na temat układów dwuskładnikowych  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  i  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  jest bardzo przydatna przy interpretacji wyników badań dotyczących syntezy i trwałości tlenkowych materiałów elektrodowych. Pomimo tego, że układ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$  był przedmiotem licznych badań nadal istnieją kontrowersje dotyczące liczby i składu tworzących się w nim faz, ich warunków syntezy i struktury [1-6]. Do faz, których właściwości nie zostały jeszcze dokładnie poznane należy  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ . Z przeglądu literatury wynika, że w początkowym stadium reakcji syntezy  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  tworzy się odmiana niskotemperaturowa, która w temperaturze  $690^\circ\text{C}$  ulega monotropowej przemianie fazowej do odmiany wysokotemperaturowej. Faza ta topi się w temperaturze  $1350^\circ\text{C}$ , natomiast już w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  rozpoczyna się jej powolny rozkład prowadzący do  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . Autorzy prac są zgodni, że odmiana niskotemperaturowa krystalizuje w układzie regularnym, jednak prezentują różne dyfraktogramy proszkowe charakterystyczne dla tej fazy (Rys.1, krzywe a i b) i podają różne wartości parametru komórki elementarnej:  $4,15\text{Å}$  [1] lub  $8,30\text{Å}$  [2]. Zdaniem autorów pracy [2] wysokotemperaturowa odmiana  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  krystalizuje w układzie rombowym (Rys.1, krzywa c). W literaturze opisano także odmianę trójskośną [3], której monokryształy otrzymano w atmosferze osuszonego tlenu w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  i rozwiązano strukturę (Rys.1, krzywa d). Celem prezentowanej pracy było zweryfikowanie informacji na temat polimorfizmu  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ , opracowanie optymalnych metod syntezy poszczególnych odmian oraz zbadanie ich właściwości.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona została z pomocą dyfraktometru Epyrean II, ( $\text{CuK}\alpha$ , monochromator grafitowy, tryb D1). Widma UV-Vis-NIR/DRS rejestrowano w zakresie długości fal 300-2500nm używając spektrometru Jasco V670 sprzężonego ze sferą całkowującą PIN757. Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie, że prowadząc syntezę fazy  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  z użyciem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{WO}_3$  w zakresie temperatur  $600-650^\circ\text{C}$  otrzymuje się odmianę niskotemperaturową, która w temperaturze  $700^\circ\text{C}$  ulega nieodwracalnej polimorficznej przemianie fazowej do odmiany wysokotemperaturowej. Faza  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  jest trwała do temperatury  $1000^\circ\text{C}$ , powyżej której wolno rozkłada się w cieple stałym z utworzeniem  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . Dyfraktogramy proszkowe obydwu odmian

polimorficznych poddano wskaźnikowaniu. Ustalono że faza niskotemperaturowa krystalizuje w układzie regularnym, a jej parametr komórki elementarnej równy  $a = 4,15\text{\AA}$  jest zgodny z danymi przedstawionymi w pracy [1], natomiast jest dwukrotnie mniejszy niż podali to autorzy pracy [2]. Dyfraktogram proszkowy odmiany wysokotemperaturowej jest podobny do dyfraktogramów proszkowych odmiany rombowej i odmiany trójskośnej (Rys.1 i Rys.2). Jednakże najlepszy wynik wskaźnikowania dyfraktogramu proszkowego zarejestrowanego w ramach tej pracy uzyskano dla tetragonalnej komórki elementarnej o następujących parametrach:  $a = b = 13,85\text{\AA}$  i  $c = 24,58\text{\AA}$ . Zarejestrowano widma UV-Vis-NIR obydwu odmian polimorficznych  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ , mieszaniny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{WO}_3$  o składzie odpowiadającym fazie  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  oraz  $\text{WO}_3$  i  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Analiza zarejestrowanych widm wykazała, wyraźne przesunięcie pasm absorpcji charakterystycznych dla regularnej i tetragonalnej odmiany  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  w stronę krótszych fal w porównaniu do widma  $\text{WO}_3$ .



**Rys.1.** Wzorcowe dyfraktogramy proszkowe odmian  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  zaczerpnięte z bazy danych PDF4+: a – układ regularny, karta 01-074-6445 [1], b – układ regularny, karta 00-021-0531 [2], c – układ rombowy, karta 00-021-0530 [2], d – układ trójskośny, karta 04-010-6772 [3]



**Rys.2.** Dyfraktogramy proszkowe: a – mieszaniny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i  $\text{WO}_3$  o składzie odpowiadającym  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ , oraz produktów otrzymanych po kolejnych etapach jej ogrzewania b –  $650^\circ\text{C}\times 24\text{h}$  (regularna odmiana  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ ), c –  $750^\circ\text{C}\times 24\text{h}$  (tetragonalna odmiana  $\text{Li}_4\text{WO}_5$ )

## Literatura

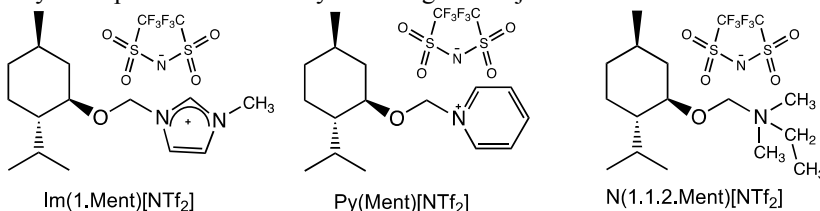
1. G. Blasse, Z. Anorg. Allg. Chem., 44 (1964) 331.
2. J. M. Reau, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Bull. Soc. Chim. Fr., 10 (1967) 3873.
3. R. Hoffmann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 169 (1989) 573.
4. M. Parmentier, J. M. Reau, C. Fouassier, C. Gleitzer, Bull. Soc. Chim. Fr., 5 (1972) 1743.
5. L. Y. Luke, S. Sachdev, A, J. Am. Ceram. Soc., 58 (1974) 267.
6. V. Pralong, G. Venkatesh, S. Malo, V. Caignaert, R. Baies, B. Raveau, Inorg. Chem. 53 (2014) 522.

## CHIRALNE ROZPUSZCZALNIKI W REAKCJI DIELSA-ALDERA $\alpha,\beta$ -NIENASYCONYCH KETONÓW I CYKLOPENTADIENU

M. GANO, E. JANUS, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Przeprowadzono badania reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i nienasyconymi ketonami w środowisku cieczy jonowych, zawierających w kationie chiralny podstawnik, otrzymany z (-)-mentolu. Określono wpływ struktury kationu cieczy jonowej na wydajność i stereoselektywność reakcji wybranych ketonów z cyklopentadienem oraz porównano reaktywność zastosowanych ketonów. Otrzymano także układy katalityczne, złożone z chiralnej cieczy jonowej i kwasu Lewisa – triflanu miedzi(II) lub triflanu itru i zastosowano je w reakcji Dielsa-Aldera.

**Wprowadzenie:** Ciecze jonowe są solami o temperaturze topnienia poniżej 100°C, złożonymi wyłącznie z kationów i anionów, z których jeden lub oba są jonami słabo koordynującymi. Ciecze jonowe zawiązują zainteresowanie głównie swoim unikalnym właściwościami fizykochemicznym, jak na przykład, wysokiej stabilności termicznej i elektrochemicznej, niskiej prężności par, szerokiemu zakresowi lepkości oraz korzystnym właściwościami solwatacyjnym, co czyni je niezmiernie interesującymi w wielu dziedzinach badań i zastosowaniach praktycznych. Znaczny obszar badań nad cieczami jonowymi koncentruje się w obrębie syntezy związków w cieczach jonowych oraz katalizy homo- i heterogenicznej. Szczególnie atrakcyjnym wydaje się możliwość włączenia w strukturę kationu lub anionu chiralnych komponentów i zastosowanie takich chiralnych cieczy jonowych w roli chiralnych rozpuszczalników w syntezie organicznej.



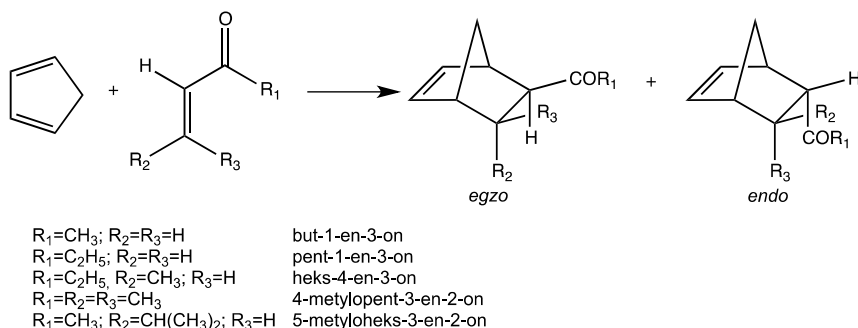
**Rys. 1.** Chiralne rozpuszczalniki: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(mentoksymetylo)]-3-metyloimidazoliowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(mentoksymetylo)]-pirydyniowy i bis(trifluorometylosulfonylo)imidek etylo-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(mentoksymetylo)]-dimetyloamoniowy

W prezentowanych badaniach zastosowano chiralne ciecze jonowe, zawierające w strukturze kationu podstawnik (1*R*,2*S*,5*R*)-mentoksymetylowy, jako rozpuszczalniki w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami. Celem tych badań było wyznaczenie konwersji ketonu oraz stosunku diastereomerycznych produktów w zależności od użytej cieczy jonowej oraz sprawdzenie, czy chiralny rozpuszczalnik indukuje asymetryczność w produkcie reakcji, także w obecności kwasu Lewisa, jako katalizatora.

W badaniach, jako chiralne rozpuszczalniki zastosowano bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidki: 1-[(*1R,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]-3-metyloimidazoliowy, 1-[(*1R,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]pirydyniowy i etylo-[(*1R,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]-dimetyloamoniowy (rys. 1).

**Część eksperymentalna i wyniki:** Chiralne cieczy jonowe otrzymano zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [1-3]. Reakcję Dielsa-Aldera prowadzono w kolbce o pojemności 5 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne. Do kolbki odważano ciecz jonową oraz odpowiedni keton. Następnie wprowadzono cyklopentadien, uzyskany bezpośrednio przed użyciem, w wyniku termicznego krakingu dicyklopentadienu. W przypadku zastosowania kwasu Lewisa ( $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  lub  $\text{Y}(\text{OTf})_3$ ), jako katalizatora, najpierw odważano odpowiednią jego ilość i rozpuszczano w cieczy jonowej. Następnie dodawano keton oraz cyklopentadien. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C. Stosunek molowy cieczy jonowej do ketonu i cyklopentadienu wynosił 1:1:1,5. Katalizator stosowano w ilości od 1% do 10% molowych względem ketonu. W odpowiednich odstępach czasu pobierano próbkę mieszaniny reakcyjnej i rozpuszczano w chlorku metylenu. W przypadku prowadzenia reakcji z udziałem kwasów Lewisa, próbkę mieszaniny reakcyjnej ekstrahowano heksanem. Uzyskane roztwory poddawano analizie metodą chromatografii gazowej. Analizę ilościową oparto na metodzie wzorca wewnętrznego. Konwersję ketonu oraz stosunek stereoisomerów *endo:egzo* produktu wyznaczono stosując kolumnę chromatograficzną Thermo Scientific TG-POLAR (105 m; 0,25 mm; 0,2  $\mu\text{m}$ ). Rozdział stereoisomerów na poszczególne enancjomery uzyskano na chiralnej kolumnie Restek RT-BetaDEXsa (30m; 0,32 mm; 0,25  $\mu\text{m}$ ).

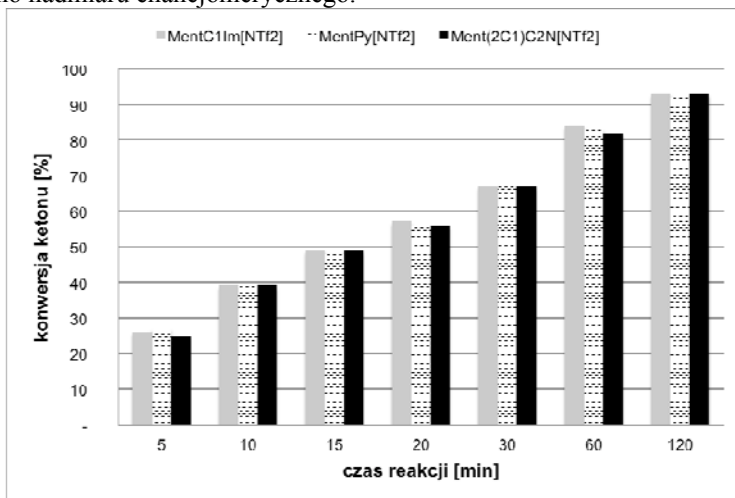
Równanie reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadieniem i różnymi  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami przedstawia rys.2.



**Rys. 2.** Równanie reakcji pomiędzy cyklopentadieniem i  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami

Badania rozpoczęto od porównania przebiegu modelowej reakcji cyklopentadienu z pent-1-en-3-onem w chiralnych cieczach jonowych różniących się strukturą kationu. Wykazano, że konwersja ketonu w badanym zakresie czasu jest praktycznie identyczna w każdej użytej cieczy jonowej (rys.3). Nieznaczące różnice obserwowano w stereoselektywności, wyrażonej stosunkiem stereoisomerów *endo:egzo*, który wynosił 6,2 w cieczy  $\text{Im}(1.\text{Ment})[\text{NTf}_2]$ , 5,5 w  $\text{Py}(\text{Ment})[\text{NTf}_2]$  i

5,1 w N(1.1.2.Ment)[NTf<sub>2</sub>]. Analiza GC na chiralnej kolumnie wskazała, że nie uzyskano nadmiaru enancjomerycznego.



**Rys. 3.** Zmiana konwersji pent-1-en-3-onu w czasie, w reakcji z cyklopentadienem prowadzonej w trzech różnych chiralnych cieczach jonowych

W kolejnym etapie przeprowadzono reakcje cyklopentadienu z ketonami o różnej strukturze stosując, jako rozpuszczalnik chiralną ciecz jonową Im(1.Ment)[NTf<sub>2</sub>]. W przypadku but-1-en-3-onu uzyskano wysoką konwersję wynoszącą 95%, w czasie 100 minut, a stosunek *endo:egzo* wynosił 6,4. Natomiast reaktywność pozostałych ketonów w reakcji z cyklopentadienem w chiralnej cieczy jonowej była znacznie niższa od reaktywności but-1-en-3-onu i pent-1-en-3-onu. Po 24 godzinach konwersja wynosiła 26% dla heks-4-en-3-onu, 15% dla 4-metylopent-3-en-2-onu i 12% dla 5-metyloheks-3-en-2-onu. Dlatego w przypadku tych trzech ketonów zastosowano układy katalityczne złożone z Im(1.Ment)[NTf<sub>2</sub>] i dwóch różnych kwasów Lewisa – triflanu miedzi(II) i triflanu itru.

**Tab. 1.** Konwersja ketonu i stereoselektywność *endo:egzo* reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i ketonem w Im(1.Ment)[NTf<sub>2</sub>], jako rozpuszczalniku, w obecności i bez kwasu Lewisa

Keton	Kwas Lewisa (%mol wzgl. keton)	Czas reakcji	Konwersja ketonu	Stosunek <i>endo:egzo</i>
heks-4-en-3-on	-	24h	26%	1,7
heks-4-en-3-on	Y(OTf) <sub>3</sub> (1%)	15 min	95%	16,5
heks-4-en-3-on	Cu(OTf) <sub>2</sub> (1%)	15 min	92%	17,8
4-metylopent-3-en-2-on	-	24h	15%	1,2
4-metylopent-3-en-2-on	Cu(OTf) <sub>2</sub> (1%)	24h	35%	5,8
4-metylopent-3-en-2-on	Cu(OTf) <sub>2</sub> (10%)	24h	63%	6,2
5-metyloheks-3-en-2-on	-	24h	12%	0,9
5-metyloheks-3-en-2-on	Cu(OTf) <sub>2</sub> (1%)	2h	70%	6,8
		4h	82%	
		24h	97%	

Użycie zarówno  $Y(OTf)_3$ , jak i  $Cu(OTf)_2$ , w ilości 1% molowego, spowodowało znaczące zwiększenie konwersji ketonu, jak i stereoselektywności. Dla heks-4-en-3-on już po 15 minutach osiągnięto prawie całkowitą konwersję. Ponad 10-krotnie, w porównaniu do reakcji bez kwasu Lewisa, wzrósł także stosunek stereozomerów *endo:egzo*.

Katalizator miedziowy, zastosowany w stężeniu 1%-molowy znacząco zwiększył także konwersję 5-metyloheks-3-en-2-onu w kierunku produktu cykloaddycji, która już po 2h wynosiła 70%. Najmniej reaktywny w reakcji z cyklopentadienem okazał się 4-metylopent-3-en-2-on, dla którego użycie aż 10%-molowych  $Cu(OTf)_2$  pozwoliło na uzyskanie ponad 60% konwersji, po 24h reakcji. Stosunek stereozomerów *endo:egzo* w przypadku reakcji 4-metylopent-3-en-2-onu lub 5-metyloheks-3-en-2-onu z cyklopentadienem wynosił ponad 6. W żadnym przypadku nie uzyskano nadmiaru enancjomerycznego.

**Wnioski:** Zastosowane chiralne ciecze jonowe w postaci bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidków: 1-[(*IR,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]-3-metyloimidazoliowego, 1-[(*IR,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]pirydyniowego i etylo-[(*IR,2S,5R*)-(mentoksymetylo)]dimetyloamoniowego stanowią dogodne środowisko reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i  $\alpha,\beta$ -nienasyconymi ketonami. Pozwalają na uzyskanie ilościowych konwersji niższych ketonów i wysokich stereoselektywności *endo:egzo*. W przypadku wyższych ketonów – heks-4-en-3-onu, 4-metylopent-3-en-2-onu lub 5-metyloheks-3-en-2-onu, uzyskanie wysokich konwersji substratu i wysokich stereoselektywności *endo:egzo* jest możliwe poprzez zastosowanie układu katalitycznego, złożonego z chiralnej cieczy jonowej i kwasu Lewisa.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/B/ST5/01689

## Literatura

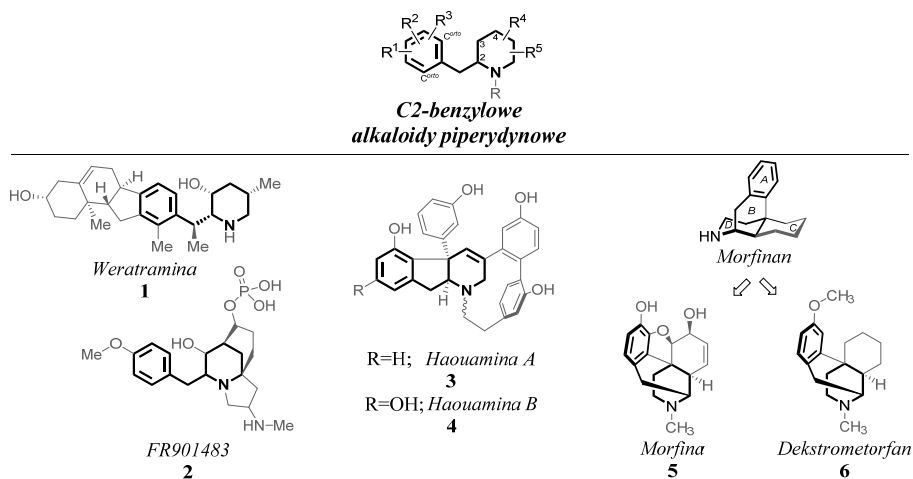
- [1] J. Pernak, J. Feder-Kubis, Chem. Eur. J., 11, 2005, 4441–4449.
- [2] J. Pernak, J. Feder-Kubis, Tetrahedron: Asymmetry, 17, 2006, 1728–1737.
- [3] J. Pernak, J. Feder-Kubis, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, C. Fischmeister, S. T. Griffin, R. D. Rogers, New J. Chem., 31, 2007, 879–892.

## SYNTEZA POLICYKLICZNYCH ZWIĄZKÓW ALKALOIDOPODOBNYCH Z WYKORZYSTANIEM BENZYLOWYCH $\delta$ -LAKTAMÓW

T. J. IDZIK, J. G. SOŚNICKI, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin.

**Abstract:** W pracy przedstawiono metodę wprowadzenia grupy benzylovej do 2-pirydonów za pomocą nowego kompleksu magnezoorganicznego:  $BnR_2MgLi$  oraz metodę elektrofilowej bromocyklizacji otrzymanych benzylowych produktów. Użyteczność opracowanej, a następnie zoptymalizowanej metody bromocyklizacji została zweryfikowana na większej grupie nienasyconych  $\delta$ -laktamów. Stwierdzono, że benzylove,  $\beta,\gamma$ -nienasycone substraty  $\delta$ -laktamowe, pozwalają otrzymać w sposób selektywny pożądane policykliczne produkty, które są strukturalnie podobne do benzylowych alkaloidów, co z kolei wskazuje na ich potencjalną aktywność biologiczną. W pracy przedstawiono również rezultaty prób eliminacji cząsteczki  $HBr$  z produktów bromocyklizacji.

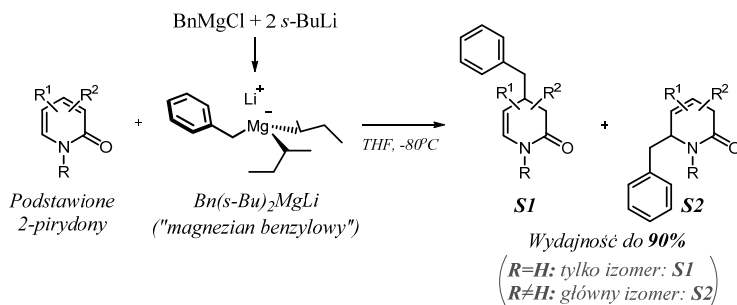
**Wprowadzenie:** Alkaloidy piperydynowe to związki, które zawierają pierścień piperydiny w cząsteczce. Stanowią one znaczną część grupy naturalnych substancji zwanych alkaloidami, która liczy ponad 25000 związków. Ze względu na ich różnorodną aktywność biologiczną oraz skomplikowaną budowę są one celem syntetycznym wielu chemików organicznych na całym świecie. Pod względem budowy, wśród alkaloidów piperydynowych, można wyróżnić te, w których różnie funkcjonalizowana grupa benzylove jest połączona z pierścieniem piperydiny poprzez atom węgla  $C-2$  (sąsiadujący z atomem azotu). Przykładem może być *Weratramina* (**1**) (rys. 1), występująca w roślinach z rodziny melantkowatych, która posiada działanie hipotensyjne (obniża ciśnienie krwi) [1]. Innym przykładem naturalnego alkaloidu należącego do tej grupy jest *FR901483* (**2**) (rys. 1), związek o silnych właściwościach immunosupresyjnych, który został wyizolowany z bulionu fermentacyjnego *Cladobotryum sp* [2]. Usztywnienie cząsteczki poprzez wytworzenie dodatkowego wiązania pomiędzy pierścieniem aromatycznym a pozycją  $C-3$  w stosunku do piperydynowego atomu azotu prowadzi do nowych pochodnych alkaloidów z dodatkowym pięcioczłonowym pierścieniem. Najważniejszymi z nich są, odkryte stosunkowo niedawno, siostrzane związki o nazwie: *Haouamina A i B* (**3**, **4**). Zostały one wyizolowane z osłonicy żyjących na południowych wybrzeżach Hiszpanii. Szczególnie interesująca jest pochodna *Haouamina A*, która charakteryzuje się wysoką aktywnością i selektywnością wobec komórek raka jelita grubego linii HT-29 ( $IC_{50}=0.1 \mu g/ml$ ) [3]. Ostatnią grupą alkaloidów piperydynowych posiadających grupę benzylove w pozycji  $C-2$  pierścienia piperydynowego są związki oparte na policyklicznym układzie morfinanowym, występującym m. in. w morfinie (**5**), jednym z najsilniejszych leków przeciwbólowych [4], oraz dekstrometorfanie (**6**), który posiada właściwości przeciwkaszlowe (składnik popularnego Gripexu®) [5] (rys.1.).



**Rys. 1.** Przykłady aktywnych biologicznie związków będących pochodnymi C2-benzylowych alkaloidów piperydynowych

**Część eksperymentalna i wyniki:** W niniejszym komunikacie przedstawiono wstępne wyniki dotyczące syntezy nowych benzylowych pochodnych nienasyconych  $\delta$ -laktamów oraz ich dalszej cyklizacji pod wpływem elektrofilowych czynników bromujących (m.in. NBS, Br<sub>2</sub>).

Nienasycone  $\delta$ -laktamy z grupą benzylową otrzymano w wyniku addycji nowego kompleksu benzylowego z grupy magnezianów (Bn(*s*-Bu)<sub>2</sub>MgLi) do 2-pirydonów, przy czym, opracowując tę metodę wzorowano się na opisanych wcześniej reakcjach addycji magnezianów allylowych (AllilR<sub>2</sub>MgLi) [6-11] i winylowych (winyliR<sub>2</sub>MgLi) [12] (schemat 1).



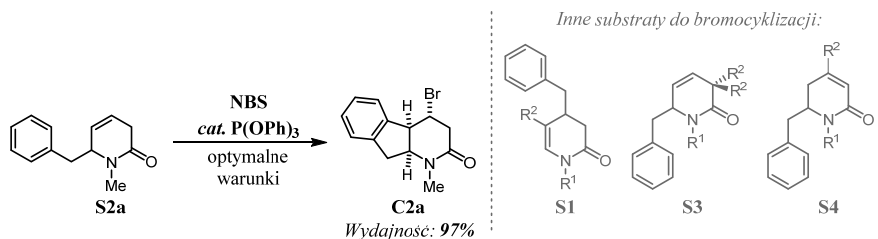
**Schemat 1.** Schemat reakcji addycji Bn(*s*-Bu)<sub>2</sub>MgLi do podstawionych 2-pirydonów

Związki magnezoorganiczne typu R<sub>3</sub>MgLi, ze względu na ich znaczne zatłoczenie steryczne oraz zwiększenie gęstości elektronowej na atomie magnezu, w porównaniu ze zwykłymi związkami Grignarda, pozwalają otrzymać głównie (lub całkowicie) produkty addycji sprzężonej, również w przypadku użycia 2-pirydonów. Przy czym w przypadku 2-pirydonów sprzężona addycja może zachodzić w pozycji C-4 oraz C-6. Okazuje się jednak, że stosując magnezian benzylowy w reakcji z 2-pirydonami regioselektywność reakcji zależy od sposobu podstawienia przy atomie



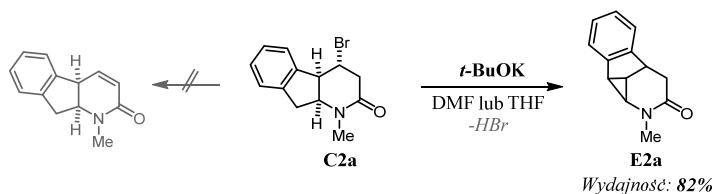
azotu w substracie. W przypadku, gdy substratem jest *NH* 2-pirydon,  $\text{Bn}(s\text{-Bu})_2\text{MgLi}$  umożliwia uzyskanie jedynie izomeru z grupą benzylową w pozycji *C-4* (**S1**, schemat 1). Kiedy natomiast użyje się *N*-podstawionego 2-pirydonu, głównym produktem jest związek z grupą benzylową w pozycji *C-6* (**S2**, schemat 1).

Produkty z przyłączonym fragmentem benzylovym zostały następnie wykorzystane w cyklizacji typu Friedel'a-Crafts'a z użyciem związku będącego źródłem kationu  $\text{Br}^+$ . W tej roli przebadano:  $\text{Br}_2$ , NBS (*N*-bromosukcynoimid) oraz BDSB (bromodietylosulfonian bromopentachloroantymonu) [13]. Pozytywne, wstępne wyniki uzyskano przy użyciu pierwszych dwóch związków, jednak do dalszej optymalizacji wybrano NBS, ponieważ jest dużo bezpieczniejszy oraz łatwiejszy w użyciu. Optymalizacja procesu bromocyklizacji przeprowadzona pod kątem doboru rozpuszczalnika oraz związków fosforoorganicznych (użytych jako zasad Lewisa), z wykorzystaniem modelowego substratu: 6-benzylo-*N*-metylo-3,6-dihydropirydyn-2-onu (**S2a**), pozwoliła na zwiększenie wydajności oczekiwanego tricyklicznego produktu (**C2a**) z pierwotnie uzyskanej 38%, ostatecznie do 97% (schemat 2). Opracowane warunki reakcji zostały zastosowane również do produktów z grupy **S1**, 3,3-dialkylowanych analogów związków z grupy **S2** (grupa zw. **S3**) oraz  $\alpha,\beta$ -nienasyconych 6-benzylovych pochodnych  $\delta$ -laktamów (**S4**, schemat 2). Jednakże spośród pokazanych substratów tylko 3,3-dibenzylove 4,5-nienasycone  $\delta$ -laktamy (**S3**) dawały produkty cyklizacji, natomiast laktamy z inaczej usytuowanym wiązaniem podwójnym nie prowadziły do produktów cyklicznych.



Schemat 2. Schemat reakcji bromocyklizacji z użyciem NBS-u w zoptymalizowanych warunkach

W celu zbadania możliwości dalszej funkcjonalizacji produktów z grupy **C2** w kierunku syntezy szkieletu *Haouaminy* (rys. 1) poprzez eliminację  $\text{HBr}$ , pochodną **C2a** poddano działaniu silnych zasad. W przypadku użycia DBU oraz LDA reakcja nie zachodziła. Natomiast użycie dużego nadmiaru *t*-BuOK w DMF (lub THF) prowadziło nieoczekiwanie do innego produktu niż zakładano, którym prawdopodobnie jest tetracykliczny związek (**E2a**) (schemat 3). Analiza strukturalna otrzymanych związków przeprowadzona została głównie z wykorzystaniem spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.



Schemat 3. Próba eliminacji  $\text{HBr}$  z **C2a**

**Wnioski:** Zastosowanie kompleksu  $\text{Bn}(s\text{-Bu})_2\text{MgLi}$  w reakcji z podstawionymi 2-pirydonami pozwala na uzyskanie zarówno *C4*- jak i *C6*-benzylopodstawionych nienasyconych  $\delta$ -laktamów z dobrymi wydajnościami i wysoką regio-selektywnością. Zastosowanie NBS w obecności katalitycznej ilości  $\text{P(OPh)}_3$ , w obecności nienasyconych laktamów (**S2**), posiadających podstawnik benzytowy, pozwala na otrzymanie układów cyklicznych (**C2**) z bardzo dobrymi wydajnościami. Otrzymany układ pierścieniowy jest podobny do tego, który występuje w *Haouaminie*, alkaloidzie o działaniu przeciwrakowym. Podobne  $\delta$ -laktamy z inaczej usytuowanym wiązaniem podwójnym w pierścieniu nie prowadzą do układów cyklicznych w zoptymalizowanych warunkach. Próby eliminacji cząsteczki HBr z otrzymanych tricyklicznych związków z grupy **C2**, nie prowadzą do utworzenia podwójnego wiązania lecz prawdopodobnie do czteropierścieniowej pochodnej z nieznanym układem pierścieniowym ( $\delta$ -laktamu **E2a**).

### Literatura

1. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/veratramine>.
2. K. Sakamoto, E. Tsujii, F. Abe, T. Nakanishi, M. Yamashita, N. Shigematsu, S. Izumi, M. Okuhara, *J. Antibiot.*, vol. 49 (1996), 37-44.
3. L. Garrido, E. Zubi'a, M. J. Ortega, J. J. Salva, *Org. Chem.*, 68 (2003), 293-299.
4. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/morphine>.
5. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dextromethorphan>.
6. J. G. Sośnicki, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006), 6809-6812.
7. J. G. Sośnicki, L. Struk, *Synlett*, 15 (2009), 2508-2512.
8. J. G. Sośnicki, L. Struk, T. J. Idzik, G. Maciejewska, *Tetrahedron*, 70 (2014), 8624-8635.
9. J. G. Sośnicki, L. Struk, *Synlett*, 8 (2010), 1209-1214.
10. J. G. Sośnicki, *Tetrahedron*, 63 (2007), 11862-11877.
11. J. G. Sośnicki, L. Struk, *Synlett*, 11 (2009), 1812-1816.
12. J. G. Sośnicki, P. Dzitkowski, L. Struk, *Eur. J. Org. Chem.*, 23 (2015), 5189-5198.
13. S. A. Snyder, D. S. Treitler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009), 7899-7903.

## **WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I STRUKTURA FIZYCZNA MULTIBLOKOWYCH ELASTOMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH**

**R. UKIELSKI, J. ROKICKA, T. JAWULSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów, Laboratorium Technologii Elastomerów i Włókien ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Otrzymano multiblokowe elastomery termoplastyczne –(PTT-b-PTMO-b-PA)-n. Zbadano wpływu zmiany budowy chemicznej bloku amidowego (PA6, PA12, PA6.10, PA6.12) na właściwości termiczne i strukturę fizyczną zsyntezowanych terpolimerów. Przedstawiono wyniki badań metodami DSC, twardości w skali Shore'a i temperatury topnienia metodą optyczną. Wykazano, że wpływ zmiany budowy chemicznej bloku oligoamidowego wpływa na jakość fazy krystalicznej oraz, że wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w łańcuchu oligoamidu wzrasta faza amorficzna terpolimeru.

**Wprowadzenie:** Elastomery termoplastyczne (TPE) to tworzywa łączące w sobie cechy charakterystyczne gumy – duża elastyczność w wysokich i niskich temperaturach, oraz termoplastów – łatwość i wielokrotność przetwórstwa [1,2]. Wynika to z ich właściwości, specyficznej strukturą fizyczną i budowy chemicznej [3,4]. Posiadają również, przynajmniej dwie fazy: fazę miękką i twardą (fazę ciągłą i rozproszoną), różniące się temperaturami przemian fizycznych. Temperatury te wyznaczają szerokie „plateau” małego modułu elastyczności. Odwracalna przemiana fizyczna, fazy twardej z ciała zeszkłonego lub semikrystalicznego do cieczy lepkiej, jest istotą właściwości przetwórczych elastomerów termoplastycznych [4].

Polimery z grupy TPE posiadają dwa rodzaje jednostek strukturalnych rozmieszczonych naprzemiennie, bloki (segmenty) sztywne i giętkie. Różnią się one między sobą właściwościami chemicznymi i fizycznymi oraz charakteryzują się brakiem współmieszalności. Prowadzi to do separacji fazowej, powstają twarde, zdyspergowane mikrodomeny rozproszone w ciągłej fazie miękkiej [1,5]. Faza twarda odpowiedzialna jest za przetwórstwo, właściwości mechaniczne, odporność na wysokie temperatury i rozpuszczalniki oraz twardość. Natomiast faza miękka wpływa na elastyczność, duże odwracalne odkształcenie względne, zachowanie materiału w niskich temperaturach i podatność na hydrolizę [1,6].

Do grupy TPE zaliczamy tę część kopolimerów multiblokowych, w których na skutek separacji fazowej można wyodrębnić przynajmniej dwie fazy [1]. Fazę twardą mogą budować bloki: amidowe, estrowe (PBT, PTT, PET). Faza miękka może być zbudowana z bloków eterowych (PTMO, PEG), alifatycznych (DLA, DLAol), amidowych [1,5,6,7,8,9].

W przemyśle dobrze znane i szeroko stosowane są TPE zbudowane z dwóch bloków np. kopolimery estro-eterowe o nazwie handlowej Hytrel®, kopolimery etero-uretanowe czy kopolimery etero-amidowe typu PEBAX®. Coraz więcej jednostek

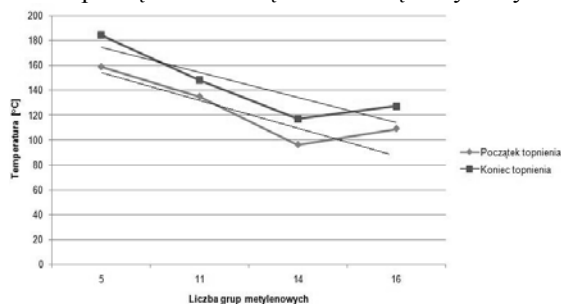
badawczych zajmuje się jednak terpolimerami np. estro-estro-amidy czy estro-alifato-amidy [1,6,9,10].

TPE składające się z trzech lub więcej bloków dają wiele możliwości regulowania ich właściwości, np. poprzez zmiany składu ilościowego, masy cząsteczkowej, budowy chemicznej lub wzajemnych stosunków molowych poszczególnych bloków [8]. Związku z tym ich właściwości są ściśle związane z udziałem i rodzajem poszczególnych bloków [1,7,10]. Oferują także prawie nieograniczone możliwości projektowania elastycznych bądź sztywnych materiałów o określonej strukturze [8,11]. TPE stosowane są w wielu dziedzinach przemysłu np. do produkcji osłon kabli, węży hydraulicznych, listew amortyzujących, okładzin, opon, elementów obuwia sportowego, podeszew butów, nici i włókien elastycznych, sprzętu sportowego czy stentów w medycynie [3,9].

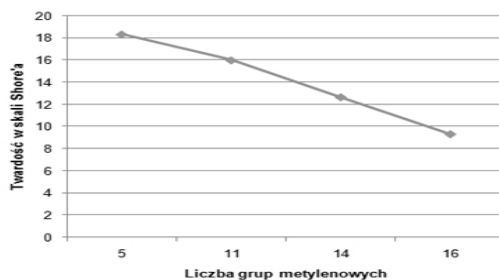
**Część eksperymentalna i wyniki:** Terpolimer etero-estro-amidowy otrzymuje się dwuetapowo. Pierwszy etap to wymiana estrowa DMT z PDO, następnie estryfikacja poliamidu z PTMO w obecności katalizatora. Drugi etap to polikondensacja produktów pośrednich [1,8,9].

Otrzymane multiblokowe elastomery termoplastyczne terpoli(estro-etero-amidy), zbadano używając DSC, FTIR, GLL, pomiaru twardości w skali Shore'a, pęczenia w benzenie i wodzie oraz metody optycznej do pomiaru temperatury topnienia.

W uzyskanych materiałach zaobserwowano znaczne różnice w temperaturach topnienia (Rys.1). Temperatura topnienia fazy krystalicznej terpolimerów spada wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w łańcuchu oligoamidu, co wskazuje na fakt, że nieznacznie powiększa on fazę amorficzną otrzymanych terpolimerów.

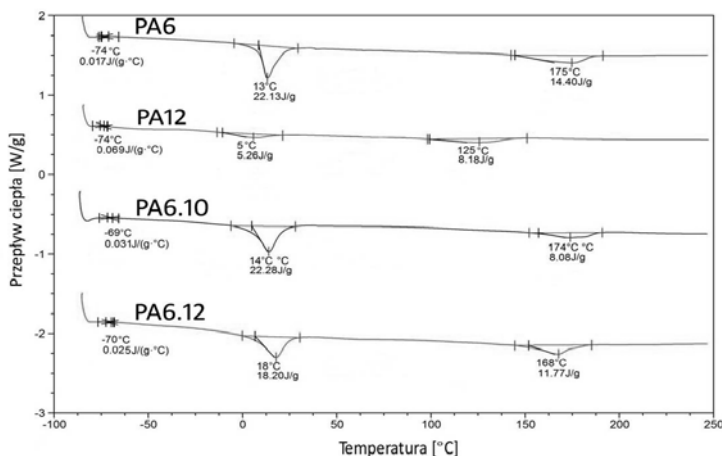


Rys. 1. Zależność temperatury topnienia od liczby grup metylenowych w makrocząsteczce oligoamidu



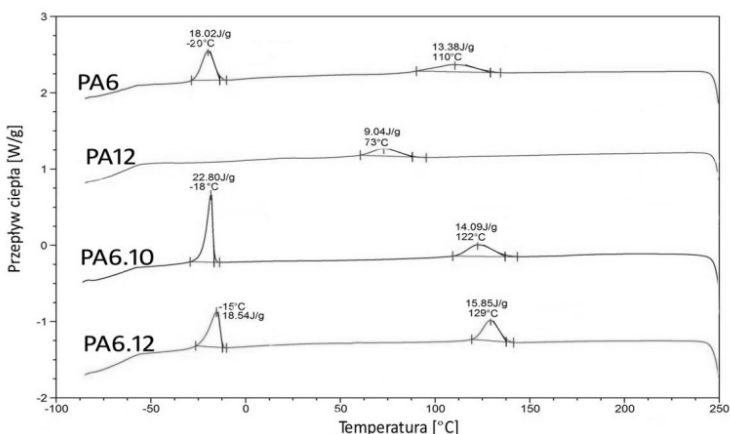
Rys. 2. Zależność twardości od liczby grup metylenowych w bloku oligoamidowym w terpolimerze

Porównując wartości uzyskane z pomiaru twardości w skali Shore'a typu D, można zauważyć tendencję spadkową wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych w łańcuchu głównym bloku oligoamidowego (Rys.2). Największą twardość wykazuje terpolimer zawierający PA6, najmniejszą PA6.12. Potwierdza to wniosek, że grupy metylenowe oligoamidów powiększają fazę amorficzną terpolimerów.



Rys. 3. Termogramy drugiego grzania otrzymanych terpolimerów

Analizując termogramy (Rys.3) zaobserwowano, że terpolimery wykazują przejście w stan szklisty w temperaturze bardzo zbliżonej do  $T_g$  bloku oligoeterowego. Stąd wynika, że faza amorficzna, będąca fazą miękką jest bardzo jednorodna i zbudowana z bloków PTMO. Endotermie topnienia krystalicznej frakcji bloków giętkich PTMO (region niskotemperaturowy) są ostre i dobrze wykształcone. Wskazuje to na dużą zdolność bloków PTMO do krystalizacji w tym układzie.



Rys. 4. Termogramy chłodzenia otrzymanych terpolimerów

Na termogramach chłodzenia (Rys.4) próbki posiadają dwa piki krystalizacji, odpowiadające blokom giętkim PTMO oraz blokom sztywnym. Egzotermie

krystalizacji PTMO są ostre, wysokie o wąskiej podstawie. Potwierdza to wniosek, że w takim układzie PTMO ma dużą zdolność do krystalizacji. Brak egzotermii topnienia PTMO w próbce z blokiem oligoamidowym PA12, może być spowodowane lepszą niż w pozostałych materiałach współmieszalnością bloków i gorszą separacją fazową. Egzoterma w regionie wysokotemperaturowym odpowiada temperaturze i entalpii krystalizacji bloku oligoamidowego.

**Wnioski:** Z przeprowadzonych badań wynika, że zmiana budowy chemicznej bloku oligoamidowego znacząco wpływa na jakość fazy krystalicznej. Ponadto grupy metylenowe w łańcuchu oligoamidu, powiększają fazę amorficzną terpolimeru. Badania DSC potwierdziły, że otrzymane terpolimery posiadają dobrze wykształconą fazę amorficzną, o lepszej jakości niż faza krystaliczna. Najlepiej wykształconą fazę krystaliczną z otrzymanych produktów wykazują terpolimery z PA6.10 i PA6.12 jako blokiem amidowym. Natomiast produkt z PA12 posiadał najgorzej wykształconą fazę krystaliczną. Otrzymane polimery mają dwie temperatury przemian, więc posiadając przynajmniej dwufazową strukturę. Jest to cecha charakterystyczna dla elastomerów termoplastycznych, do których zaliczają się otrzymane terpolimery.

### **Literatura**

1. R. Ukielski, Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-b-etero-b-amidy): synteza, struktura, właściwości, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2000.
2. B. Dufour, C. Tang, K. Koynov, Y. Zhang, T. Pakula, K. Matyjaszewski, Polar three-arm star block copolymer thermoplastic elastomers based on polyacrylonitrile, *Macromolecules*, 41(2008), 2451-2458.
3. Z. Rosłaniec, Materiałowe aspekty przetwórstwa elastomerów termoplastycznych, *Elastomery*, 4 (2006), 3-11.
4. F.J. Balta Calleja, Z. Rosłaniec, *Block copolymers*, Marcel Dekker Inc., New York 2000.
5. D. Pietkiewicz, Z. Rosłaniec, Blokowe ciekłokrystaliczne kopolimery eterowo-estrowe, *Polimery*, nr 2 (2000), 69-80.
6. G. Holden, N.R. Legge, R. Quirk, H.E. Schroeder, *Thermoplastic elastomer*, Hanser Pub. Munich 1996.
7. A. Kozłowska, Wpływ budowy oligoamidowych segmentów giętkich na wybrane właściwości kopolimerów multiblokowych, Politechnika Szczecińska, 2000.
8. F. Zuo, C.G. Alfonso, F.S. Bates, Structure and Mechanical Behavior of Elastomeric Multiblock Terpolymers Containing Glassy, Rubbery, and Semicrystalline Blocks, *Macromolecules*, 44 (2011), 8143-8153.
9. C.K. Das, *Thermoplastic Elastomers – Synthesis and Applications*, InTech 2015.
10. A. Kozłowska, J. Majszyk, Procesy relaksacyjne i struktura fazowa kopolimerów estrowo-eteroamidowych, *Polimery*, nr 11-12 (2005), 844-850.
11. J.M.G. Swann, P.D. Topham, Design and application of nanoscale actuators using block-copolymers, *Polymers*, 2 (2010), 454-469.

## **POMIAR ZDOLNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ OLEJKU GOŹDZIKOWEGO METODĄ REDUKCJI RODNIKA DPPH, FOLINA-CIOCALTEU'A ORAZ FRAP**

**E. MAKUCH<sup>1</sup>, A. WRÓBLEWSKA<sup>1</sup>, Ł. KUCHARSKI<sup>2</sup>, A. KLIMOWICZ<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, <sup>2</sup>Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Zakład Farmakoterapii Dermatologicznej, ul. Powstańców Wielkopolskich 72, 70-111 Szczecin

**Abstract:** Celem pracy było wyodrębnianie olejku goździkowego z materiału roślinnego metodą: ekstrakcji aparatem Soxhleta, destylacji prostej, mieszania przy użyciu mieszadła magnetycznego oraz metodą z użyciem ultradźwięków. Następnie przeprowadzono oznaczanie zawartości wody w olejku goździkowym metodą kulometryczną oraz wykonano badania identyfikacji jakościowej wyodrębnionego olejku aparatem FOCUS z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

Celem pracy była również ocena właściwości przeciwutleniających oraz określenie zawartości związków fenolowych olejku goździkowego otrzymanego wyżej wymienionymi metodami. Zakres badań obejmował: pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej metodą redukcji rodnika DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl), oznaczenie zawartości związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu oraz zbadanie siły redukującej metodą FRAP (Ferric ion reducing antioxidant parameter).

**Wprowadzenie:** Coraz większa świadomość społeczeństwa na temat wolnych rodników i ich znaczenia dla zdrowia i urody człowieka powoduje, iż coraz świadomiej konsumenci wybierają produkty o potencjalnych właściwościach antyoksydacyjnych. Wydaje się więc uzasadnione poszukiwanie nowych, naturalnych źródeł antyoksydantów, działających podobnie jak witaminy C i E oraz polifenole. Do takich potencjalnych źródeł antyoksydantów można zaliczyć olejek goździkowy (*Oleum caryophylli*), którego głównym składnikiem jest eugenol (4-allilo-2-metoksyfenol). Ponadto może on zawierać również izomeryczne węglowodory seskwiterpenowe ( $\alpha$ - i  $\beta$ -kariofilen), aldehyd i kwas benzoesowy oraz terpeny ( $\alpha$ - i  $\beta$ -pinen oraz limonen) [1].

Z doniesień literaturowych wynika, że olejek goździkowy charakteryzuje się działaniem antyseptycznym, przeciwbólowym, grzybo-, drożdżo- i pleśniobójczym oraz aktywnością wobec dermatofitów [2], natomiast w prezentowanej pracy wykazano również działanie antyoksydacyjne olejku goździkowego.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Wyodrębnianie olejku goździkowego z materiału roślinnego (firmy Kamis) przeprowadzono metodą: ekstrakcji aparatem Soxhleta, destylacji prostej, ekstrakcji przy użyciu mieszadła magnetycznego oraz metodą z użyciem ultradźwięków. Procesy wyodrębniania prowadzono przez 120 minut, a po zakończonym procesie zebrany w odbieralniku kondensat odwirowywano na wirówce przez 15 minut, w celu oddzielenia warstwy organicznej od wodnej. Z

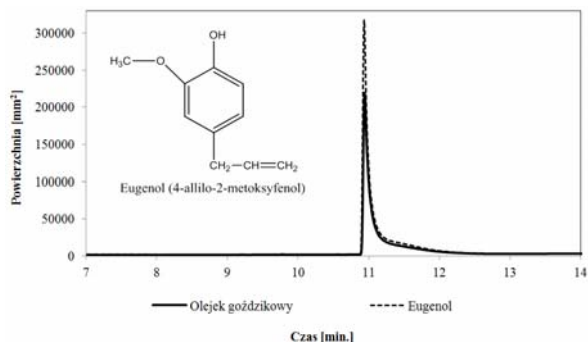
oddzielonej dolnej warstwy organicznej, pobierano za pomocą strzykawki olejek, który następnie osuszano odpowiednią ilością sit molekularnych. Zawartość wody w olejku goździkowym oznaczano metodą kulometryczną aparatem Coulometer 831 KF firmy Metrohm, z wykorzystaniem odczynnika HYDRANAL - Coulomat AG (firmy Fluka) - Tabela 1.

**Tab. 1.** Metody wyodrębniania olejku goździkowego z materiału roślinnego

Sposób wyodrębniania olejku goździkowego	Ilość goździków	Ilość wody dejonizowanej	Czas prowadzenia wyodrębniania	Ilość otrzymanego olejku goździkowego	Zawartość wody przed osuszeniem sitami	Zawartość wody po osuszeniu sitami
	[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[h]	[g]	[% wag.]	[% wag.]
Ekstrakcja aparatem Soxhleta	10	200	2	0,64	0,3168	0,0391
Destylacja prosta				0,72	0,3622	0,0330
Ekstrakcja przy użyciu mieszadła magnetycznego				0,54	0,2460	0,0234
Metoda z użyciem ultradźwięków				0,55	0,1990	0,0197

Badania identyfikacji jakościowej olejku goździkowego przeprowadzono aparatem FOCUS z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), przy zastosowaniu kolumny kapilarnej Restek Rtx-WAX z wypełnieniem w postaci glikolu polietylenowego, stosując następujące parametry pracy chromatografu: ciśnienie helu 50 kPa, temperatura komory próbek 200°C, temperatura detektora 250°C, temperatura termostatu narastała według następującego programu: izotermicznie 60°C przez 2 minuty, wzrost temperatury z szybkością 15°C/min, izotermicznie 240°C przez 4 minuty, chłodzenie do 60°C, czułość 10 i objętość dozowanej próbki 0,1 µl.

Na Rysunku 1 przedstawiono chromatogram olejku goździkowego otrzymanego metodą destylacji prostej.



**Rys. 1.** Chromatogram olejku goździkowego otrzymanego metodą destylacji prostej



Właściwości przeciwutleniające olejku goździkowego oraz zawartość związków fenolowych oznaczono metodą spektroskopii aparatem Merck Spectroquant Pharo 300, przy długości fali 517 nm dla DPPH, 593 nm dla FRAP i 750 nm dla Folina-Ciocalteu po uprzedniej inkubacji w temperaturze pokojowej - Tabela 2.

**Tab. 2.** Pomiar zdolności antyoksydacyjnej olejku goździkowego

<b><u>Metoda DPPH</u></b>	Średnia wartość absorbancji	Średni procent zmiatania rodnika DPPH
<b>Sposób wyodrębniania olejku goździkowego</b>	[A <sub>sr.</sub> ]	[% <sub>sr.</sub> ]
Ekstrakcja aparatem Soxhleta	0,128	87,33
Destylacja prosta	0,220	78,25
Ekstrakcja przy użyciu mieszadła magnetycznego	0,396	60,75
Metoda z użyciem ultradźwięków	0,539	46,58
<b><u>Metoda Folina-Ciocalteu (F-C)</u></b>	Średnia wartość absorbancji	Średnie stężenie Troloxu CT <sub>sr.</sub>
<b>Sposób wyodrębniania olejku goździkowego</b>	[A <sub>sr.</sub> ]	[mg/100cm <sup>3</sup> ] <sub>sr.</sub>
Ekstrakcja aparatem Soxhleta	0,522	78,34
Destylacja prosta	0,529	77,34
Ekstrakcja przy użyciu mieszadła magnetycznego	0,375	45,55
Metoda z użyciem ultradźwięków	0,430	52,31
<b><u>Metoda FRAP</u></b>	Średnia wartość absorbancji	Średnie stężenie FeSO <sub>4</sub>
<b>Sposób wyodrębniania olejku goździkowego</b>	[A <sub>sr.</sub> ]	[mmol/dm <sup>3</sup> ] <sub>sr.</sub>
Ekstrakcja aparatem Soxhleta	2,025	243,95
Destylacja prosta	3,203	400,12
Ekstrakcja przy użyciu mieszadła magnetycznego	1,316	149,95
Metoda z użyciem ultradźwięków	2,864	532,77

**Wnioski:** Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że największą wydajność olejku goździkowego (0,72 g) uzyskano metodą destylacji prostej. Ponadto największą zdolność antyoksydacyjną (87,33%) oraz najwyższą zawartość związków fenolowych (78,34 mg/100cm<sup>3</sup>) wykazał olejek goździkowy otrzymany metodą ekstrakcji z zastosowaniem aparatu Soxhleta, natomiast olejek otrzymany metodą z użyciem ultradźwięków charakteryzował się najwyższą siłą redukującą FRAP (532,77 mmol/dm<sup>3</sup>).

### Literatura

1. A. Kędzia, Postępy Fitoterapii, 2 (2007) 66.
2. K. Chaieb, Phytotherapy Research, 21 (2007) 501.

## FITOSTEROLE W LIŚCIACH GLICYNII CHIŃSKIEJ (*WISTERIA SINENSIS*)

**P. ROKOSZ, H. KWIECIEN**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,

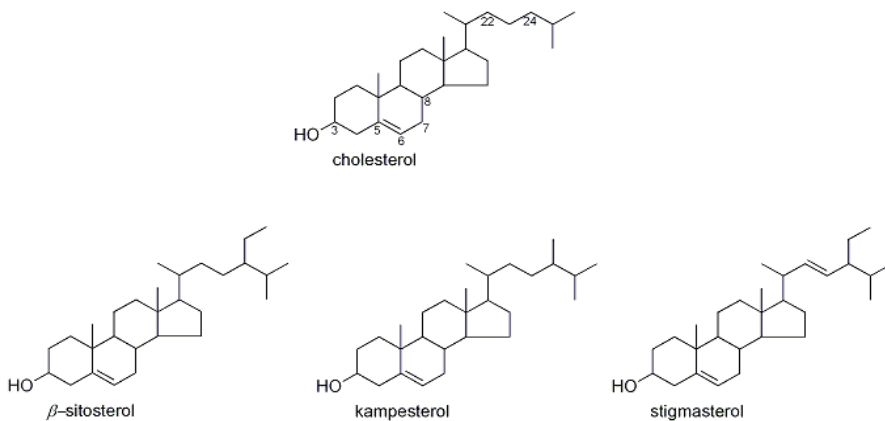
**Abstrakt:** Fitosterole (sterole roślinne) należą do grupy związków, które występują jedynie w roślinach. Charakteryzują się wysoką aktywnością biologiczną i są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, dlatego istotnym jest poszukiwanie surowców naturalnych bogatych w te składniki. Przykładem rośliny, która może stanowić nowe, cenne źródło fitosteroli jest glicynia chińska (*Wisteria sinensis*), a w szczególności młode liście glicynii. Glicynia chińska to pięknie kwitnące pnącze z rodziny *Fabaceae*. W stanie naturalnym występuje na terenach Azji i w płd. częściach Stanów Zjednoczonych. Dzięki swoim walorom estetycznym zyskała popularność w wielu krajach świata, gdzie stanowi wspaniałą ozdobę przydomowych ogródków. Kwitnie obsypując się okazałymi, przepięknie pachnącymi, fioletowo-niebieskimi kwiatostanami. Po przekwitnięciu stanowi zieloną zasłonę, na którą składa się bujne listowie. Z dostępnej literatury jedynie wynika, że jest ona powszechnie wykorzystywana w medycynie chińskiej, w leczeniu wielu dolegliwości.

**Wprowadzenie:** Fitosterole (sterole roślinne) należą do strukturalnych i funkcjonalnych analogów cholesterolu. Są one syntetyzowane wyłącznie przez rośliny, gdzie stanowią składnik błon komórkowych, odpowiadając za zmniejszenie płynności błon, szczególnie jej powierzchniowej warstwy [1]. Są to 28- lub 29-węglowe wielopierścieniowe alkohole w strukturze przypominające cholesterol (Rys. 1). W typowym przypadku posiadają taki sam układ wielopierścieniowy z jedną grupą wodorotlenową, różnica w budowie dotyczy głównie łańcucha bocznego. Sterole roślinne są bogatsze o grupę metylową lub etylową, a dodatkowo mogą zawierać jedno lub dwa wiązania podwójne w tym łańcuchu (Rys. 1), [2]. Fitosterole można podzielić na dwie zasadnicze grupy – sterole (zwane również  $\Delta^5$ -sterolami, ze względu na występowanie podwójnego wiązania pomiędzy atomami C5 i C6) i stanole (są to zredukowane sterole). Ponadto istnieją także  $\Delta^7$ -sterole, gdzie wiązanie podwójne występuje pomiędzy atomami C7 i C8. Fitosterole stanowią liczną grupę związków, spośród których najbardziej rozpowszechnione są:  $\beta$ -sitosterol (24- $\alpha$ -etylocholesterol), kampesterol (24- $\alpha$ -metylocholesterol) i stigmasterol ( $\Delta^{22}$ , 24- $\alpha$ -etylocholesterol). W przyrodzie związki te występują zarówno jako wolne fitosterole, jak i sterolowe lub stanolowe estry kwasów tłuszczowych, kwasu hydroksycynamonowego, glukozy czy glikolipidów [3]. Duże zainteresowanie sterolami roślinnymi związane jest z aktywnością, jaką wykazują. Już od lat 50.  $\beta$ -sitosterol znalazł zastosowanie jako lek obniżający stężenie cholesterolu osocza w leczeniu hipercholesterolemii umiarkowanego stopnia [2]. Ponadto sterole roślinne spełniają wiele innych wartościowych funkcji u zwierząt i człowieka. Przede wszystkim wykazują właściwości przeciwnowotworowe, hamując rozwój raka okrężnicy, prostaty czy raka piersi [4,5]. Ponadto zmniejszają ryzyko zachorowania na raka żołądka [6], wykazują także działanie przeciwmiażdżycowe, przeciwzapalne, jak i antyutleniające [2,7].

Jak wynika z powyższych informacji, rośliny które w swym składzie zawierają znaczne ilości steroli roślinnych mogą stanowić użyteczne źródło do dalszych badań nad wykorzystaniem tych składników w życiu codziennym. Przykładem takiej rośliny jest glicynia chińska (*Wisteria sinensis*).

Glicynia chińska, zwana również w literaturze jako *słodlin chiński* czy *wisteria chińska*, jest długowiecznym pnączem należącym do rodziny bobowatych (*Fabaceae*). Naturalnym obszarem występowania glicynii są tereny Azji oraz Ameryki Północnej, szczególnie obficie występuje w Chinach, Japonii oraz południowej części Stanów Zjednoczonych, gdzie uznawana jest za gatunek inwazyjny ze względu na swoją dominację i hamowanie wzrostu innych roślin. Do Europy została sprowadzona w wieku XIX, obecnie jest ona uprawiana w wielu krajach świata, w tym również w Polsce [8].

W medycynie chińskiej ekstrakty z liści glicynii znajdują zastosowanie w leczeniu raka żołądka, nowotworu piersi, a także u pacjentów z reumatoidalnym zapaleniem stawów [9]. Z przeglądu literatury wynika również, że ekstrakty z kwiatów glicynii charakteryzują się właściwościami antyutleniającymi, przeciwbakteryjnymi oraz przeciwgrzybicznymi. Wykazano również aktywność cytotoksyczną 80% ekstraktu metanolowego z liści glicynii wobec linii komórkowych nowotworu wątroby Hep – G2 [10].



Rys. 1 Struktura cholesterolu i najbardziej rozpowszechnionych steroli roślinnych

**Część eksperymentalna i wyniki:** Materiał do badań stanowiły wysuszone, sproszkowane liście glicynii chińskiej (*Wisteria sinensis*). Surowiec zebrano w czerwcu 2015 roku. W celu sprawdzenia najskuteczniejszej metody wyodrębniania z surowca roślinnego fitosteroli materiał poddano ekstrakcji trzema metodami (maceracja z wytrząsaniem, ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, ekstrakcja w aparacie Soxhleta) w różnych wariantach czasowych (3 h, 6 h, 9 h). Jako rozpuszczalnik zastosowano 96% etanol firmy Chempur. Otrzymane ekstrakty sączone w celu pozbycia się części stałych, a następnie zateżano na wyparce obrotowej. Analizę jakościową przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem mas.

**Tab. 1.** Zawartość steroli roślinnych po procesach ekstrakcji 3 h

Metoda	Czas [h]	Zawartość [%]		
		$\beta$ -sitosterol	kampesterol	stigmasterol
Maceracja z wytrząsaniem	3 h	29,65	2,98	5,06
Maceracja wspomagana ultradźwiękami		33,43	3,97	5,56
Ekstrakcja w aparacie Soxhleta		39,28	4,27	7,51

**Tab. 2.** Zawartość steroli roślinnych po procesach ekstrakcji 6 h

Metoda	Czas [h]	Zawartość [%]		
		$\beta$ -sitosterol	kampesterol	stigmasterol
Maceracja z wytrząsaniem	6 h	34,71	4,42	7,84
Maceracja wspomagana ultradźwiękami		39,07	6,22	8,94
Ekstrakcja w aparacie Soxhleta		48,49	7,11	10,32

**Tab. 1.** Zawartość steroli roślinnych po procesach ekstrakcji 9 h

Metoda	Czas [h]	Zawartość [%]		
		$\beta$ -sitosterol	kampesterol	stigmasterol
Maceracja z wytrząsaniem	9 h	37,96	5,32	9,07
Maceracja wspomagana ultradźwiękami		45,76	7,90	9,41
Ekstrakcja w aparacie Soxhleta		50,84	8,04	10,96

**Wnioski:** W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że ekstrakty otrzymane z wczesnych liści glicynii chińskiej (*Wisteria sinensis*) stanowią bogate źródło steroli roślinnych ( $\beta$ -sitosterolu, kampesterolu, stigmasterolu). Najskuteczniejszą metodą ich pozyskiwania jest ekstrakcja ciągła w aparacie Soxhleta (zawartość steroli wynosi około 70% podczas procesu 9 h), najmniej skuteczną metodą jest maceracja z wytrząsaniem (zawartość steroli wynosi około 52,35% podczas procesu 9 h). Wydłużając czas prowadzenia procesu zwiększa się zawartość steroli w uzyskanym ekstrakcie.

## Literatura

1. R. Szymańska, J. Kruk, Kosmos Problemy Nauk Biologicznych, 56 (2007) 107-114.
2. M. Lagarda, G. Garcia-Llatas, J. Pharmaceut. Biomed. 41 (2006) 1486-1496.
3. R. A. Moreau, B. D. Whitaker, K. B. Hicks, Prog Lipid Res, 41 (2002) 457-500.
4. C. Mettlin, Eur. J. Cancer., 33 (1997) 340-347.
5. A. B. Awad, D. Downie, C. S. Fink, J. Nat. Biochem., 9 (2000) 541-545.
6. E. De Stefani, P. Boffetta, A. Ronco, i in., Nutr. Cancer, 37 (2000) 140-146.
7. P. J. D. Bouic, Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care, 4 (2001) 471-475.
8. J. L. Trusty, B. G. Lockaby, W. C. Zipperer, I in., Weed Research, 47(2007) 479 – 487.
9. M. A. Mohamed, M. M. Hamed, A. M. Abdour, i in., Molecules, 5 (2011) 4020-4030.
10. J. Yan – Haul, F. Xiao – Huil, J. Hua, Journal of Henan Agricultural Sciences, 3 (2009) 60-65.

## **OTRZYMYWANIE KAMFENU W PROCESIE IZOMERYZACJI ALFA-PINENU - PORÓWNANIE AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW Ti-SBA-15 ORAZ SBA-15**

**P. MIĄDLICKI, A. WRÓBLEWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,

**Abstract:** Alfa-pinen jest jednym z najważniejszych monoterpenów. Stosuje się go w wielu gałęziach przemysłu, między innymi, jako substrat w produkcji kamfenu, który następnie wykorzystywany jest jako półprodukt w produkcji syntetycznej kamfory. Celem prowadzonych badań było wstępne porównanie aktywności katalizatorów Ti-SBA-15 oraz SBA-15 w kierunku otrzymywania kamfenu. Przeprowadzono serię badań w różnych temperaturach i dla każdego badanego katalizatora wyznaczono konwersję  $\alpha$ -pinenu oraz selektywności przemiany do kamfenu i limonenu.

**Wprowadzenie:**  $\alpha$ -Pinen jest monoterpenem powszechnie występującym w naturze. Pozyskuje się go z terpentyny, która jest odpadem powstającym przy produkcji drewna oraz papieru. W celu wydzielenia 95%  $\alpha$ -pinenu, terpentynę poddaje się rektyfikacji próżniowej.  $\alpha$ -Pinen ze względu na swoje właściwości znalazł zastosowania jako: rozpuszczalnik do farb, lakierów i innych powłok. Posiada on również właściwości zapachowe oraz smakowe, jednak ze względu na swoją bicykliczną budowę chętnie wykorzystywany jest jako substrat wielu reakcji chemicznych [1,2]. Jedną z nich jest izomeryzacja prowadzona w obecności katalizatorów o centrach kwasowych. Produktami tej reakcji w zależności od wykorzystanego katalizatora są: kamfen, limonen, tricyklen, fenchen, bornylen, terpinolen, a także  $\alpha$ - oraz  $\gamma$ -terpinen. Przemysłowo proces ten prowadzi się z wykorzystaniem  $\text{TiO}_2$  jako katalizatora, w temperaturze ponad  $150^\circ\text{C}$  oraz pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednak dużą wadą procesu przemysłowego jest niska szybkość reakcji oraz wysoka temperatura prowadzenia procesu. Dlatego dąży się do otrzymania nowych katalizatorów, które będą bardziej aktywne w tym procesie [3-4].

Kamfen znalazł zastosowanie jako półprodukt do otrzymywania związków zapachowych i farmaceutycznych. Największe jego ilości wykorzystywane są w produkcji syntetycznej kamfory. Stosuje się go również jako substancję zapachową oraz smakową. Ze względu na swoje właściwości wykorzystywany jest również jako substancja maskująca przykre zapachy. Kamfen posiada również właściwości lecznicze, m.in. stosuje się go jako substancję pomocniczą w chorobach nerek [5].

**Synteza katalizatora Ti-SBA-15 oraz SBA-15:** Katalizator tytanowo-silikatowy Ti-SBA-15 otrzymano metodą bezpośrednią, która została opisana przez Berube i współpracowników [6]. Syntezę tę przeprowadza się następująco: templat (Pluronic P123) rozpuszcza się w temperaturze  $35^\circ\text{C}$  w mieszaninie wody i HCl (37-proc. roztwór wodny). Następnie do tego roztworu dodaje się mieszaninę o-krzemian

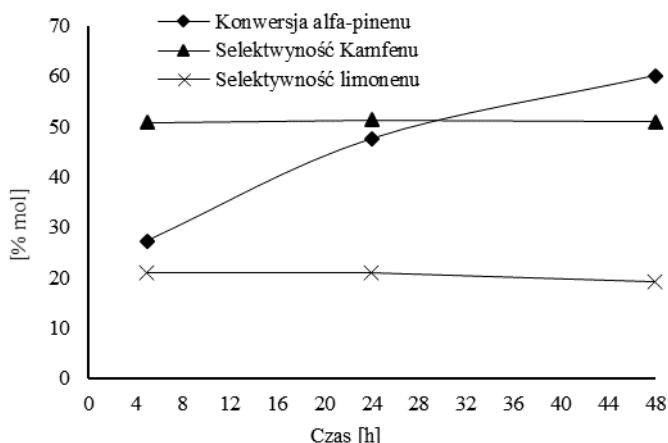
tetraetylu (TEOS) i o-tytanian tetraizopropylu (TiPOT) (stosunek molowy Si/Ti=40). Tak otrzymaną mieszaninę, miesza się intensywnie w temperaturze 35°C przez 24 godziny, a następnie przenosi do autoklawu, w którym mieszanina przebywa przez kolejne 24 godziny w temperaturze 35°C. Uzyskany osad odsącza się, przemywa wodą dejonizowaną i metanolem na filtrze, a następnie suszy w 100°C przez 24 godziny i kalcynuje przez 5 godzin w temperaturze 550°C.

Katalizator SBA-15 otrzymano w podobny sposób, a jedyną różnicą był brak o-tytanianu tetraizopropylu (źródło tytanu) w żelu syntezowym.

Otrzymane katalizatory scharakteryzowano, wykorzystując następujące metody instrumentalne: IR, UV-Vis, XRD i SEM. Badania wykonane tymi metodami potwierdziły otrzymanie struktur Ti-SBA-15 i SBA-15.

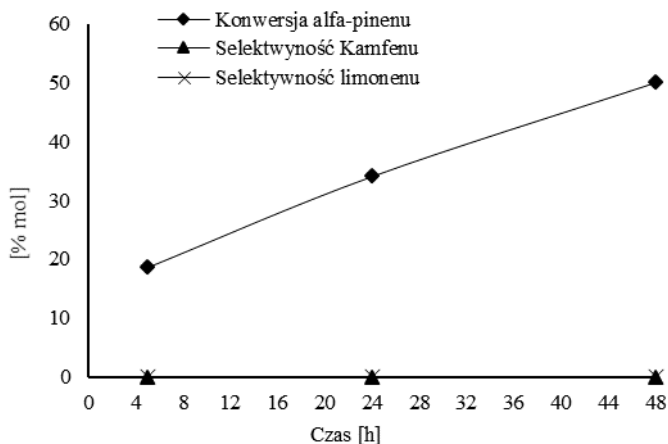
**Izomeryzacja  $\alpha$ -pinenu na otrzymanych katalizatorach:** Badania mające na celu porównanie aktywności otrzymanych katalizatorów prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne z funkcją grzejącą, w celu dokładnego ustalenia temperatury prowadzenia izomeryzacji, która wynosiła 140°C. Do reaktora wprowadzano 5g  $\alpha$ -pinenu (98% Aldrich) oraz 0,750 g katalizatora. Reaktor umieszczano w łapie, a następnie zanurzano w łaźni olejowej i włączano mieszadło magnetyczne. Próbkę do analiz pobierano po czasie: 5, 24 oraz 48 h. Po zakończonej syntezie mieszaninę oddzielano od katalizatora metodą odwirowania. Analizę ilościową wykonano metodą wzorca zewnętrznego wykorzystując aparat GC FOCUS firmy Thermo wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną Rtx-WAX. Dla każdego katalizatora sporządzono bilans masowy uwzględniający: konwersję  $\alpha$ -pinenu, a także selektywności i wydajności kamfenu oraz limonenu.

**Wyniki badań:** Przy ilości katalizatora Ti-SBA-15 równej 15% wag. oraz w temperaturze 140°C konwersja  $\alpha$ -pinenu rosła od 27,18% mol (czas 5h) do 60,02% mol (czas 48h) – Rys. 1. Selektywności przemiany do kamfenu i limonenu w całym zakresie badanych czasów reakcji wynosiły odpowiednio 50% i 20% mol – Rys. 1.



Rys.1. Główne funkcje procesu izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu na katalizatorze Ti-SBA-15

Dla katalizatora SBA-15 nie zawierającego tytanu w swojej strukturze, w tych samych warunkach prowadzenia reakcji konwersja  $\alpha$ -pinenu rosła od 18,65% mol (czas 5h) do 60,02% mol (czas 48h) – Rys. 2. Na katalizatorze SBA-15 nie powstawał kamfen i limonen, a produktami reakcji były głównie związki polimerowe.



Rys. 2. Główne funkcje procesu izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu na katalizatorze SBA-15

**Wnioski:** Przeprowadzone badania wstępne pokazały, że katalizator Ti-SBA-15 jest aktywnym katalizatorem w procesie izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu. Pozwala on uzyskać konwersję  $\alpha$ -pinenu równą 60% mol. Głównym produktem reakcji z udziałem Ti-SBA-15 był kamfen (selektywność przemiany do tego związku wynosiła 50,9% mol). Ponadto, w procesie izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu na tym katalizatorze powstawał limonen (selektywność przemiany do tego związku wynosiła 19% mol). Inne związki, które powstawały w tym procesie to terpineny i tricykлены. Katalizator nie zawierający atomów tytanu (SBA-15) był również aktywny w izomeryzacji  $\alpha$ -pinenu, ale nie obserwowano w procesie z jego udziałem powstawania kamfenu i limonenu. Głównymi produktami tej reakcji były związki polimerowe.

## Literatura

1. L. Lewicka, M. Beldowicz, B. Kąkol, A. Kulig-Adamiak, B. Obukowicz, Terpentyna balsamiczna i siarczanowa jako surowiec do otrzymywania syntetyków zapachowych, *Przem. Chem.*, 84/4 (2005) 242-246.
2. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, Wiley VCH 2001.
3. A. Severino, J. Vital, L.S. Lobo, Isomerization of  $\alpha$ -pinene over TiO<sub>2</sub>: kinetics and catalyst optimization, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*. Elsevier Science Publishers (1993), 685-6934.
4. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Routes of the Transformation of Biomass into Chemicals*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
5. A. Kołodziejczyk, *Naturalne związki organiczne*, PWN Warszawa 2003.
6. F. Berube, A. Khadhraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Optimizing Silica Synthesis for the Preparation of Mesoporous Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 49 6977-6985.

## MODYFIKACJA CHITOZANU KATECHOLAMI

**P. SOBOLEWSKI, S. OLEJNIK**, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Instytut Polimerów, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 45, 70-311 Szczecin.

**Abstract:** Przeprowadzona została synteza chitozanu o wysokiej masie cząsteczkowej (CHI 43040) z grupami katecholowymi zawartymi w kwasie hydrokawowym (HCA). Głównym założeniem pracy badawczej był dobór odpowiednich wartości pH oraz środowiska buforującego, który umożliwiłby skrócenie czasu reakcji i zwiększenie wartości procentowej modyfikacji chitozanu. Najważniejszym aspektem było skrócenie czasu trwania syntezy. Na podstawie wcześniej prowadzonych prac badawczych zdecydowano o zastosowaniu czasu trwania procesu 3 h; 5 h. Otrzymane produkty procesu zbadano pod kątem podstawowych właściwości fizykochemicznych. Przeprowadzono ocenę składu chemicznego oraz wyliczono procent modyfikacji materiału. Pozwoliło to zoptymalizować proces z technologicznego punktu widzenia. Ułatwi to wykorzystanie otrzymanego polimeru w wielu dziedzinach nauki.

**Wprowadzenie:** Wzrasta zainteresowanie materiałami polimerowymi, które pochodzą ze źródeł odnawialnych. Uzyskiwanie substancji pochodzących ze źródeł odnawialnych jest bardzo ekologiczne, ale również nie wymaga wielkich nakładów finansowych. Jest to wielka alternatywa dla zasobów nieodnawialnych, ponieważ w przyszłości może być tak, że zabraknie danego surowca. Bardzo istotnym aspektem jest wytworzenie coraz to nowych monomerów, które w połączeniu z innymi monomerami w łatwy sposób będą ulegały procesowi biodegradacji.

Chitozan jest kopolimerem (1,4- $\beta$ -)-2-acetyloamino-2-dezoksy-D-glukopiranozy i (1,4- $\beta$ -)-2-amino-2-dezoksy-D-glukopiranozy. Polisacharyd zaliczany do polimerów naturalnych. Zawiera bardzo reaktywną grupę aminową oraz pierwszo- i drugorzędowe wiązania wodorotlenowe. Głównym źródłem chitozanu jest chityna, która w reakcji deacetylacji ulega przemianom w chitozan [1]. W związku z tym, że chitozan jest polimerem naturalnym możemy pozyskać go ze skorupiaków morskich takich jak: kraby lub kryle. Innym sposobem naturalnego otrzymania chitozanu są niektóre grzyby, których ściany komórkowe są zbudowane właśnie z tego włóknistego polimeru [2]. Chitozan jest materiałem biodegradowalnym, wiąże się to również z jego nietoksycznością. Wykazuje się działaniem antibakteryjnym. Jest bardzo reaktywnym biopolimerem. Dobrze łączy się z innymi polimerami. Jego jedyną wadą jest brak rozpuszczalności w wodzie [3].

Chitozan może być depolimeryzowany w celu zmniejszenia masy cząsteczkowej i lepkości, poprawiając tym samym rozpuszczalność w środowisku wodnym. Rozpuszczalność chitozanu może być także modyfikowana przez deacetylację lub przez wprowadzenie reszt hydrofobowych do cząsteczki. Właściwości chitozanu (np. mukoadhezja, zwiększona zdolność wchłaniania) zależą od obecności dodatniego ładunku na polimerze [4].

Katechole zostały odkryte jako te biorące udział w niezwykle obszernym zakresie procesów biochemicznych. Taka wszechstronność pozwala na uczestnictwo w wielu

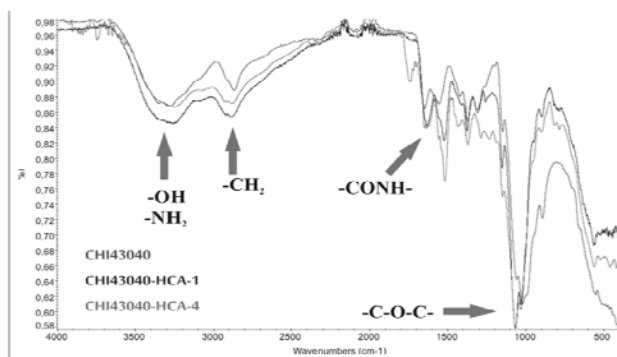


naturalnych cyklach i funkcjach rozciągających się od właściwości adhezyjnych organizmów morskich, aż do przechowywania niektórych jonów metali przejściowych.

Omawiane związki są pochodnymi benzenu z dwoma sąsiadującymi ze sobą grupami hydroksylowymi umieszczonymi w pozycji orto. Na przykład, neuroprzekazniki katecholamin, takie jak adrenaliny i noradrenaliny spełniają istotne role biochemiczne. Natomiast pochodne katecholi można znaleźć w wielu środowiskach, jako te o bardzo dobrym stopniu fizykochemicznej i chemicznej wszechstronności. Skutkiem tego jest coraz większe stosowanie tych związków jako materiałów funkcjonalnych.

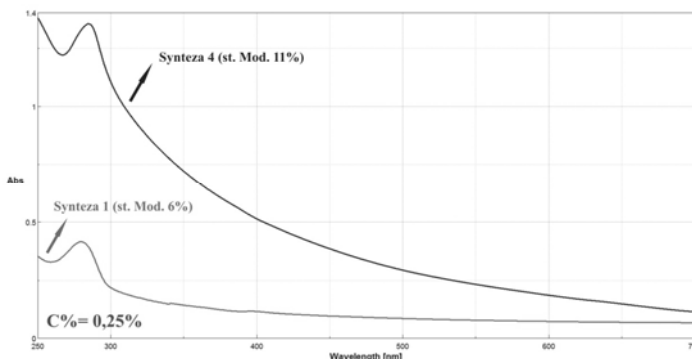
**Część eksperymentalna i wyniki:** W pierwszym etapie procesu technologicznego otrzymywania modyfikowanego chitozanu rozpuszczono chitozan w 0,1 M kwasie solnym. Następnie za pomocą buforu MES ustawiono odpowiednią wartość pH. Proces prowadzono na mieszadło magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia się reagentów. Gdy mieszanina stała się jednorodna dodano kwas hydrokawowy oraz katalizator EDC. Następnie reakcja była prowadzona przez 3 lub 5 godzin w stałych warunkach (temperatura pokojowa), chroniona przed światłem. W drugim etapie procesu przeprowadzono dializę, aby usunąć nie przereagowane odczynniki. Płyn dializacyjny użyty do tego procesu to wodny roztwór soli NaCl ( $C_M=0,1$ ), a stosunek rozcieńczenia: 1:100. Mieszaninę dializacyjną najpierw wymieniano co około 2 godziny (3 razy), a potem pozostawiono na całą noc; łącznie przebieg procesu trwał 16 godzin. Trzecim etapem procesu była liofilizacja. Po dializie roztwory polimeru były przelane na szalki i zamrożone. Następnie rozpoczęto liofilizację, która trwała około 48 godzin, aż do całkowitego wysuszenia materiału. Parametry procesu to ciśnienie obniżone do wartości 0,04 mbar i temperatura  $-50^{\circ}\text{C}$ . Łącznie przeprowadzono 4 syntezy.

Stosunek molowy reagentów względem grup aminowych chitozanu nie ulegał zmianie i dla każdej z wykonanych syntez wynosił 1/1/1. Cztery przeprowadzone syntezy trwały 3 godziny. Została zrealizowana również próba 5-cio godzinna, jednak nie zmieniała ona znacząco stopnia modyfikacji materiału, dlatego nie jest uwzględniana. Reakcje, w których został zastosowany bufor MES o stężeniu molowym 0,05 i  $\text{pH}=4,7$  wyszły pomyślnie. Produkt końcowy był barwy białej co oznacza, że nie nastąpił proces utlenienia grup katecholowych. Stopień modyfikacji dla tych materiałów wyniósł 6% i 11%. Niestety wykorzystanie w dwóch reakcjach buforu MES o stężeniu molowym 0,1 i  $\text{pH}=5,7$  skutkowało otrzymaniem produktu nierozpuszczalnego w wodzie, a więc nie nadającego się dla zaplanowanych potrzeb. Oba te materiały cechowały się różowo-brązowym kolorem, charakterystycznym dla utlenionych grup katecholowych.



Rys. 1. Widma w podczerwieni dla materiałów rozpuszczalnych w wodzie.

Piki o długości falowej ok.  $3440\text{ cm}^{-1}$  są związane z występowaniem dwóch nakładających się na siebie pasm pochodzących od grup karboksylowych i aminowych. Przy długości falowej ok.  $2868\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano występowanie pasma  $-\text{CH}_2-$ . Piki odpowiadające długości falowej ok.  $1652\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$  charakteryzują wiązanie amidowe. Przy liczbie falowej ok.  $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  zaobserwowano pasmo  $-\text{C-O-C}-$ , wskazujące na obecność wiązań eterowych.



Rys. 2. Widmo UV-vis dla materiałów CHI43040-HCA-1 i CHI43040-HCA-4 o stężeniu  $0,25\%$

Na wykresie widać, że wartość absorbancji przy długości fali  $280\text{ nm}$ , jest niemalże trzy razy większa dla syntezy czwartej (CHI43040-HCA-4) o stopniu modyfikacji  $11\%$ .

**Wnioski:** Na podstawie przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

Otrzymałam materiał, w prostszy i o wiele szybszy sposób niż opis w literaturze. Wpływ czasu trwania syntezy powyżej  $3\text{ godzin}$  na stopień modyfikacji jest niewielki. pH ma istotny wpływ na stopień modyfikacji materiału. Prowadzenie reakcji w buforze jest korzystne, ze względu na łatwą manipulację i utrzymanie wartości pH. Zastosowana metoda dała zadowalający stopień modyfikacji, więc nie było potrzeby zwiększenia stosunku molowego reagentów. Na widmie FTIR widać

wyrażnie powiększone powierzchnie pików pochodnych chitozanu w stosunku do chitozanu niemodyfikowanego, przy długości fali wiązań amidowych, co świadczy o pomyślnym przebiegu modyfikacji, według założonego mechanizmu. Otrzymane materiały z syntez 1,4 są dobrze rozpuszczalne w wodzie, co pozwala na ich dalsze wykorzystanie. Badanie na spektrofotometrze UV-Vis wykazało, że materiały posiadają charakterystyczny pik dla katecholi, co umożliwiło obliczenie stopnia modyfikacji dla syntez 1,4: 6%, 11%.

### **Literatura**

1. Lee H., Dellatore S., Miller W., Messersmith P.; Mussel- Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings, *Science* 2007, 318, 426-430.
2. Mucha M.; Chitozan wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych, *WNT*, 2010, 18-19.
3. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R., Chiellini E.; Chitosan- A versatile semi- synthetic polymer in biomedical applications, *Progres in Polymer Science (Oxford)*, 2011, 983.
4. Hermanson G.; Zero- Length Crosslinkers, *Bioconjugate Techniques*, 2013, 259-262.
5. Kim K., Ryu J., Lee D., Lee H.; Bio- inspired catechol conjugation converts water- insoluble chitosan into a highly water- soluble, adhesive chitosan derivative for hydrogels and LbL assembly, *Biomaterials Science*, 2013, 1, 783-790.

## AMONIOWE CIECZE JONOWE NA BAZIE SUROWCÓW NATURALNYCH – PRZEGLĄD WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNYCH

**P. OSSOWICZ**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

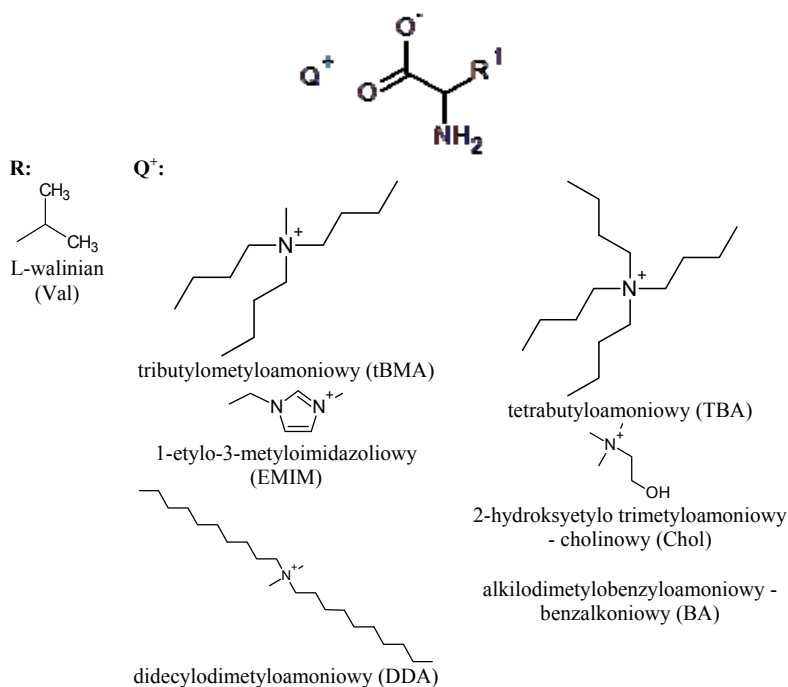
**Abstract:** Przedstawiono zestawienie i porównanie właściwości fizykochemicznych amoniowych cieczy jonowych z anionem aminokwasowym. Przegląd dotyczy zarówno badań własnych jak również danych literaturowych. Porównano takie właściwości jak: stabilność termiczna, temperatury przemian fazowych, skręcalność właściwa, lepkość oraz rozpuszczalność w wodzie i typowych rozpuszczalnikach organicznych. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ kationu na opisane właściwości. Do badań wybrano następujące kationy: tetrabutylamoniowy (TBA), tributylometylamoniowy (tBMA), didecyldimetylamoniowy (DDA), 2-hydroksyetylotrimetylamoniowy (Chol), alkilobenzylodimetylamoniowy (benzalkoniowy) (BA) i 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMIM). Wszystkie analizowane związki otrzymano we własnym zakresie i poddano identyfikacji za pomocą spektroskopii NMR, FT-IR i UV-Vis.

**Wprowadzenie:** Ciecze jonowe zostały opisane jako rozpuszczalniki projektowalne, co oznacza, że ich właściwości mogą być dopasowane do konkretnego procesu. Główną zaletą tego typu związków, jest praktycznie pomijalna prężność par, wysoka stabilność termiczna, zdolność rozpuszczania różnych materiałów oraz wysoka przewodność jonowa. Poprzez proste zmiany w strukturze jonów można wpływać m.in. na ich lepkość, gęstość, temperaturę topnienia i hydrofobowość. Ze względu na swoje unikatowe właściwości ciecze jonowe znalazły zastosowanie w wielu reakcjach, jako rozpuszczalnik lub/i katalizator lub w elektrochemii jako elektrolity [1-6]. Najnowszy trend w dziedzinie cieczy jonowych dotyczy związków o wysokiej biodegradowalności, otrzymywanych z naturalnych źródeł o możliwie szerokim zakresie zastosowań. Największym zainteresowaniem cieszą się chiralne ciecze jonowe, otrzymane poprzez modyfikacje aminokwasów. W ramach niniejszej pracy otrzymano, zidentyfikowano i określono właściwości fizykochemiczne aminokwasowych cieczy jonowych, w których anion aminokwasowy pochodził od L-waliny.

### Część eksperymentalna i wyniki:

**Surowce:** Wszystkie stosowane aminokwasowe ciecze jonowe były syntezowane we własnym zakresie, z dostępnych handlowo wodorotlenków lub prekursorów chlorkowych. Wykorzystano wodorotlenek tetrabutylamoniowy (Fluka, roztwór wodny - 40%), chlorek benzalkoniowy (Fluka,  $\geq 95\%$ ), chlorek choliny (Fluka,  $\geq 97\%$ ), chlorek didecyldimetylamoniowy (Merck, roztwór 50% w 2-propanolu/wodzie, 2:3), chlorek 1-etylo-3-metyloamoniowy (Sigma-Aldrich, 98%), chlorek tributylometylamoniowy (Merck, 75%), L-walinę (ROTH,  $\geq 99\%$ ).

**Metodyka syntezy:** Organiczne wodorotlenki, za wyjątkiem handlowego wodorotlenku tetrabutylamoniowego ([TBA][OH]) otrzymano w wyniku wymiany anionu chlorkowego przy użyciu żywicy jonowymiennej Amberlite®IRA 402. Następnie wodorotlenek poddano bezpośredniej reakcji z L-walinalą. Reakcję prowadzono przy równomolowym stosunku aminokwasu do wodorotlenku w temperaturze 25°C przez 24 h. Po zakończeniu reakcji oddestylowano wodę na wyparce rotacyjnej (60°C, 2 hPa). Następnie produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C przez 24 h.



**Rys.1.** Amoniove ciecze jonowe z anionem L-walinianowym

**Metody analityczne:** Identyfikacji otrzymanych aminokwasowych cieczy jonowych dokonano techniką magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopii FT-IR i UV-Vis. Widma  $^1\text{H}$  NMR oraz  $^{13}\text{C}$  NMR zarejestrowano przy użyciu spektrometru Bruker DPX-400. Widma FT-IR zarejestrowano, stosując aparat Nicolet 380 Thermo Electron Corporation, jako nośnik zastosowano KBr (technika pastylki). Widma UV-Vis wykonano za pomocą aparatu Spectroquant® Pharo 300 Spectrophotometer firmy Merck w roztworach wodnych. Pomiary skręcalności właściwej przeprowadzono polarymetrem Autopol IV firmy Rudolph Research Analytical. Lepkość mierzono reometrem Ares (Rheometric Scientific) w zależności od temperatury (25–65°C), używając ok. 2 cm<sup>3</sup> próbki. Stabilność termiczną badano termogravimetrycznie, stosując analizator termogravimetryczny TG 209 F1 Libra firmy Netzsch (prędkość grzania 10°/min, przepływ azotu: 10 cm<sup>3</sup>/min, powietrze: 25 cm<sup>3</sup>/min, w zakresie temp. 25–800°C). Temperatury przemian fazowych aminokwasowych cieczy jonowych określono metodą różnicowej kalorymetrii

skaningowej (DSC), przy użyciu różnicowego kalorymetru Q-100 (TA Instruments, USA) w zakresie temperatur od  $-75^{\circ}\text{C}$  do  $+150^{\circ}\text{C}$  z szybkością grzania  $10^{\circ}/\text{min}$  w atmosferze azotu. Rozpuszczalność cieczy jonowych określono zgodnie z powszechnie akceptowaną metodyką [7].

**Omówienie wyników:** W wyniku reakcji odpowiednich wodorotlenków organicznych z L-walinią otrzymano sole organiczne L-waliny ([KAT][Val]) z wydajnościami 95–98% (tabela 1). Wszystkie były bezbarwnymi cieczami w temperaturze pokojowej.

**Tab. 1.** Organiczne sole L-waliny

Ciecz jonowa	M, g/mol	Wydajność, %	Czystość, %	Postać
[TBA][Val]	358,61	98	99	bezbarwna ciecz
[tBMA][Val]	314,20	98	99	bezbarwna ciecz
[EMIM][Val]	227,32	96	98	bezbarwna ciecz
[Chol][Val]	220,32	96	99	bezbarwna ciecz
[DDA][Val]	442,78	95	98	bezbarwna ciecz
[BA][Val]	440,70	95	98	bezbarwna ciecz

Ich lepkość, w zależności od struktury kationu wynosiła od 1,507 do 3,246 Pa·s (tabela 2) i zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury w badanym zakresie  $25\text{--}65^{\circ}\text{C}$ . Najmniejszą lepkość wykazywała sól [TBA][Val], a największą [EMIM][Val]. Wyraźnie największą stabilnością cechowała się sól z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, dla której 5-proc. ubytek masy zarejestrowano w temperaturze  $194,6^{\circ}\text{C}$ . Wszystkie otrzymane związki były optycznie czynne (tabela 1). Skręcalność właściwa zależała udziału aminokwasu w soli.

**Tab. 2.** Właściwości soli L-waliny

Ciecz jonowa	$\eta$ , Pa·s		$T_d$ , $^{\circ}\text{C}$		$T_z$ , $^{\circ}\text{C}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$
	$25^{\circ}\text{C}$	$65^{\circ}\text{C}$	5%	50%			
[TBA][Val]	1,507	0,148	150,0	178,9	-53,4	+4,10	+14,70
[tBMA][Val]	3,246	1,019	156,0	189,0	-55,8	+4,07	+12,79
[EMIM][Val]	5,525	1,420	194,6	242,2	-73,7	+6,16	+14,00
[Chol][Val]	Nb	Nb	168,9	213,3	-74 [8]	+6,81	+15,00
[DDA][Val]	2,837	0,417	143,0	199,5	Nb	+2,60	+11,52
[BA][Val]	Nb	Nb	149,5	175,6	Nb	+2,69	+11,85

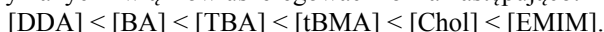
Nb – nie badano

Wszystkie otrzymane sole L-waliny rozpuszczały się w wodzie, etanolu, acetonie, octanie etylu i chloroformie. Były natomiast nierozpuszczalne w eterze dietylowym, benzenie i n-heksanie (tabela 3).

Tab. 3. Rozpuszczalność soli L-waliny

Ciecz jonowa	Woda	Etanol	Aceton	Octan etylu	Chloroform	Eter dietylowy	Benzen	n-heksan
[TBA][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-
[tBMA][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-
[EMIM][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-
[Chol][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-
[DDA][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-
[BA][Val]	+	+	+	+	+	-	-	-

**Wnioski:** Zastosowana metoda syntezy gwarantuje wysokie wydajności organicznych soli L-waliny oraz cechuje się prostotą wykonania, a przede wszystkim brakiem konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych – reakcja prowadzona jest w wodzie. Wszystkie otrzymane sole można zaliczyć do chiralnych cieczy jonowych. Związki te charakteryzuje duża lepkość. Stabilność termiczną otrzymanych związków uszeregować można następująco:



Przy czym najbardziej trwała termicznie okazała się sól zawierająca kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Badane związki wykazują zgodny kierunek skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego z wyjściowym aminokwasem (L-walinalą), a ich wartości bezwzględne są w każdym przypadku niższe niż wyjściowych aminokwasów, co związane jest ze zmniejszeniem udziału części aminokwasowej w związku.

### Literatura

1. K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, J. Am. Chem. Soc. 127(8) (2005) 2398.
2. M. Earle, K. Seddon, Clean Solvents Alternative Media for Chemical Reactions and Processing, American Chemical Society (2000) dostępny w internecie: <http://pubs.acs.org/isbn/9780841237797>.
3. Kirk-Othmer Chemical Technology and the Environment (1st ed.), volume 1, Wiley-Interscience, New Jersey 2007.
4. P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis (2nd ed.), volume 1, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
5. P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis (2nd ed.), volume 2, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
6. P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, Angew. Chem. Int. Ed. 39(21) (2000) 3772.
7. A. I. Vogel, Preparatyka Organiczna, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1984.
8. Q.-P. Liu, X.-D. Hou, N. Li, M.-H. Zong, Green Chem., 14 (2012) 304.

## SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA NOWYCH MATERIAŁÓW - MOLIBDENIANÓW(VI), WOLFRAMIANÓW(VI) ORAZ MOLIBDENIANO(VI)- WOLFRAMIANÓW(VI) OŁOWIU(II) I PRAZEODYMU(III)

**M. PIĄTKOWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

**Abstract:** Nowe molibdeniany(VI), wolframiany(VI) oraz molibdeniano(VI)-wolframiany(VI) ołowiu(II) i prazeodymu(III) opisane ogólnymi wzorami:  $Pb_{1-3x}\square_xPr_{2x}MoO_4$ ,  $Pb_{1-3x}\square_xPr_{2x}WO_4$  oraz  $Pb_{1-3x}\square_xPr_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x(s)}$ , gdzie  $\square$  oznacza wakancje w sieci kationowej, otrzymano w reakcji przebiegającej w fazie stałej pomiędzy  $PbMO_4$  i  $Pr_2(MO_4)_3$  gdzie M = Mo lub W. Nowe roztwory stałe krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazują strukturę typu szelitu. Właściwości termiczne oraz wartość przerwy energetycznej badanych próbek roztworowych zależą od koncentracji jonów  $Pr^{3+}$  w sieci krystalicznej matrycy, tj.  $PbMoO_4$  lub  $PbWO_4$ . Nowe pustowęzłowe, substytucyjne roztwory stałe są izolatorami, a ich wartość przerwy energetycznej  $E_g > 3$  eV.

**Wprowadzenie:** Dotowane jonami ziem rzadkich molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) metali stanowią bardzo ważną grupę materiałów stosowanych w wielu dziedzinach zaawansowanej techniki takich jak: optyka, optoelektronika, elektronika i ceramika. Ze względu na swoją odporność chemiczną, wysoką trwałość termiczną i unikalne właściwości spektroskopowe stosowane są one jako lasery krystaliczne wzbudzane diodą świecącą (z ang. *diode pumped solid-state lasers DPSSLs*). Podwójne molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) domieszkowane jonami  $Eu^{3+}$  stanowią wysokowydajne luminofory emitujące światło o długości fali z zakresu barwy czerwonej. Takie luminofory są potencjalnymi materiałami do zastosowania w diodach świecących (z ang. *light emitting diodes LEDs*).

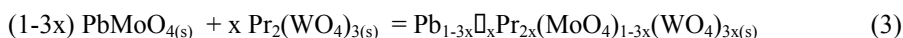
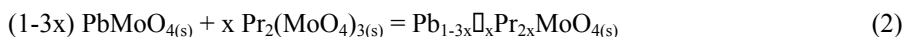
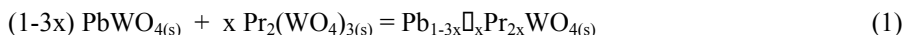
Badania prowadzone od szeregu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, dotyczące wzajemnej reaktywności w fazie stałej molibdenianów(VI) oraz wolframianów(VI) *d*- i *f*-elektronowych metali, wykazały istnienie substytucyjnych, pustowęzłowych roztworów stałych opisanych następującymi wzorami:  $Cd_{1-3x}\square_xRE_{2x}MoO_4$  oraz  $Cd_{1-3x}\square_xRE_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ , gdzie RE=Pr-Yb, a  $\square$  oznacza wakancje (luki) w sieci kationowej [1-4]. Wartość parametru *x* nie przekracza 0,25 [1-4]. Zakres homogeniczności roztworów maleje w miarę jak maleje promień jonu pierwiastka ziem rzadkich [1-4]. Nowe roztwory stałe krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazują strukturę szelitu. Badania spektroskopowe roztworów otrzymanych z udziałem jonów  $Nd^{3+}$  oraz  $Yb^{3+}$  wykazały, że są one obiecującymi materiałami do zastosowań laserowych. Ich niektóre parametry optyczne znacznie przewyższają analogiczne wartości powszechnie stosowanego materiału laserowego jakim jest Nd:YAG [2-4].



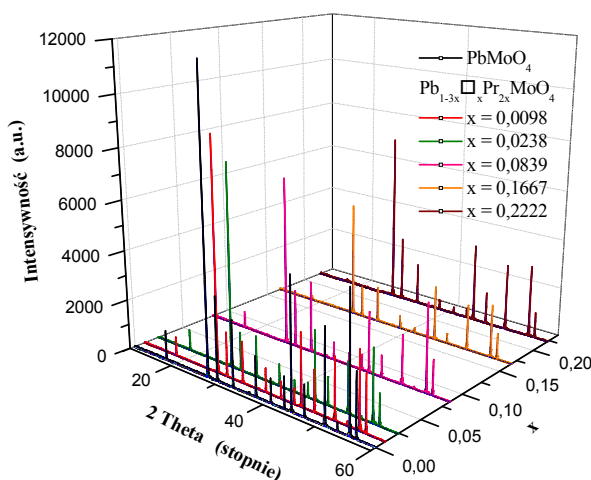
Z kolei roztwór stały  $\text{Cd}_{1-3x}\text{Pr}_x\text{Eu}_{2x}\text{MoO}_4$  jest obiecującym nowym luminoforem emitującym światło z zakresu barwy czerwonej [3].

**Część eksperymentalna i wyniki:** Do syntez zastosowano:  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  oraz  $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ , otrzymane w wyniku ogrzewania, w atmosferze powietrza, odpowiednich mieszanin tlenków, tj.  $\text{PbO}/\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO}/\text{WO}_3$ , oraz mieszanin  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  z  $\text{MoO}_3$  lub z  $\text{WO}_3$ . Przygotowano szereg mieszanin  $\text{PbWO}_4/\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{PbMoO}_4/\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  oraz  $\text{PbMoO}_4/\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$  o różnej zawartości molibdenianu(VI) lub wolframanu(VI) prazeodymu(III). Maksymalna zawartość  $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$  lub  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  w wyjściowych próbkach wynosiła 50,00 % mol. Mieszanki te ogrzewano w atmosferze powietrza, w 12-godzinnych etapach i w temperaturach z zakresu 850–1040°C. Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia, homogenizowano w młynku agatowym, a następnie poddawano analizie metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Jednofazowe próbki zawierające nowe roztwory stałe oraz matryce tych roztworów ( $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{PbWO}_4$ ) poddano badaniom metodami: IR, DTA-TG oraz UV-vis-NIR. Dokonano również pomiarów gęstości metodą piknometryczną.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowe pustowęzłowe, substytucyjne roztwory stałe, których tworzenie opisują poniższe równania reakcji:



Zakres homogeniczności tych roztworów wynosi  $0 < x \leq 0,2222$ , co odpowiada maksymalnej, wynoszącej 40,00 % mol., zawartości  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  lub  $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$  w mieszaninach wyjściowych. Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek roztworu  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_x\text{MoO}_4$ .



Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek roztworu stałego  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_x\text{MoO}_4$

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w strukturze  $\text{PbMoO}_4$  lub  $\text{PbWO}_4$  linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych wszystkich analizowanych roztworów przesuwają się w stronę większych wartości kątów  $2\theta$ . Na podstawie wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych obliczono parametry komórki elementarnej każdego z otrzymanych roztworów. Wykazano, że krystalizują one w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazują strukturę typu szelitu ( $\text{CaWO}_4$ ). W tabeli 1 zamieszczono wzory roztworów stałych otrzymanych w reakcji  $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$  z  $\text{PbMoO}_4$  oraz obliczone dla tych roztworów wartości parametrów komórki elementarnej.

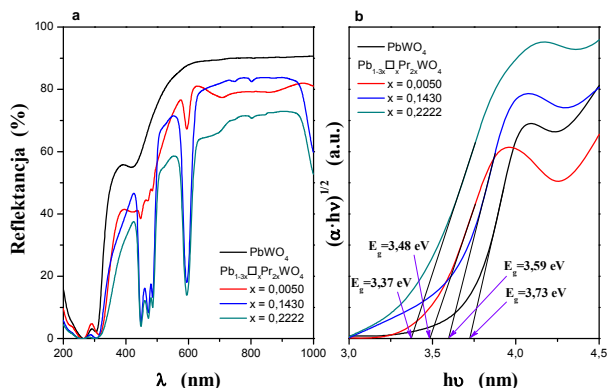
**Tab. 1.** Obliczone parametry  $a$  i  $c$  tetragonalnej komórki elementarnej wybranych próbek roztworu  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_x\text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$

Wzór roztworu stałego		Stałe sieciowe [nm]	
		$a$	$c$
$x = 0$	$\text{PbWO}_4$ (czysta matryca)	0,544105	1,21196
$x = 0,0050$	$\text{Pb}_{0,9850}\text{Pr}_{0,0050}\text{Pr}_{0,0100}(\text{MoO}_4)_{0,9850}(\text{WO}_4)_{0,0150}$	0,543961	1,21162
$x = 0,0098$	$\text{Pb}_{0,9706}\text{Pr}_{0,0098}\text{Pr}_{0,0196}(\text{MoO}_4)_{0,9706}(\text{WO}_4)_{0,0294}$	0,544041	1,21127
$x = 0,0238$	$\text{Pb}_{0,9286}\text{Pr}_{0,0238}\text{Pr}_{0,0476}(\text{MoO}_4)_{0,9286}(\text{WO}_4)_{0,0714}$	0,543885	1,20969
$x = 0,0455$	$\text{Pb}_{0,8635}\text{Pr}_{0,0455}\text{Pr}_{0,0910}(\text{MoO}_4)_{0,8635}(\text{WO}_4)_{0,1365}$	0,543216	1,20765
$x = 0,0839$	$\text{Pb}_{0,7483}\text{Pr}_{0,0839}\text{Pr}_{0,1678}(\text{MoO}_4)_{0,7483}(\text{WO}_4)_{0,2517}$	0,542529	1,20251
$x = 0,1430$	$\text{Pb}_{0,5710}\text{Pr}_{0,1430}\text{Pr}_{0,2860}(\text{MoO}_4)_{0,5710}(\text{WO}_4)_{0,4290}$	0,541150	1,19959
$x = 0,1667$	$\text{Pb}_{0,4999}\text{Pr}_{0,1667}\text{Pr}_{0,3334}(\text{MoO}_4)_{0,4999}(\text{WO}_4)_{0,5001}$	0,539606	1,19606
$x = 0,2000$	$\text{Pb}_{0,4000}\text{Pr}_{0,2000}\text{Pr}_{0,4000}(\text{MoO}_4)_{0,4000}(\text{WO}_4)_{0,6000}$	0,538082	1,19256
$x = 0,2222$	$\text{Pb}_{0,3334}\text{Pr}_{0,2222}\text{Pr}_{0,4444}(\text{MoO}_4)_{0,3334}(\text{WO}_4)_{0,6666}$	0,537727	1,19076

Wyznaczone parametry ( $a$  i  $c$ ) tetragonalnej komórki elementarnej maleją wraz ze wzrostem zawartości jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w strukturze  $\text{PbMoO}_4$  lub  $\text{PbWO}_4$ . Wynika to z faktu, że duże jony  $\text{Pb}^{2+}$ , których promień dla liczby koordynacyjnej 8 wynosi 129 pm podstawiane są znacznie mniejszymi jonami  $\text{Pr}^{3+}$  o promieniu 112,6 pm. Ponadto zaobserwowano, że parametry sieciowe spełniają prawo Vegarda, tzn. obserwuje się liniową zależność ich wartości w funkcji stopnia wbudowania jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w strukturę  $\text{PbMoO}_4$  lub  $\text{PbWO}_4$ .

Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Pr}^{3+}$  zmienia się temperatura topnienia otrzymanych roztworów w stosunku do temperatury topnienia czystej matrycy. W przypadku wolframianów(VI) ołowiu(II) i prazeodymu(III) temperatura topnienia próbek roztworowych jest niższa w porównaniu do temperatury topnienia czystej matrycy, czyli  $\text{PbWO}_4$  (1118°C). Natomiast temperatura topnienia jednofazowych próbek roztworowych molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) ołowiu(II) i prazeodymu(III), wraz ze wzrostem zawartości jonów  $\text{Pr}^{3+}$ , początkowo rośnie w stosunku do temperatury topnienia  $\text{PbMoO}_4$  (1040°C), osiągając wartość maksymalną 1058°C dla roztworu, dla którego wartość parametru  $x=0,0098$ , a następnie temperatura ta maleje, osiągając wartość 1029°C dla roztworu granicznego ( $x=0,2222$ ).

Stwierdzono, że substytucyjne, pustowęzłowe roztwory stałe są izolatorami o przerwie energetycznej  $E_g > 3$  eV. Jej wartość zależy od koncentracji jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w strukturze matrycy i zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia tych jonów. Największą wartość  $E_g$  w przypadku  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}\text{WO}_4$  wykazywał roztwór



Rys. 2. (a) - Widma UV-vis-NIR wybranych próbek roztworu  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}\text{WO}_4$ ; (b) - zależność  $(\alpha hv)^{1/2}$  w funkcji energii fotonu  $hv$  z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej  $E_g$

dla którego  $x \approx 0,175$ , a w przypadku  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  roztwór, dla którego wartość parametru  $x$  wynosi ok. 0,18 (Rys. 2).

**Wnioski:** Próbkę nowych, substytucyjnych i pustowęzłowych, roztworów stałych  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}\text{WO}_4$  oraz  $\text{Pb}_{1-3x}\text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$  otrzymano w wyniku ogrzewania, w atmosferze powietrza, mieszanin:  $\text{PbWO}_4/\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{PbMoO}_4/\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  oraz  $\text{PbMoO}_4/\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ . Zakres homogeniczności tych roztworów to przedział  $0 < x \leq 0,2222$ . Wszystkie próbki roztworowe krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę typu szelitu. Otrzymane roztwory są izolatorami o przerwie energetycznej  $E_g > 3$  eV, która zmienia się nieliniowo wraz ze wzrostem stopnia wbudowania jonów  $\text{Pr}^{3+}$  w strukturę matrycy ( $\text{PbMoO}_4$  lub  $\text{PbWO}_4$ ).

**Podziękowania:** Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. ZUT, promotorowi pracy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.

### Literatura

- [1] E. Tomaszewicz, E. Filipek, H. Fuks, J. Typek, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 1511-1522.
- [2] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, G. Boulon, *J. Mat. Chem.*, 22 (2012) 14896-14906.
- [3] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, G. Boulon, *J. Mat. Chem. C*, 3 (2015) 4057-4069.
- [4] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, J. Boulon, *J. Lumin.*, 169 (2016) 755-764.

## **ZASTOSOWANIE PROCESU FOTOKATALIZY DO OCZYSZCZANIA WODY Z ZANIECZYSZCZEŃ FARMACEUTYCZNYCH**

**M. REJEK, A. ANTONIEWICZ, J. GRZECHULSKA-DAMSZEL, A. W. MORAWSKI,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Farmaceutyki są stale wprowadzane do środowiska, a ich obecność wpływa na jakość wody pitnej, zdrowie ludzkie oraz ekosystem. Jest to ważny powód, aby usuwać je z wody, a fotokataliza wydaje się być odpowiednią do tego metodą, gdyż często prowadzi do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń. Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu, który może być stosowany w postaci proszku lub osadzony na nośniku. Celem niniejszej pracy było zbadanie aktywności procesu fotokatalizy w usuwaniu sertraliny z wody. Rozkład tego farmaceutyku przeprowadzono w reaktorze przepływowym, stosując dwie różne konfiguracje procesu: z fotokatalizatorem rozproszonym w mieszaninie reakcyjnej oraz unieruchomionym na tkaninie szklanej. Badania wykazały, że ditlenek tytanu wykazuje wysoką skuteczność degradacji sertraliny w środowisku wodnym, osiągając nieco większą aktywność w przypadku fotokatalizatora rozproszonego w roztworze. Można stwierdzić, że proces fotokatalizy z użyciem obu konfiguracji zaproponowanych w niniejszej pracy może być z powodzeniem stosowany do usuwania z wody sertraliny.

**Wprowadzenie:** Farmaceutyki były obecne w środowisku od wielu lat, ale ich dokładną ilość w wodach powierzchniowych i gruntowych zbadano dopiero niedawno. Poskutkowało to wykryciem leków i ich metabolitów w wielu krajach, dlatego zaczęto je klasyfikować jako rozwijający się typ zanieczyszczeń. Farmaceutyki są stale wprowadzane do środowiska z miejskich odpadów, szpitali, przemysłu farmaceutycznego, a także z gospodarstw domowych i rolnych [1]. Ich obecność wpływa na jakość wody pitnej, zdrowie ludzkie, a także na ekosystem. Sertralina, czyli jeden z częściej stosowanych leków antydepresyjnych, nawet w małym stężeniu może spowodować zmniejszenie populacji stawonogów oraz może zahamować wzrost wodorostów [2]. Jest to ważny powód, aby usuwać ten oraz inne farmaceutyki z wody. Niestety często są one odporne na biodegradację i trudne do usunięcia z zanieczyszczonej wody za pomocą konwencjonalnych metod. Fotokataliza wydaje się być odpowiednią metodą degradacji produktów leczniczych i ich metabolitów, gdyż cieszy się dużym zainteresowaniem w procesach oczyszczania wody z odpornych zanieczyszczeń organicznych. W dodatku jest to metoda, która zazwyczaj prowadzi do całkowitej ich mineralizacji [3]. Najczęściej stosowanym, w oczyszczaniu ścieków, fotokatalizatorem jest ditlenek tytanu, ponieważ wykazuje wysoką fotoaktywność, trwałość chemiczną, jest nietoksyczny, stosunkowo tani i powszechnie dostępny [4]. Ditlenek tytanu może być stosowany

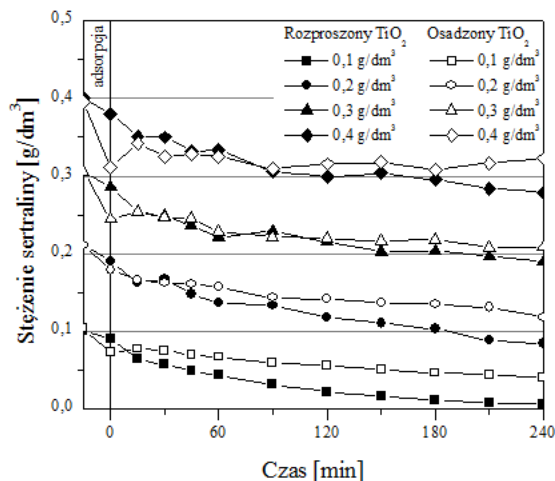
w postaci proszku zawieszony w mieszaninie reakcyjnej lub może zostać osadzony na nośniku takim jak szkło, węgiel aktywny, stal nierdzewna, zeolity, Teflon, tekstylia i inne [5].

Celem niniejszej pracy było zbadanie aktywności fotokatalitycznej ditlenku tytanu w procesie degradacji leku antydepresyjnego - sertraliny, w środowisku wodnym. Fotokatalityczny rozkład tego farmaceutyku przeprowadzono w reaktorze przepływowym, stosując dwie różne konfiguracje procesu: z fotokatalizatorem rozproszonym w mieszaninie reakcyjnej oraz unieruchomionym na tkaninie szklanej umieszczonej w pobliżu lampy UV.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Ditlenek tytanu Aeroxide P25 wyprodukowany przez firmę Evonik Industries AG stosowany był jako fotokatalizator w obu konfiguracjach procesu. W celu wytworzenia wkładu fotoaktywnego, ditlenek tytanu dodano do 500 ml etanolu i powstałą zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków na czas 1 godziny. Następnie dwukrotnie wykonano następującą czynność: zanurzenie w zawieszynie tkaniny szklanej na czas 30 sekund i suszenie jej w temperaturze 105°C przez 15 minut. Ostatnim etapem wytwarzania fotokatalizatora osadzonego na nośniku była stabilizacja termiczna w temperaturze 150°C.

W celu przeprowadzenia reakcji fotokatalitycznego rozkładu sertraliny w roztworze wodnym użyto laboratoryjnego reaktora przepływowego firmy Trojan Technologies. W skład reaktora wchodzi: lampa rtęciowa zamknięta w komorze reakcyjnej, pompa oraz naczynie reaktora. Do naczynia reaktora wprowadzano roztwór sertraliny o znanym stężeniu początkowym, wytworzony poprzez rozpuszczenie tabletek leku Asertra firmy KRKA-Polska S.A. w wodzie destylowanej. Fotokatalizator w postaci wkładu umieszczano w komorze reakcyjnej, natomiast w przypadku ditlenku tytanu w postaci proszku, rozpraszano go w roztworze. W trakcie trwania procesu używano mieszadła magnetycznego. Z naczynia reakcyjnego substrat pompowano do komory reakcyjnej i następnie zawracano z powrotem do naczynia reaktora. Po 15 minutach, przeznaczonych na adsorpcję farmaceutyku na powierzchni fotokatalizatora, włączano lampę UV i pobierano próbki w określonych odstępach czasu. Zmianę stężenia sertraliny w trakcie reakcji badano za pomocą spektrofotometru UV-Vis firmy Jasco.

Badania wykazały, że ditlenek tytanu wykazuje wysoką skuteczność degradacji sertraliny w środowisku wodnym w przypadkach obu konfiguracji. Jak widać na poniższym wykresie fotokatalizator unieruchomiony na nośniku wykazał się mniejszą skutecznością niż  $\text{TiO}_2$  rozproszony w roztworze, co może być spowodowane zmniejszeniem ilości miejsc aktywnych na powierzchni fotokatalizatora w miejscu jego styku z nośnikiem. W przypadku stężenia  $0,1 \text{ g/dm}^3$ , po 240 minutach, w przypadku rozproszonego fotokatalizatora rozkładowi uległo 93% sertraliny, a dla fotokatalizatora na nośniku było to jedynie 61%. Wraz z rosnącym stężeniem początkowym, stopień degradacji maleje w obu przypadkach i, dla przykładu, uzyskuje odpowiednio 30% i 18% w przypadku stężenia  $0,4 \text{ g/dm}^3$ .



Rys. 1. Zmiany stężenia sertraliny w czasie procesu fotokatalizy przy różnym stężeniu początkowym

**Wnioski:** Podsumowując, można stwierdzić, że proces fotokatalityczny z użyciem rozproszonego w roztworze ditlenku tytanu jak i fotokatalizatora osadzonego na tkaninie szklanej może być z powodzeniem stosowany do usuwania z wody sertraliny. Obie konfiguracje wykazują pozytywne i negatywne aspekty. Proces prowadzony z fotokatalizatorem rozproszonym w roztworze jest bardziej skuteczny, ale ditlenek tytanu unieruchomiony na nośniku umożliwia eliminację kłopotliwego etapu usuwania fotokatalizatora z roztworu po zakończeniu procesu.

### Literatura

1. A. Szymonik, J. Lach, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15 (2012) 249-263.
2. J. Giebułtowiec, G. Nałęcz-Jawecki, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104 (2014) 103-109.
3. A.Y.C. Tong, R. Braund, D.S. Warren, B.M. Peake, *Central European Journal of Chemistry*, 10 (2012) 989-1027.
4. R. Yuan, R. Guan, P. Liu, J. Zheng, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293 (2007) 80-86.
5. M. Grześkowiak, R.J. Wróbel, D. Moszyński, S. Mozia, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, J. Przepiórski, *Adsorption Science and Technology*, 32 (2014) 765-773.

## ANTYBAKTERYJNE WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW WZBOGACONYCH O MODYFIKOWANE FOTOKATALIZATORY

P. ROKICKA<sup>1</sup>, A. MARKOWSKA-SZCZUPAK<sup>1</sup>, E. KUSIAK-NEJMAN<sup>1</sup>, M. JANUS<sup>1,2</sup>, A.W. MORAWSKI<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, <sup>2</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Sanitarnej, al. Piastów 50, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Celem badań było określenie skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli*, ATCC 25922 szczep K12 w kontakcie z betonem wzbogaconym w ditlenek tytanu. W badaniach wykorzystano 6 rodzajów betonów, wzbogaconych w fotokatalizatory otrzymane poprzez modyfikacje ditlenku tytanu pobranego bezpośrednio z linii produkcyjnej Grupy Azoty, Zakładów Chemicznych Police S.A. Trzy fotokatalizatory otrzymano poprzez kalcynowanie TiO<sub>2</sub> w temperaturze 100°C, 300°C i 600°C w atmosferze argonu. Kolejne trzy powstały w wyniku modyfikacji TiO<sub>2</sub> azotem, poprzez wygrzewanie w obecności wody amoniakalnej w temperaturach 100°C, 300°C i 600°C. Płytki betonowe, wykonane z cementu wzbogaconego w 10% dodatek odpowiedniego fotokatalizatora, umieszczono w dwóch osobnych szalkach Petriego, wypełnionych wodą. Jeden zestaw umieszczano pod źródłem światła UV-VIS, a drugi umieszczono w ciemności, w temperaturze 37°C. Doświadczenia prowadzono w czasie 90 minut. Ilość bakterii pozostających w wodzie określano za pomocą metody rozcieńczeń dziesiętnych i podawano jako CFU/ml. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że płytki betonowe wzbogacone o fotokatalizatory otrzymane na bazie ditlenku tytanu(IV) aktywowane światłem UV-VIS wywołują fotokatalityczne unieszkodliwienie bakterii *Escherichia coli* obecnych w wodzie.

**Wprowadzenie:** Niedobory wody stają się jednym z największych zagrożeń XXI wieku. Prawie miliard ludzi nie ma dostępu do czystej wody pitnej, a 2,6 miliarda ludzi na świecie nie ma podstawowych warunków sanitarnych. Brak wody pitnej lub jej zła jakość przyczyniają się do wzrostu liczby zachorowań i śmiertelności w Krajach Trzeciego Świata. Według danych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) oraz UNICEF co roku z powodu spożywania skażonej mikroorganizmami wody umiera około 3,57 milionów osób. Większość z nich stanowią dzieci (co minutę umiera troje dzieci) [1]. Wraz ze wzrastającym deficytem wody, dużego znaczenia nabiera nie tylko jej oszczędzanie, ale również poszukiwanie bardziej efektywnych metod oczyszczania i uzdatniania dostępnych jej źródeł. Powszechnie stosowane metody uzdatniania wody takie jak chlorowanie czy ozonowanie są dość drogie i wymagają wykorzystania specjalistycznej aparatury (ozonowanie). Ponadto często prowadzą do tworzenia się szkodliwych i rakotwórczych związków pośrednich np. w czasie chlorowania powstają chloropochodne takie jak

trihalogenometany (THM). Za największą wadę dostępnych metod należy jednak uznać niepełną dezynfekcję wody [2-3]. W ostatnim czasie zwiększyła się ilość badań, których celem jest opracowanie metody skutecznej eliminacji drobnoustrojów z wody [4-5]. Jedną z proponowanych metod jest fotokatalityczna dezynfekcja wody z wykorzystaniem ditlenku tytanu(IV) [6-7]. Związek ten indukowany światłem powoduje rozkład wielu zanieczyszczeń np. związków organicznych [8-9]. Działa hamująco na wzrost bakterii, alg i wirusów pozostając bez negatywnego wpływu na zdrowie człowieka [4]. W literaturze przedmiotu, można znaleźć dane, wskazujące, że  $TiO_2$  dodany do materiałów budowlanych, takich jak cement czy beton, pozwoli usunąć niepożądane drobnoustroje z powietrza [10-11]. Wydaje się, że fotokatalityczne materiały budowlane mogłyby być również wykorzystane do budowy zbiorników zaporowych czy basenów komunalnych budowanych. Przechowywana w nich woda podlegałaby procesowi dezynfekcji solarnej SODIS (ang. *Solar Water Disinfection Process*), wspomaganą procesem fotokatalitycznym zachodzącym na powierzchni materiałów z których wykonano zbiorniki.

Celem pracy było określenie skuteczności fotokatalitycznej dezynfekcji wody, zawierającej bakterie *Escherichia coli* w kontakcie z betonami wzbogaconymi w ditlenek tytanu.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Badania skuteczności dezynfekcji przeprowadzono dla 6 rodzajów betonów, wzbogaconych w fotokatalizatory otrzymane przez modyfikację ditlenku tytanu pobranego bezpośrednio z linii produkcyjnej Grupy Azoty, Zakładów Chemicznych Police S.A. Trzy spośród badanych fotokatalizatorów otrzymano poprzez kalcynowanie w temperaturze 100°C (T/100°C), 300°C (T/300°C) i 600°C (T/600°C) w atmosferze argonu. Kolejne trzy zostały zmodyfikowane azotem w celu zwiększenia ich aktywności w świetle widzialnym. Ditlenek tytanu z Grupy Azoty, Zakłady Chemiczne Police S.A. wygrzewano w obecności wody amoniakalnej w temperaturach: 100°C (NT/100°C), 300°C (NT/300°C) i 600°C (NT/600°C). Płytki betonowe otrzymano poprzez mieszanie cementu BetonFix M-15 firmy Kreisel (Polska) oraz odpowiedniego fotokatalizatora i wody destylowanej. Domieszka fotokatalizatora stanowiła 10% zaprawy. Próby kontrolne stanowiły płytki betonowe bez dodatku ditlenku tytanu. Gotowa zaprawa masy betonowej została rozlana do form silikonowych o wymiarach 20 mm × 20 mm × 6 mm. Uformowane płytki pozostawiono do wyschnięcia. Suszenie płytek przeprowadzono w warunkach kontrolowanej wilgotności i temperatury (25°C) przez 28 dni. Fotokatalizatory oraz płytki betonowe otrzymano w Zakładzie Technologii Wody i Inżynierii Środowiska, Instytutu Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ZUT w Szczecinie. Doświadczenia nad dezynfekcją wody wzbogaconej w bakterie *E. coli* przeprowadzono stosując autorską metodykę badawczą. Analizowane próbki betonu umieszczono w dwóch osobnych sterylnych szalkach Petriego, wykonanych ze szkła kwarcowego (transparentnego dla promieniowania UV), o średnicy 12 cm. W doświadczeniach wykorzystywano dwudziestoczerogodzinną kulturę bakterii, w bulionie odżywczym. Przygotowane kostki betonu umieszczono na dnie szalki Petriego, zawierającej 70 ml 0,9% roztworu NaCl (izotoniczny roztwór wody). Do wody dodawano następnie 0,3 ml dwudziestoczerogodzinnej zawiesiny bakterii



*E. coli*. W wykonywanych doświadczeniach początkowa liczba bakterii wynosiła ok  $1,5 \times 10^4$  CFU/ml. Szalki umieszczano na mieszadle magnetycznym i mieszano z prędkością ok. 200 obr/min. Całość nakrywano górną płytką. Jeden zestaw umieszczano pod źródłem światła UV-VIS w odległości 15 cm (ochrona przed przegrzaniem). Termometr umieszczony pod lampą wskazywał temperaturę  $35 \pm 37^\circ\text{C}$ . Drugi zestaw, przygotowany w ten sam sposób, umieszczono w warunkach ciemnych (kontrola), w temperaturze  $37^\circ\text{C}$ . Po upływie 0, 15, 20, 30, 45, 60, 75 i 90 minut od rozpoczęcia doświadczenia określano stopień dezaktywacji bakterii w wodzie. W tym celu pobierano 1 ml zawiesiny, a następnie wykonywano szereg rozcieńczeń dziesiętnych, w roztworze izotonicznym (0,9% NaCl). Z rozcieńczeń  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  pobrano 0,3 ml i umieszczano na płytkach Petriego z pożywką PCA (BIOCORP, Polska). Płytki inkubowano w temperaturze  $37^\circ\text{C}$ . Po upływie 24h zliczano widoczne kolonie bakterii. Stężenie bakterii w analizowanym roztworze wody podawano jako CFU/ml.

Podczas pierwszego etapu badań określono przeżywalność bakterii *Escherichia coli* w wodzie, która miała kontakt z płytkami betonowymi wykonanymi z cementu komercyjnego. Stwierdzono, że dziewięćdziesięciminutowe naświetlanie (światło UV-VIS) zawiesiny bakterii *E. coli*, w kontakcie z kostką betonową wykonaną z cementu komercyjnego, nie spowodowało efektu dezynfekcyjnego. W analizowanej wodzie pozostawały żywe bakterie. Ich stężenie wynosiło  $3,02 \times 10^4$  CFU/ml. Z kolei w wodzie inkubowanej w ciemności (kontrola) stwierdzono, że liczba bakterii wynosiła  $8,5 \times 10^4$  CFU/ml. Proces dezynfekcji okazał się o wiele skuteczniejszy gdy zastosowano płytki betonowe wzbogacone 10% dodatkiem fotokatalizatorów otrzymanych na bazie ditlenku tytanu z Grupy Azoty, Zakładów Chemicznych Police S.A. Zastosowanie katalizatora kalcynowanego w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  (T/ $100^\circ\text{C}$ ), który aktywowano światłem UV-VIS, spowodowało usunięcie bakterii *Escherichia coli* z wody już po 60 minutach. Dla płytek betonowych wzbogaconych o katalizatory T/ $300^\circ\text{C}$  i T/ $600^\circ\text{C}$  czas konieczny do usunięcia bakterii z wody wynosił 75 minut. Taki sam wynik otrzymano dla płytek betonowych wzbogaconych w modyfikowane azotem fotokatalizatory tytanowe. W ciemności badane betony, wzbogacone w fotokatalizatory T/ $100^\circ\text{C}$  - T/ $600^\circ\text{C}$  oraz NT/ $100^\circ\text{C}$  - NT/ $600^\circ\text{C}$ , nie wykazywały właściwości antibakteryjnych. Na tej podstawie stwierdzono, że główną przyczyną śmierci bakterii w roztworach wodnych naświetlanych UV-VIS był proces fotokatalizy.

**Wnioski:** Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że fotokatalizatory otrzymane na bazie ditlenku tytanu(IV) aktywowane światłem UV-VIS wywołują fotokatalityczną unieszkodliwienie bakterii *Escherichia coli* obecnych w wodzie.

Zastosowanie fotokatalizatora T/ $100^\circ\text{C}$  uzyskanego po kalcynacji w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  pozwalało na pełną dezynfekcję już po 60 minutach naświetlania światłem UV-VIS.

Fotokatalizatory tytanowe mogą być wykorzystane jako komponent cementów stosowanych do wykonania wylewek betonowych basenów lub zbiorników na wodę pitną.

## **Literatura**

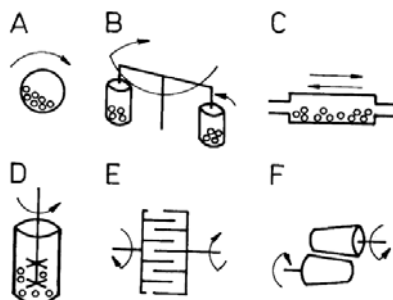
1. Raport WHO/UNICEF Progress on sanitation and drinking water 2015 update and MDG assessment, ISBN: 9 789241 509145.
2. G. Huaa, D.A. Reckhow, *Water Research*, 41 (2007) 1667-1678.
3. U. von Gunten, *Water Research*, 37 (2003) 1443-1467.
4. C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, *Comptes Rendus Chimie*, 11 (2008) 107-113.
5. J. Curiel-Esparza, M.A. Cuenca-Ruiz, M. Martin-Utrillas, J. Canto-Perello, *Water*, 6 (2014) 2732-2747.
6. S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazariz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, Photocatalysis and disinfection of water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (2011) 390-398.
7. O.K. Dalryple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 27-38.
8. V. Augugliarao, M. Bellarditaa, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13 (2002) 224-245.
9. M.J. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, *Catalysts*, 2 (2012) 527-601.
10. S. Guo, *Chinese Science Bulletin*, 54 (2002) 1137-1139.
11. J. Chen, C. Poon, *Building and Environment*, 44 (2009) 1899-1906.

## WPLYW NAPRĘŻEŃ POWIERZCHNIOWYCH NA PRZEBIEG REAKCJI KWASU SIARKOWEGO(VI) Z SUROWCAMI TYTANOWYMI

S. TYLUTKA, M. JABŁOŃSKI, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

**Abstract:** W pracy omówiono wstępne wyniki badań nad wpływem aktywacji mechanicznej na przebieg reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi.

**Wprowadzenie:** „Mechanochemia to gałąź chemii, która związana jest z przemianami chemicznymi i fizykochemicznymi substancji we wszystkich stanach skupienia, otrzymana na skutek energii mechanicznej [1]”, definicja ta została po raz pierwszy wprowadzona do literatury przez Heinicke w 1984r., a jej treść jest powszechnie akceptowana po dziś dzień [1-2]. Aktywację mechaniczną przeprowadza się zazwyczaj wykorzystując wysokoenergetyczne mielenie surowców za pomocą jednego z typów młynów - rys.1 [2-5].

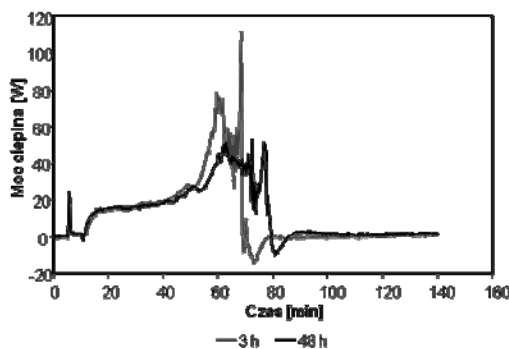


**Rys. 1.** Typy młynów stosowanych do obróbki mechanicznej; A- młyn kulowy, B – młyn planetarny, C – młyn wibracyjny, D – młyn kulowo-tarczowy; E – młyn pinowy, F – młyn rotacyjny [2]

Mechaniczna obróbka znacznie zwiększa powierzchnię właściwą mielonego surowca, powoduje zaburzenia w strukturze materiału powodując tym samym powstawanie nowych faz, bardziej podatnych na proces wyługowania [6-7]. Jednym z przykładów wykorzystania mechanicznej obróbki surowców, jest produkcja bieli tytanowej, zarówno metodą chlorkową jak i siarczanową. W swoich publikacjach Chen [4,7] zauważa, że w wyniku procesu mielenia faza ilmenitowa przekształca się w fazę pseudorutylową ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ) oraz  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  w atmosferze powietrza i tlenu [4]. Jednakże wyniki uzyskane przez Chen nie są jednoznaczne, gdyż przeglądając prace Welham i Lleerllyn [3] nie stwierdzono przemian fazowych w wyniku procesu mechanicznej aktywacji surowca tytanowego.

Surowce ilmenitowe w przemyśle pigmentowym są głównie wykorzystywane do produkcji ditlenku tytanu metodą siarczanową. Technologia ta jest oparta na rozpuszczaniu w stężonym kwasie siarkowym(VI) surowców ilmenitowych w podwyższonej temperaturze [3,6]. Oprócz tego reakcję tą można zaklasyfikować do reakcji typu hazard, ze względu na jej silnie egzotermiczny charakter oraz możliwość wydzielania się trujących substancji gazowych [3]. Jednym ze sposobów, który umożliwia kontrolowanie wydobywający się substancji gazowych, jest mechaniczna aktywacja surowca przy pomocy mielenia. Zastosowanie obróbki mechanicznej surowca według literatury wpływa nie tylko korzystnie na zmniejszenie emisji gazów, ale również znacznie poprawia rozpuszczalność ilmenitów w kwasie siarkowym oraz pozwala na obniżenie stężenia stosowanego kwasu [3,6-7]. W pracy omówiono wstępne wyniki badań prowadzonych nad wpływem naprężeń powierzchniowych na przebieg reakcji surowców ilmenitowych z kwasem siarkowym(VI).

**Część eksperymentalna i wyniki:** Badania nad reakcją kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi przeprowadzono zgodnie z opisem znajdującym się w opracowaniu [8]. Ze względu na szczególne warunki przebiegu reakcji (emisja gazów, możliwość wybuchu termicznego, silnie żrące środowisko reakcji) do wykonania pomiarów wykorzystano kalorymetr nieizotermicznie - nieadiabaticzny specjalnej konstrukcji, wyposażony w osłonę typu isoperiobol. Szczegóły opisujące stosowany kalorymetr zostały zawarte w publikacji oznaczonej indeksem [9]. Do przeprowadzenia doświadczenia wykorzystano surowiec tytanowy, jakim był ilmenit norweski, po określonym czasie od momentu jego zmielenia oraz nadmiarową ilość kwasu siarkowego(VI). Zainicjowanie reakcji następowało po wprowadzeniu do naczynia kalorymetrycznego surowca tytanowego. W trakcie prowadzonego procesu ciepło generowane przez mieszaninę reakcyjną było rejestrowane i przetwarzane w postaci graficznej na komputerze, a następnie analizowane, dając ogólne informacje na temat przebiegu procesu termokinetycznego reakcji. Na rys. 2 przedstawiono wstępne wyniki badań dotyczące wpływu aktywacji mechanicznej na termokinetykę reakcji kwasu siarkowego(VI) z ilmenitem norweskim. Ze wstępnej analizy wykresu mocy cieplnej - rys.2, można zauważyć, że czas jaki mija od momentu zmielenia surowca tytanowego do momentu jego wprowadzenia do reaktora, wywiera istotny wpływ na przebieg krzywej termokinetycznej.



**Rys. 2.** Wykres termokinetyki reakcji ilmenitu norweskiego z kwasem siarkowym(VI) w tych samych warunkach temperatury początkowej 80°C i stężenia początkowego kwasu 84% lecz przy różnych czasach od momentu zmielenia surowca tytanowego

**Wnioski:** Na podstawie danych literaturowych oraz własnych obserwacji, stwierdzono, że aktywacja mechaniczna może istotnie wpływać zmianę warunków początkowych reakcji, poprzez obniżenie temperatury inicjacji reakcji bądź zmniejszenia stężenia używanego kwasu siarkowego(VI). Ponadto według wstępnych obserwacji zauważono, że naprężenia powierzchniowe mogą mieć istotny wpływ na termokinetykę prowadzonej reakcji.

### Literatura

1. P. Baláž, *Inter. J. Miner. Process.*, 72 (2003) 341 - 354.
2. P. Baláž, Springer-Verlag Heidelberg, Ch. 1 (2008) p. 1 - 29.
3. N.J. Welham, D.J. Llerlyn, *Miner. Eng.* (1998), Vol. 11, No 9, pp. 827 - 841.
4. Y. Chen, J.S. Williams, S.J. Campbell, G.M. Wang, *Miner. Sci. Eng.*, A271 (1999) 485 -490.
5. I.J. Lin, S. Nativ, *Mater. Sci. Eng.*, 39 (1979) 193.
6. Ch. Li, B. Liang, S. P. Chen, *Hydrometallurgy*, 82 (2006) 93 - 99.
7. C. Sasikumar, D.S. Rao, S. Srikanth, B. Ravikumar, N.K. Mukhopadhyay, S.P. Mehrotra, *Hydrometallurgy*, 75 (2004) 189 - 204.
8. M. Jabłoński, A. Przepiera, *J Therm Anal Calorim.*, 65 (2001) 583-90.
9. M. Jabłoński, S. Tylutka, *J Therm Anal Calorim.*, 124 (2016) 355-361.



## PLAKATY





## METODY OTRZYMYWANIA GRAFENU W ODNIESIENIU DO JEGO DALSZEGO ZASTOSOWANIA

**M. ADAMSKA, A. JĘDRZEJEWSKA, U. NARKIEWICZ,**  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział  
Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej  
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** Grafen cieszy się szczególną popularnością ze względu na swoje unikalne właściwości, przekładające się na szeroką gamę zastosowań. Dotychczas opracowane metody syntezy grafenu, stosuje się w zależności od przeznaczenia materiału.

**Wprowadzenie:** Od momentu odkrycia grafenu, cieszy się on bardzo dużą popularnością, ze względu na swoje specyficzne właściwości. Obecnie szczególnie istotne jest opracowanie sposobów otrzymywania stabilnego i czystego grafenu na skalę przemysłową [1]. Naukowcy od wielu lat, podejmowali próby rozdzielania grafitu na jego części składowe, jednak próby te kończyły się niepowodzeniem lub dostarczały materiał składający się nie z pojedynczych warstw atomów węgla, lecz z kilkunastu takich warstw, często bardzo zdefektowanych [2]. Po raz pierwszy grafen udało się wyizolować w 2004 r., grupie brytyjsko-rosyjskich naukowców: Andre Geim i Konstantin Novoselov, za co otrzymali w 2010 r. nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Metoda preparatyki wykorzystana przez noblistów była bardzo prosta i polegała na odrywaniu kolejnych warstw rdzenia ołówka przy pomocy taśmy klejącej. Od tej pory powstało kilkanaście różnych metod otrzymywania grafenu [3].

**Otrzymywanie grafenu** Grafen otrzymuje się obecnie z grafitu naturalnego bądź syntetycznego, włókna węglowego, wysoce zorientowanego grafitu pirolitycznego, węglowodorów nasyconych i nienasyconych o stosunkowo małej masie cząsteczkowej oraz węglowodorów aromatycznych jedno lub kilku pierścieniowych, zawierających heteroatomy, a także związki tlenowe lub związki nieorganiczne [2], [4].

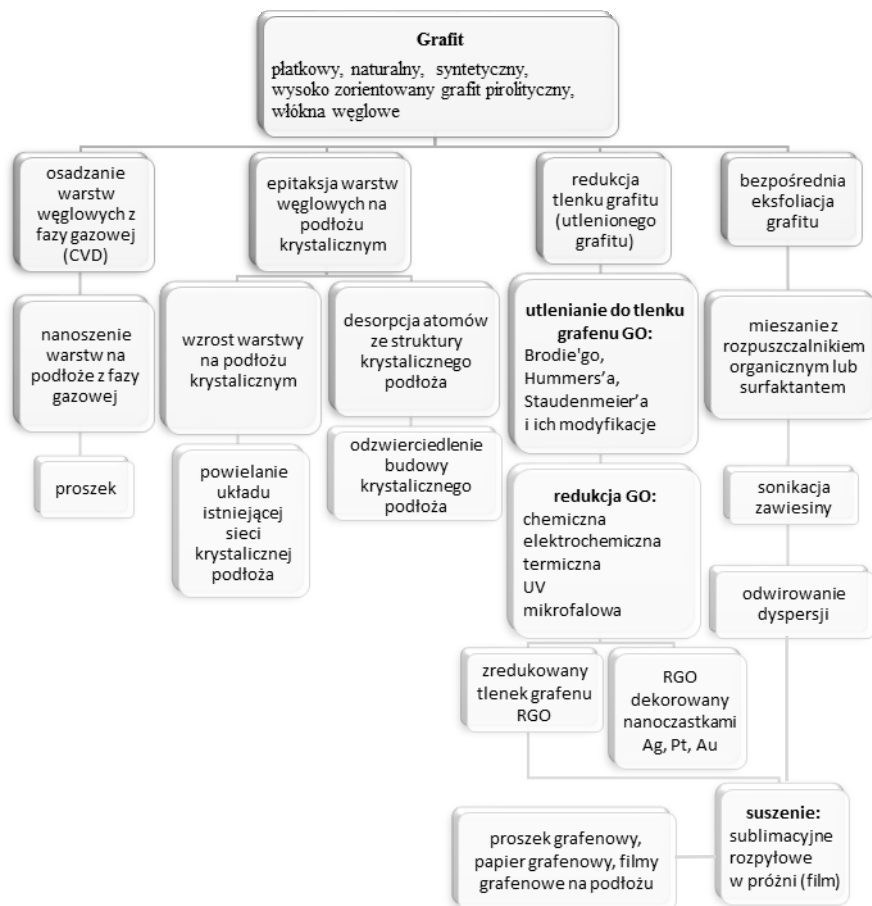
Wśród głównych metod otrzymywania grafenu należy wymienić [1]:

- epitaksję warstw węglowych na podłożu krystalicznym,
- osadzanie warstw węglowych z fazy gazowej (CVD),
- redukcję tlenku grafitu (utlenionego grafitu),
- eksfoliację grafitu.

Metody te zobrazowano na wykresie Rys.1.

Wzrost epitaksjalny polega na osadzeniu się nowej warstwy o atomowej grubości na istniejącym podłożu krystalicznym. Istotą tego procesu jest powielanie układu istniejącej sieci krystalicznej podłoża. Jedną z odmian epitaksji jest desorpcja atomów pierwiastka ze struktury krystalicznego podłoża, w wysokich temperaturach. W efekcie otrzymuje się produkt, który pod względem chemicznym zawiera wyłącznie te pierwiastki, które nie zostały usunięte, a pod względem strukturalnym odzwierciedla budowę krystalicznego podłoża [1]. Metoda ta tylko częściowo spełniała oczekiwania naukowców, ponieważ próbki grafenu tworzą

warstwy o różnej grubości, co przekłada się na zmienne właściwości wytwarzanego materiału [2].



Rys.1. Podstawowe metody otrzymywania grafenu

Metody CVD stanowią inną grupę metod związanych z osadzaniem warstw. Koreańscy fizycy opracowali produkcję grafenu tą metodą. Osadzali na podłożu metalicznym warstwę grafenu, który w dalszych etapach był trawiony. Źródłem węgla w tej metodzie najczęściej są węglowodory [2]. Wykorzystując tę technikę można osadzać cienkie warstwy, o grubości do kilku  $\mu\text{m}$  [5].

Otrzymywanie grafenu z tlenku grafitu jest najpopularniejszą metodą otrzymywania tego materiału. Surowcem jest tutaj tlenek grafitu (GO), powstający w wyniku utleniania grafitu. Proces składa się z następujących etapów: utleniania do tlenku grafenu, jego redukcji i suszenia [1], [6]. Najbardziej rozpowszechnione techniki otrzymywania tlenku grafitu są metody opracowane przez Brodie, Hummers'a,

Staudenmeier'a [7] oraz ich modyfikacje. Analogicznie do utleniania, redukcję GO także można przeprowadzać na szereg różnych sposobów, tj. [1]:

- poprzez działanie odpowiednio dobranymi rozpuszczalnikami,
- metodami elektrochemicznymi
- metodami chemicznymi
- poprzez działanie odpowiednio dobranymi elektrolitami,
- metodami termicznymi
- poprzez wygrzewanie w wysokiej temperaturze,
- poprzez traktowanie promieniowaniem o odpowiedniej długości fali.
- poprzez zastosowanie promieniowania UV

Eksfoliacja opiera się na zawieszeniu materiałów zbudowanych z uporządkowanych warstw węglowych [8] w cieczy o niskim napięciu powierzchniowym, a następnie poddaniu takiej zawiesiny działaniu ultradźwięków. W ten sposób ze struktury prekursora wyodrębniane są płatki grafenu. Do otrzymania grafenu tą metodą nie są niezbędne środki interkalacyjne, pod warunkiem użycia do tego celu odpowiednich rozpuszczalników [1]. Ważne znaczenie ma dobór takiego rozpuszczalnika, w wyniku użycia którego energia jego interakcji z grafitem równoważy energię wiążącą poszczególne warstwy grafenowe ze sobą [9], [10]. Proces otrzymywania grafenu metodą bezpośredniej eksfoliacji składa się z kilku etapów [8].

**Tab. 1.** Związek między metodą syntezy grafenu, a jego zastosowaniem

Metoda	Zastosowanie grafenu
CVD	ekrany dotykowe [2], sensory gazu [12], tranzystory [13], fotodetektory [14] i inne elementy stosowane w mikro- i nanoelektronice [1]
Wzrost epitaksjalny	detektory w bardzo precyzyjnych czujnikach gazów, gdzie wymagany jest materiał o bardzo wysokiej czystości, nieposiadający grup funkcyjnych, charakterystycznych dla RGO [15], technologia półprzewodników [1], grafenowe procesory polowe [2]
Redukcja GO	GO - mniej czułe detektory [15], dyspersje grafenowe, do produkcji powłok przewodzących elektryczność, RGO - detektor wodoru i tlenku węgla [16], tlenku azotu i amoniaku [17], oraz innych gazów [1], membrany [18], hydrożele, wykorzystywane w biotechnologii [1]
Eksfoliacja	wszędzie tam, gdzie wymagane jest użycie arkuszy o dużych rozmiarach (np. cienkie błony grafenowe), elektrody superkondensatora [1]

### Wnioski:

1. Wybór metody zależy od formy, w jakiej chcemy uzyskać grafen i jego późniejszego zastosowania.
2. Epitaksja pozwala na otrzymywanie dużych powierzchni wysokiej jakości grafenu, a sterowanie temperaturą pozwala osiągnąć większą liczbę warstw.
3. Metody epitaksjalne należą do drogich i czasochłonnych.
4. Syntezowanie grafenu z tlenku grafitu jest sposobem relatywnie niedrogim, pozwalającym uzyskać dość duże ilości materiału.
5. Jakość i właściwości materiału otrzymanego z tlenku grafitu zależą przede wszystkim od rodzaju utleniacza i środka redukującego.
6. Otrzymywanie grafenu z tlenku grafitu jest procesem długotrwałym, w którym otrzymanie kilku gramów materiału może zająć nawet kilka dni.
7. Grafen otrzymywany metodą CVD ma mniejszy zakres zastosowań, niż otrzymywany z grafitu.

8. Synteza poprzez utlenianie i redukcję lub bezpośrednia eksfoliacja, mają największe szanse na szybką komercjalizację.

Badania prowadzono w ramach projektu: LIDER/496/L-6/14/NCBR/2015 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

### **Literatura**

1. Ł. Smęadowski, R. Muzyk, Karbo, 2 (2013) 128.
2. M. Hebda, A. Łopata, Czasopismo techniczne. Mechanika, 22 (2012) 45.
3. A. Dimiev, D.V. Kosynkin, A. Sinitiskii, A. Slesarev, Z. Sun, J.M. Tour, Science, 331 (2011) 1168.
4. W. Torbicz, D.G. Pijanowska, Przegląd elektrotechniczny, 6 (2012) 1.
5. A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, 1988.
6. J.L. Paredes, S. Villar-Rodil, M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 298.
7. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, T. SonBinh Nguyen, R.S. Ruoff, Carbon, 45 (2007) 1558 .
8. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, Nature Nanotechnology, 3 (2008) 563.
9. A.S. Wajid, S. Das, F. Irin, H.S.T. Ahmed, J.L. Shelburne, D. Parviz, R.J. Fullerton, A.F. Jankowski, R.C. Hedden, M.J. Greek, Carbon, 50 (2012) 526.
10. Ch. Liu, G. Hu, H. Gao, Journal of Supercritical Fluids, 66 (2012) 99.
11. C. Barras, New Scientist 2009.
12. B.H. Chu, J. Nicolosi, C.F. Lo, W. Strupiński, S.J. Pearson, F. Ren, Electrochemical and Solide-State Letters, 7 (2011) 43.
13. J.B. Chahardeh International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering, 1 (2012) 193 .
14. T. Mueller, F. Xia, P. Avouris, Nature Photonics, 4 (2010) 297.
15. B.H. Chu, C.F. Lo, J. Nicolosi, C.Y. Chang, V. Chen, W. Strupinski, S.J. Pearton, F. Ren Sensors and Actuators B, 157 (2011) 500.
16. J.D. Fowler, M.J. Allen, V.C. Tung, Y. Yang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, ACS Nano 3 (2009) 301.
17. G.H. Lu, L.E. Ocola, J.H. Chen, Applied Physics Letters, 94 (2009) 083111.
18. K. Sheng, Y. Xu, Ch. Li, G. Shi, New Carbon Materials, 26 (2011) 9.

## **WPLYW MONTMORYLONITU NA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE SILIKONOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH**

**A. K. ANTOSIK, Z. CZECH**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

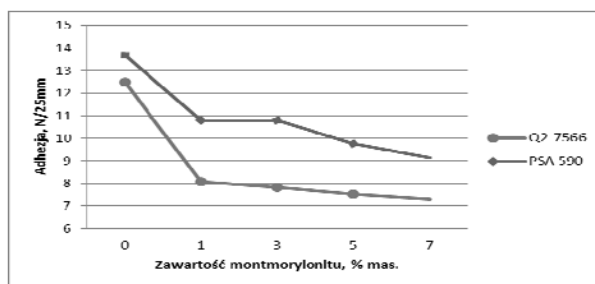
**Abstract:** Powszechnie wiadomo, że samoprzylepne kleje silikonowe są klejami do specjalnych zastosowań. Ze względu na swoje unikalne właściwości (doskonała adhezja do materiałów dehezyjnych, dobre właściwości mechaniczne), znalazły szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle jak i gospodarstwie domowym. Otrzymane taśmy samoprzylepne na bazie klejów silikonowych z montmorylonitem charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną i mogą zostać zastosowane w przemyśle ciężkim do łączenia ze sobą materiałów pracujących w podwyższonej temperaturze lub w astronautyce do montowania baterii słonecznych na satelitach i stacjach kosmicznych.

**Wprowadzenie:** Podstawowymi składnikami klejów są substancje wiążące (spoiwo, lepiszcze), środki zwiększające przyczepność (plastyfikatory, koalescenty), rozpuszczalniki, modyfikatory, stabilizatory i środki sieciujące. Historia klejów samoprzylepnych (PSA) sięga wynalazku R. Stanton Avery z 1935 roku, w którym otrzymano samoprzylepny produkt wykorzystując do jego produkcji pudełko po cygarach z dwoma wyciętymi otworami. Pojęcie kleje samoprzylepne charakteryzuje grupę klejów na bazie wielkocząsteczkowych polimerów cechujących się dobrą (spełniającą wymogi przemysłowe) adhezją oraz kohezją. Podstawową różnicą pomiędzy PSA a innymi rodzajami klejów są niezmiennie właściwości klejące w szerokim zakresie temperaturowym w czasie użytkowania, doskonała odporność na starzenie oraz stały poziom wytrzymałości na odrywanie. Kleje samoprzylepne mogą być zdefiniowane jako specjalna kategoria klejów, zachowujących w suchej postaci stałe właściwości klejące w temperaturze pokojowej. Naniesione, w ciekłej formie przez rakiel lub walce, jako warstwa polimeru na nośnik elastyczny (tkanina, folia, papier), wykazują bardzo długą żywotność klejenia. Warstwa samoprzylepna kleju tworzy się po odparowaniu fazy ciekłej (rozpuszczalnika) z roztworu lub wody z dyspersji polimerowej [1-4]. Samoprzylepne kleje silikonowe (Si-PSA) charakteryzuje wysoka elastyczność połączeń Si-O-Si, niewielkie oddziaływanie międzycząsteczkowe, niskie napięcie powierzchniowe, doskonała stabilność termiczna oraz transparentność dla promieniowania UV. Doskonałe właściwości elektryczne, duża odporność chemiczna oraz odporność na warunki atmosferyczne sprawia, że kleje silikonowe posiadają lepsze właściwości w porównaniu do innych typowych polimerowych klejów organicznych. Wykazują doskonałą adhezję do materiałów dehezyjnych o niskiej energii powierzchniowej oraz dobre właściwości mechaniczne w podwyższonych temperaturach. Ze względu na swoje unikalne właściwości silikonowe kleje samoprzylepne są szeroko stosowane w różnych gałęziach przemysłu [4-7].

**Część eksperymentalna i wyniki:** W celu obniżenia lepkości Si-PSA zostały rozcieńczone mieszaniną nadtlenku dichlorobenzoiłu DCIBPO w toluenie w wyniku czego otrzymano 50% roztwory. Następnie dodano montmorylonit (1% wag. w stosunku do masy polimeru). Całość mieszano do momentu uzyskania homogenicznej mieszaniny. Tak przygotowaną mieszaniną powlecano folię poliestrową o grubości 50  $\mu\text{m}$  za pomocą półautomatycznej powlekarzki opracowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie w celu uzyskania jednakowej grubości warstwy samoprzylepnej kleju na całej powierzchni. Powlekaną folię z klejem silikonowym suszono przez 10 min w kanale suszącym w temp 110°C, a następnie warstwę kleju zabezpieczono folią poliestrową o grubości 36  $\mu\text{m}$ . Gramatura badanych warstw klejów samoprzylepnych wynosiła 45 g/m<sup>2</sup>. W identyczny sposób przygotowano wszystkie badane próbki o różnej zawartości napełniacza, odpowiednio 3, 5 i 7% wag. w stosunku do suchej masy kleju.

Adhezję i kleistość Si-PSA z montmorylonitem mierzono, stosując maszynę wytrzymałościową ZWICK-ROELL Z010, odpowiednio wg międzynarodowych metod AFERA 4001 (adhezja) oraz AFERA 4015 (tack). Dla każdego z badanych klejów przeprowadzono 5 pomiarów. Badanie kohezji przeprowadzono wg metody FINAT. Wcześniej przygotowane paski folii poliestrowej wraz z warstwą kleju samoprzylepnego o szerokości 2,5 cm i długości 15 cm przyklejano do stalowej płytki i obciążano odważnikiem o masie 10 N. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w specjalnie do tego celu skonstruowanej maszynie i poddawano stopniowemu zwiększaniu temperatury od 20°C do około 240°C. Maszyna umożliwiała automatyczny odczyt czasu i temperatury, przy której następowało pęknięcie kohezyjne. Ponadto przeprowadzono badania kohezji w temperaturze 20 i 70°C wg międzynarodowej normy FINAT FTM 8 [2, 4-6].

Wraz ze wzrostem stężenia napełniacza w kleju odnotowano pogorszenie adhezji oraz kleistości badanych kompozycji kleju do podłoża stalowego. Wyniki adhezji przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Adhezja klejów silikonowych przy różnej zawartości montmorylonitu



Rys. 2. Kleistość klejów silikonowych przy różnej zawartości montmorylonitu

Dodatek napełniacza nie wykazał wpływu na kohezję samoprzylepnych klejów, natomiast zwiększył diametralnie odporność termiczną badanych filmów klejowych. Efekt ten był szczególnie widoczny przy zawartości 1% wag. napełniacza, przy którym pęknięcie adhezyjne następowało w temperaturze 242°C oraz 240°C, odpowiednio dla kompozycji klejów PSA Q2-7566 oraz PSA 590 (tab. 1).

Tab. 1. Kohezja klejów silikonowych i wytrzymałość termiczna przy różnej zawartości montmorylonitu

Kompozycja klejowa	Zawartość montmorylonitu [% wag.]	Wytrzymałość termiczna [°C]	Kohezja [h]	
			20°C	70°C
Q2-7566 + 1,5 % mas. DCIBPO	0	133	>72	>72
	1	242	>72	>72
	3	219	>72	>72
	5	216	>72	>72
	7	215	>72	>72
PSA 590 + 1,5 % mas. DCIBPO	0	110	>72	>72
	1	240	>72	>72
	3	219	>72	>72
	5	175	>72	>72
	7	167	>72	>72

**Wnioski:** Wraz ze wzrostem stężenia napełniacza w kompozycjach klejowych pogorszeniu ulegają właściwości adhezyjne oraz kleistość do stali. Natomiast właściwości kohezyjne nie ulegają zmianie, a odporność termiczna badanych sieciowanych silikonowych klejów samoprzylepnych z dodatkiem montmorylonitu odpowiednio polepsza się.

Otrzymane taśmy samoprzylepne charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną i mogą zostać zastosowane w przemyśle ciężkim do łączenia ze sobą materiałów pracujących w podwyższonej temperaturze lub w astronautyce do montowania baterii słonecznych na satelitach i stacjach kosmicznych.

## **Literatura**

1. A. K. Antosik, Z. Czech, *Wiadomości Chemiczne*, 69 (2015) 111.
2. Z. Czech, A. Butwin, *Wiadomości Chemiczne*, 63 (2009) 269.
3. B. Pang, C-M. Ryu, H-II. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2012) 276.
4. A. K. Antosik, P. Ragańska, Z. Czech, *Przemysł Chemiczny*, 94 (2015), 41.
5. A. K. Antosik, P. Ragańska, Z. Czech, *Polimery*, 59 (2014), 792.
6. A. K. Antosik, P. Bednarczyk, Z. Czech, *Chemik*, 69 (2015) 95.
7. H. S. Tan, W. R. Pfister, *PSTT*, 2 (1999) 60.



## WPLYW POTENCJAŁU AZOTUJĄCEGO NA SZYBKOŚĆ REAKCJI ROZKŁADU AMONIAKU Z ZASTOSOWANIEM KATALIZATORA ŻELAZOWEGO NA BAZIE WUSTYTU

**L. CZEKAJŁO, A. WITKOWSKA,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

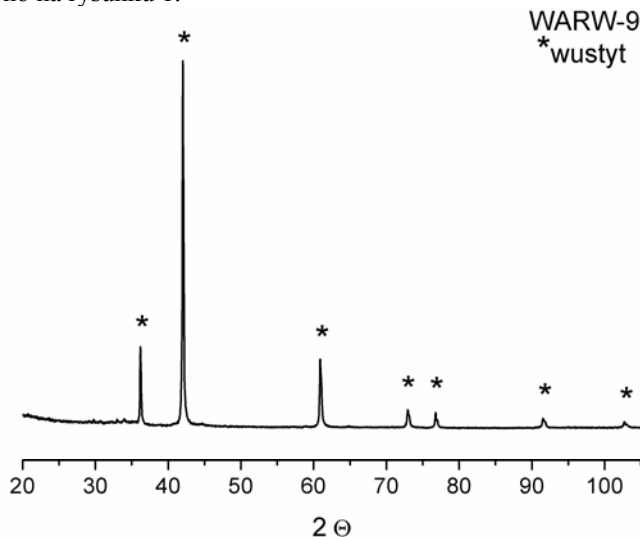
**Abstract:** Badaniu aktywności w reakcji rozkładu amoniaku poddano katalizator żelazowy WARW-9 na bazie wustytu. W trakcie pomiaru zarejestrowano przyrost masy próbki wywołany powstawaniem na jej powierzchni azotków żelaza. W wyniku analizy danych zaobserwowano wpływ składu fazowego próbki w trakcie trwania procesu na lokalne zmiany szybkości reakcji rozkładu amoniaku. Jednoczesne występowanie dwóch faz krystalograficznych dla temperatur 475°C i 500°C wpływa na wyhamowanie szybkości reakcji a w przypadku temperatur 400°C i 450°C nawet na spadek jej wartości. W temperaturze 500°C badany katalizator uzyskał najwyższą aktywność.

**Wprowadzenie:** Do głównych problemów współczesnego świata, które wiążą się z rozwojem cywilizacyjnym, zaliczyć można wyczerpujące się zasoby nieodnawialnych źródeł energii oraz zanieczyszczenie atmosfery wynikające ze stosowania konwencjonalnych metod ich przetwarzania. Aż 23% światowej emisji CO<sub>2</sub> pochodzi ze spalania paliw kopalnych [1]. W związku z powyższym coraz częściej poszukuje się alternatywnych metod pozyskiwania energii z wykorzystaniem takich surowców jak woda, wiatr czy energia słoneczna. W ostatnich latach do szeregu proekologicznych rozwiązań zaliczyć można również ogniwa paliwowe, wykorzystujące do pracy wodór wolny od zanieczyszczeń tlenkami węgla. Problemy z magazynowaniem tego gazu wpłynęły na ukierunkowanie badań pod kątem otrzymania go in situ przez rozkład związków bogatych w wodór, w tym głównie NH<sub>3</sub>. Z tego względu dużym zainteresowaniem cieszą się badania nad reakcją rozkładu amoniaku z zastosowaniem różnego rodzaju katalizatorów [2-4].

W poniższej pracy wykorzystano katalizator żelazowy na bazie wustytu, który zgodnie z doniesieniami Huazhanga Liu i współpracowników [5], ze względu na strukturę krystalograficzną prekursora i określony stosunek jonów żelaza Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (*R*), osiąga korzystne rezultaty w opozycyjnej reakcji syntezy amoniaku w porównaniu z tradycyjnym katalizatorem żelazowym na bazie magnetytu.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Katalizator WARW-9 na bazie wustytu promowany tlenkami glinu, wapnia i potasu otrzymano na drodze wytopu w instalacji przedstawionej w [6]. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej zbadano skład fazowy uzyskanego prekursora i potwierdzono obecność fazy wustytowej. Do wyznaczenia składu ilościowego badanej próbki wykorzystano analizę ICP-OES. Z użyciem metody manganometrycznej określono stosunek jonów żelaza *R*. Aktywność katalityczną w reakcji rozkładu amoniaku zbadano w rurowym reaktorze

różniczkowym wyposażonym w termogravimetr umożliwiającą pomiar masy oraz konduktometryczny analizator wodoru. Badaniu poddano około 0,5 g preredukowanego katalizatora w formie ziaren o rozmiarach 1,0-1,2 mm, ułożonego w postaci pojedynczej warstwy w koszyczku platynowym zawieszonym na ramieniu mechanizmu wagowego wewnątrz kwarcowego reaktora rurowego. Prekursor katalizatora WARW-9 poddano procesowi politermicznej redukcji wodorem w temperaturze 500°C. Testy aktywności katalitycznej w reakcji rozkładu amoniaku wykonano z zastosowaniem mieszaniny amoniakalno-wodorowej o zmiennym składzie (sumaryczny przepływ 200 cm<sup>3</sup>/min) w czterech różnych temperaturach 400°C, 450°C, 475°C i 500°C. Zmiana składu mieszaniny na wejściu do reaktora następowała po około 15 minutach, po ustaleniu się stanów stacjonarnych, w których zarówno skład fazy gazowej jak i stałej nie ulegał zmianie. Na podstawie bilansu masowego reaktora oraz wyników pomiaru stężenia H<sub>2</sub> ustalono ciśnienia cząstkowe wodoru (pH<sub>2</sub>) i amoniaku (pNH<sub>3</sub>) dla stanów stacjonarnych. Posłużyły one do obliczenia wartości potencjału azotującego, wyrażonego jako stosunek pH<sub>2</sub> i pNH<sub>3</sub> podniesionych do potęg równych współczynnikom stechiometrycznym w równaniu reakcji rozkładu amoniaku. Szybkość reakcji wyznaczono wykorzystując zależność przedstawioną w pracy [7]. Dyfraktogram prekursora katalizatora z zaznaczonymi refleksami charakterystycznymi dla fazy wustytu zgodnie z kartą JCPSD 00-006-0615 przedstawiono na rysunku 1.



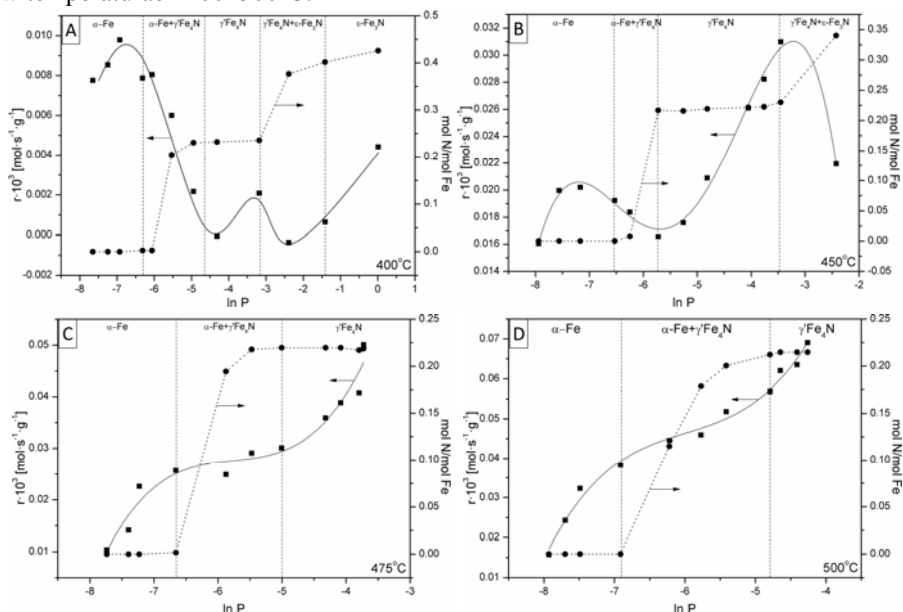
**Rys. 1.** Dyfraktogram prekursora katalizatora żelazowego na bazie wustytu WARW-9

W tabeli 1 zestawiono procentowy skład otrzymanego katalizatora oraz wartość stosunku jonów żelaza *R*.

**Tab. 1.** Skład ilościowy oraz stosunek R katalizatora WARW-9

Nazwa katalizatora	R	Zawartość tlenków promotorów [%]		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O
WARW-9	4,25	2,01	1,73	0,47

Na rysunku 2 przedstawiono wykresy zależności szybkości reakcji rozkładu amoniaku oraz stosunku molowego azotu do żelaza od logarytmu naturalnego z potencjału azotującego dla próbki katalizatora WARW-9 badanego w temperaturach 400–500°C.



**Rys. 2.** Zależność szybkości rozkładu NH<sub>3</sub> oraz stosunku mol N/mol Fe od wartości lnP w temperaturze 400 C (A), 450 C (B), 475 C (C) i 500 C (D)

W trakcie prowadzenia procesu rozkładu amoniaku na powierzchni katalizatora powstają azotki o czym świadczy zmiana stosunku molowego N do Fe wyliczona z zarejestrowanego przyrostu masy. W zależności od zastosowanej temperatury reakcji dla przepływu 100% NH<sub>3</sub> obserwowane jest powstawanie fazy ε-Fe<sub>3</sub>N (400°C), γ-Fe<sub>4</sub>N (475°C i 500°C) lub obu jednocześnie (450°C). Z przebiegu krzywych zauważyć można, iż równoczesne występowanie dwóch faz krystalograficznych dla temperatur 475°C i 500°C wpływa na wyhamowanie szybkości reakcji rozkładu amoniaku a w przypadku pozostałych temperatur nawet na jej spadek. Najwyższą aktywność odnotowano dla katalizatora badanego w 500°C.

## Literatura

1. S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au, Applied Catalysis 277 (2004) 1-9.
2. Z. Lenzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk, Catalysis Letters, 129 (2009) 119-123.
3. Z. Lenzion-Bieluń, U. Narkiewicz, W. Arabczyk, Materials, 6 (2013) 2400-2409.
4. Ł. Czekajło, Z. Lenzion-Bieluń, Chemical Engineering Journal, 289 (2016) 254-260.
5. H.Z. Liu, X.N. Li, Z.N. Hu, Applied Catalysis A, 142 (1996) 209-222.
6. W. Arabczyk, J. Ziebro, K. Kałucki, R. Świerkowski, M. Jakrzewska, Chemik 1 (1996) 22.
7. Z. Lenzion-Bieluń, W. Arabczyk, Catalysis Today 212 (2013) 215-219.

## **WPLYW TEMPERATURY NA PROCES EPOKSYDACJI ETERU DIALLILOWEGO NADTLENKIEM WODORU NA KATALIZATORZE Ti-SBA-15 W OBECNOŚCI ACETONITRYLU JAKO ROZPUSZCZALNIKA**

**E. DREWNOWSKA, A. WRÓBLEWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** W pracy został przedstawiony wpływ temperatury na proces epoksydacji eteru diallilowego (EDA) 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-SBA-15 i w obecności acetonitrylu jako rozpuszczalnika. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 80°C. Reakcja przebiegała w następujących warunkach początkowych: stosunek molowy EDA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1, stężenie acetonitrylu 50% wag., ilość katalizatora Ti-SBA-15 4% wag., czas reakcji 3h oraz szybkość mieszania 500 obr./min. Wartości głównych funkcji procesu dla wybranej, najkorzystniejszej temperatury (70°C), wyniosły kolejno: selektywność produktu głównego (eteru allilowo-glicydolowego - EAG) 36,5% mol, konwersja EDA 94,2% mol i selektywność przemiany nadtlenku wodoru do związków organicznych 96,7% mol.

**Wprowadzenie:** W wyniku epoksydacji eteru diallilowego powstaje eter allilowo-glicydolowy, który stosowany jest do otrzymywania żywic epoksydowych, które znalazły zastosowania jako: powłoki ochronne, farby oraz składniki klejów i spoiw [1]. Dlatego bardzo ważne jest opracowanie jak najkorzystniejszej technologii otrzymywania tego związku. Głównymi funkcjami opisującymi proces są: selektywności przemiany do odpowiednich produktów reakcji w stosunku do przereagowanego eteru diallilowego, konwersja eteru diallilowego, konwersja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i selektywność przemiany nadtlenku wodoru do związków organicznych.

**Część eksperymentalna i wyniki:** W epoksydacji użyto następujących odczynników: katalizator Ti-SBA-15 (otrzymany w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT) (rys.1), eter diallilowy (98%, Sigma-Aldrich), acetonitryl (cz.d.a., Chempur) i nadtlenek wodoru (30%, Chempur).



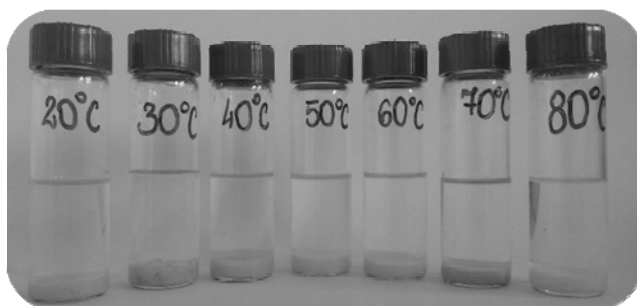
**Rys. 1.** Zdjęcie otrzymanego katalizatora Ti-SBA-15

Reakcje prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 25 ml i wyposażonym w chłodnicę zwrotną (rys. 2).



**Rys. 2.** Zdjęcie aparatury wykonanej do epoksydacji EDA

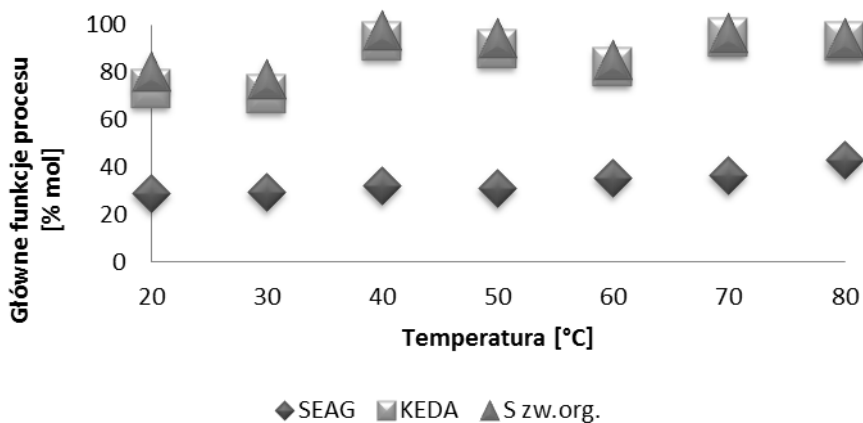
Substraty wprowadzono do reaktora w następującej kolejności: katalizator, eter diallilowy, acetonitryl i na końcu nadtlenek wodoru. Reakcje prowadzono wykorzystując do utrzymania odpowiedniej temperatury łaźnię olejową. Mieszanki poreakcyjne (rys.3) poddawano analizom chromatograficznym, a także miareczkowaniu przy użyciu metody jodometrycznej [2] oraz potencjometrycznej [3], w celu obliczenia bilansów masowych.



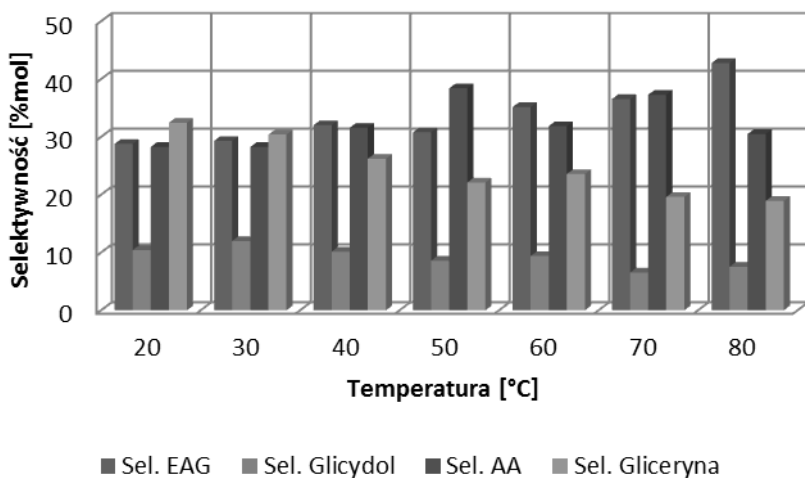
Rys. 3. Zdjęcie mieszanin poreakcyjnych

Analizę metodą chromatografii gazowej prowadzono aparatem FOCUS, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), posiadającym kolumnę kapilarną Quadrex 30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$  i autosampler. Warunki analiz były następujące: ciśnienie helu - 45 kPa, temperatura komory próbek - 200°C, temperatura detektora - 250°C, temperatura termostatu narastała według następującego programu: izotermicznie 60°C przez 1 min, wzrost temperatury z szybkością 15/min, izotermicznie 200°C przez 3 min, chłodzenie do 60°C, czułość – 100 i objętość dozowanej próbki – 4  $\mu\text{l}$ .

Po przeanalizowaniu bilansu masowego, otrzymane wyniki zostały zamieszczone na wykresie w formie zależności głównych funkcji procesu od temperatury (rys.4).



Rys.4. Wykres zależności głównych funkcji procesu do temperatury



Rys. 5. Wykres zależności selektywności pozostałych produktów od temperatury

**Wnioski:** Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, że najkorzystniejszą temperaturą dla procesu epoksydacji eteru dialilowego nadtlaniem wodoru na katalizatorze Ti-SBA-15 w acetonitrylu jest temperatura 70°C, gdyż w tej temperaturze główne funkcje procesu osiągnęły najwyższe wartości.

#### Literatura

1. Pérez , Osterman-Golkar, *Chemico-Biological Interactions*, 125 (2000), 17-28.
2. Brill, Barone, *J. Org. Chem.*, 29 (1964), 140-143.
3. Golowa, Motowiljak, Politsanskij, Stjepanowa, *Czeljadin, Zawod. Lab.*, 40 (1974), 1192-1194.

## **MODELOWANIE ODZYSKIWANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (LZO) W UKŁADZIE TSA Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM ADSORBENTU ZEOLITOWEGO**

**A. DZIENISZ, K. ZIĘTARSKA,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin.

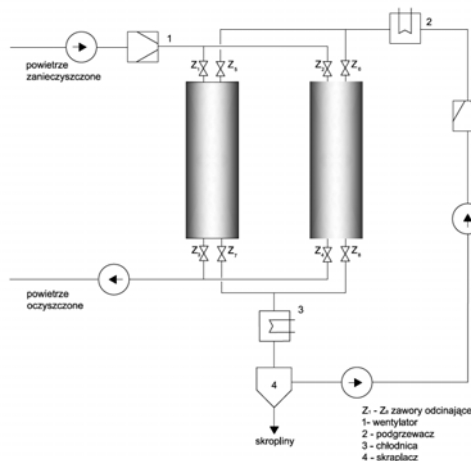
**Abstract:** Praca przedstawia wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania LZO metodą adsorpcji zmiennie – temperaturowej, przy zastosowaniu nieruchomego złoża adsorbentu zeolitowego DAY. Związki organiczne usuwane z układu to aceton oraz toluen. Analizę badanego układu TSA przeprowadzono stosując model matematyczny uwzględniający nieizotermiczność procesu oraz opory przenoszenia ciepła i masy. Do opisu równowagi adsorpcji w układzie aceton – zeolit DAY zastosowano model matematyczny Aranovicha – Dunohue’a, natomiast dla układu toluen – zeolit DAY model Totha oraz Langmuira.

**Wprowadzenie:** Lotne związki organiczne są jednymi z głównych zanieczyszczeń powietrza. Wymieniane są one zaraz po tlenkach azotu ze względu na szkodliwość. Powodują one zubożanie warstwy ozonowej w stratosferze, co prowadzi do powstawania zmian w klimacie. LZO mogą przyspieszać globalne ocieplenie, ponieważ działają podobnie do gazów cieplarnianych. W ostatnich latach naukowcy skupili swoją uwagę na różnego rodzaju metodach usuwania LZO z atmosfery. Jedną z takich metod jest adsorpcja [1], która oprócz wysokiej efektywności, charakteryzuje się także możliwością odzysku LZO. Odzyskane znaczące LZO są efektywnie używane ponownie. Proces adsorpcji w połączeniu z odzyskiem związków organicznych najczęściej realizowany jest metodą zmiennie–temperaturową (TSA). Proces TSA służy przede wszystkim do oczyszczania gazów. Podczas tego procesu konieczne jest zrównanie czasów trwania etapów adsorpcji i regeneracji w cyklu adsorpcyjnym. Etap adsorpcji trwa kilka minut, a etap desorpcji prowadzonej metodą TSA trwa zwykle kilkadziesiąt minut. W praktyce wykorzystywana jest metoda desorpcji TSA, która łączy się z przemywaniem złoża gazem obojętnym. Wynika to z konieczności usunięcia składników zaadsorbowanych z adsorbentu [2]. Jako adsorbent stosowany jest powszechnie węgiel aktywny. Dobre właściwości adsorpcyjne tego adsorbentu wynikają ze struktury mikroporowatej oraz dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Jest on adsorbentem stosunkowo tanim, lecz ma wiele wad jak na przykład zagrożenie pożarowe (niebezpieczeństwo zapłonu), zatykanie się porów, higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją złoża. Z przyczyn tych w ostatnich latach duży wysiłek skierowany był na znalezieniu alternatywnych dla węgla aktywnego adsorbentów [3]. Wśród opcjonalnych adsorbentów na szczególną uwagę zasługują adsorbenty zeolitowe [4-6]. Adsorbenty te okazały się być użyteczne do adsorpcji LZO, gdyż są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre



właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto, są niepalne. W ostatnich latach opublikowano znaczną liczbę prac na temat odzyskiwania LZO w układach TSA z nieruchomym złożem węgla aktywnego. Jedynie nieliczne prace poświęcone są układom TSA z nieruchomym złożem adsorbentów zeolitowych.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Badany układ składał się z dwóch jednakowych kolumn adsorpcyjnych. Pełen cykl pracy każdej z kolumn składał się z trzech następujących po sobie kolejno etapów: adsorpcji toluenu i acetonu ze strumienia powietrza, desorpcji za pomocą ogrzanego strumienia gazu obojętnego oraz chłodzenia złoża. Etap desorpcji i chłodzenia prowadzony był przy zamkniętym obiegu gazu. Związki organiczne są wykraplane z gazu przemycającego złoże podczas regeneracji. Na rysunku 1 przedstawiony został schemat badanego układu.



Rys. 1. Organizacja cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA.

Przeprowadzone zostały teoretyczne badania dynamiki adsorpcji oraz termicznej regeneracji acetonu i toluenu na zeolicie DAY. Izotermy acetonu na zeolicie DAY wraz ze wzrostem temperatur ulegają zmianie z Typu II na Typ III, natomiast izoterma toluenu reprezentuje Typ I. Do symulacji dynamiki koncentracji oraz temperatury podczas etapów adsorpcji i regeneracji termicznej użyto nierównowagowe i nieadiabaticzne modele zawierające model liniowy siły napędowej - model Totha oraz Langmuira dla toluenu, oraz model Aranovich - Donohue dla acetonu. Właściwości fizyczne zeolitu DAY zostały przedstawione w tabeli 1 zamieszczonej poniżej.

Tab. 1. Właściwości fizyczne zeolitu DAY

WŁAŚCIWOŚCI	WARTOŚĆ	WŁAŚCIWOŚCI	WARTOŚĆ
Gęstość nasypowa, kg/m <sup>3</sup>	500	Powierzchnia mikroporów, m <sup>2</sup> /g	676
Gęstość ziarna, kg/m <sup>3</sup>	1550	Objętość mikroporów, cm <sup>3</sup> /g	0,268
Powierzchnia właściwa (BET), m <sup>2</sup> /g	704	Średnia średnica porów, nm	2,17

Równowagę adsorpcji acetonu na zeolicie DAY opisano za pomocą modelu Aranovicha – Dunohue’a (A-D) [7]:

$$q = \frac{q_m b p}{(1 + b p)(1 - p/p_s)^d}$$

gdzie  $q$  – stężenie adsorbatu w fazie stałej [mol/kg],  $q_m$  – parametr równania [mol/kg],  $b$  – parametr równania Aranovich - Dunohue [ $\text{Pa}^{-1}$ ],  $p$  – ciśnienie cząstkowe adsorbatu [Pa],  $p_s$  – ciśnienie pary nasyconej adsorbatu [Pa],  $d$  – parametr równania Aranovich – Dunohue.

Równowagę adsorpcji toluenu na zeolicie DAY opisano za pomocą wielotemperaturowego modelu Totha oraz modelu Langmuira [7]:

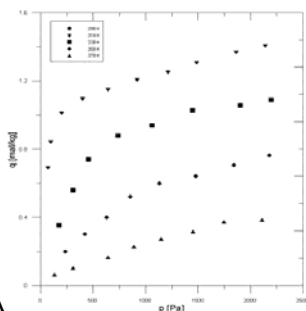
Model Totha

$$q = q_m \frac{p}{(b + p)^{1/n}}$$

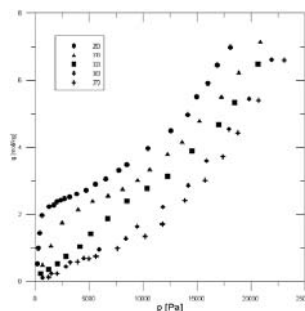
Model Langmuira:

$$q = q_m \frac{b p}{1 + b p}$$

Izotermy adsorpcji toluenu na zeolicie DAY uzyskano przy temperaturach 298, 318, 338, 358 oraz 378 K i pod ciśnieniem 0,023 atmosfery. Izotermy adsorpcji acetonu na zeolicie DAY uzyskano przy temperaturach 293, 313, 333, 353 oraz 373 K i pod ciśnieniem 0,23 atmosfery.



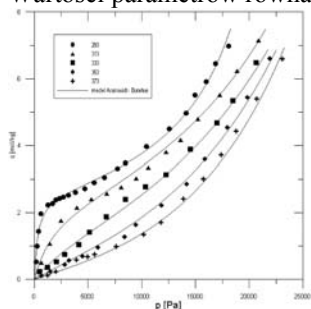
A



B

Rys. 2. Izotermy adsorpcji dla układów: A - toluen – zeolit DAY; B - aceton – zeolit DAY

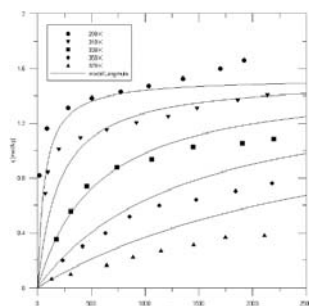
Poniżej przedstawiono dopasowanie izoterm Aranovich – Donohue dla acetonu. Wartości parametrów równania równowagi zostały przedstawione w tabeli 2.



Rys. 3. Równowaga adsorpcji acetonu na zeolicie DAY

Tabela 2. Wartości parametrów równania A-D

PARAMETR	ZEOLIT DAY
$a_0$	45,782
$a_1$	$29,634 \cdot 10^4$
$a_2$	$-43,601 \cdot 10^3$
$b_0$	162,453
$b_1$	$-59,657 \cdot 10^5$
$b_2$	-351,959
$d_0$	18,614
$d_1$	$-55,283 \cdot 10^2$



Rys. 4. Równowaga adsorpcji toluenu na zeolicie DAY

Poniżej przedstawiono dopasowanie izoterm Totha dla toluenu. Wartości parametrów są przedstawione w tabeli 3.

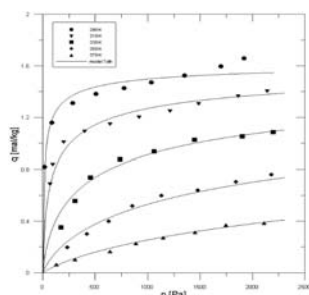
Tabela 3. Wartości parametrów równania Totha

PARAMETR	ZEOLIT DAY
$q_m$ , mol/kg	1,654
$b_0$ , Pa <sup>s</sup>	$2,249 \cdot 10^7$
$s$ , –	0,523
$\Delta H_d$ , J/mol	$7,699 \cdot 10^4$

Poniżej przedstawiono dopasowanie izoterm Langmuira dla toluenu. Wartości parametrów są przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości parametrów równania Langmuira

PARAMETR	ZEOLIT DAY
$q_m$ , mol/kg	1,531
$b_0$ , Pa <sup>s</sup>	$0,043 \cdot 10^7$
$E_d$ , J/mol	$4,454 \cdot 10^4$



Rys. 5. Równowaga adsorpcji toluenu na zeolicie DAY

**Wnioski:** Kształt izoterm adsorpcji acetonu na zeolicie DAY zależy od temperatury. Izotermi uzyskane dla temperatur 293, 313 i 333 K należą do typu II, a dla pozostałych temperatur do typu III. Kiedy ciśnienie zbliża się do punktu nasycenia, dochodzi do adsorpcji wielowarstwowej. W związku z tym, ilość zaadsorbowanego acetonu wzrasta stromo pod ciśnieniem powyżej 0,1 atm. Izotermi adsorpcji toluenu na zeolicie DAY należą do typu I. Model Aranovicha – Dunohue'a pozwala na uzyskanie zarówno jakościowego jak i ilościowego opisu równowagi adsorpcji acetonu na zeolicie DAY. Model ten może być wykorzystany do symulacji komputerowej układu TSA. Model Totha pozwala na uzyskanie dokładnego opisu ilościowego równowagi adsorpcji toluenu na zeolicie DAY. Model Langmuira nie pozwala na uzyskanie dokładnego opisu ilościowego równowagi adsorpcji toluenu na zeolicie DAY.

## Literatura

- [1] Serrano D. P., Calleja G., Botas J. A., Gutierrez F. J., Industrial Engineering Chemistry Research 2004, 43, 7010-7018.
- [2] Ambrozek B. Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2010.
- [3] Jacob P., Tondeur D., Separation Science and Technology, 1980, 15(8), 1563.
- [4] Manjare S.D., Ghoshal A.K., Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 51, 118–125.
- [5] Ambrozek B., Sołtys A., Inżynieria i Aparatura Chem. 2011, Rok 50, 5, 18–19.

- [6] Chandak M.V., Lin Y.S., *Environmental Technology*, 1998, Vol. 19, 941–948.  
[7] Lee D.-G., Kim J.-H., Lee Ch.-H., *Separation and Purification Technology*, 77 (2011), p. 312 – 324.

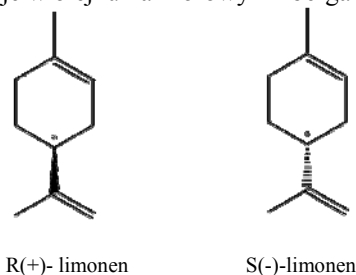
## WPLYW TEMERATURY ORAZ RODZAJU UTLENIACZA NA PROCES EPOKSYDACJI LIMONENU PRZY UDZIALE KATALIZATORZA Ti-MWW

**A. GAWARECKA, A. WRÓBLEWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,

**Abstract:** Limonen jako naturalny związek występujący w skórce pomarańczy stanowi doskonałe źródło do otrzymywania cennych związków o podobnym szkielecie węglowym, takich jak: karwon, karweol, 1,2-epoksyliimonen, alkohol perillowy, które znajdują szereg zastosowań w perfumerii, kosmetyce oraz jako leki antynowotworowe. Proces utleniania może być prowadzony przy udziale różnych utleniaczy, jak i katalizatorów, na przykład: 30-proc. oraz 60-proc. roztworów wodnych nadtlenu wodoru lub 5,5 M roztworu wodoronadtlenku t-butylu w dekanie przy udziale katalizatorów tytanowo-silikatowych [1], czy katalizatora Jacobsena [2], a także w fazie gazowej, pod wysokim ciśnieniem i przy udziale tlenu [3].

**Wprowadzenie:** Limonen - 4-izopropenylo-1-metylocykloheksen (karwen), posiada centrum chiralności na 4 atomie węgla, w związku z tym występuje w postaci dwóch enancjomerów R(+) i S(-) oraz w postaci mieszaniny racemicznej –dipentenu [4].

Limonen jest bezbarwną, oleistą cieczą, bardzo dobrze rozpuszczalną w większości rozpuszczalników organicznych. Należy on do monoterpenów, jest związkiem zapachowym, przy czym każdy z jego enancjomerów posiada inny zapach. R(+)-limonen jest głównym składnikiem olejku pomarańczowego. Wchodzi on również w skład takich olejków, jak: kminkowy, cytrynowy i selerowy - jego zapach określany jest jako cytrusowy. Natomiast S(-)-limonen występuje w olejku sosnowym i jodłowym, a jego zapach jest określany jako zapach drzew i krzewów iglastych. Racemiczny limonen występuje w olejku kamforowym i bergamotowym [5-6].



**Rys. 1.** Struktura enancjomerów R(+) i S(-) limonenu

**Część eksperymentalna i wyniki:** Do epoksydacji limonenu zastosowano katalizator tytanowo-silikatowy Ti-MWW. Katalizator ten został otrzymany w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w zespole prof. Wróblewskiej. W procesie epoksydacji stosowano metanol jako rozpuszczalnik (cz.d.a., firmy

Chempur). Jako utleniacz zastosowano 60-proc. roztwór nadtlenku wodoru (cz.d.a., firmy Chempur) oraz wodoronadtlenek t-butylu (5,5 M roztwór w dekanie, firmy Sigma-Aldrich).

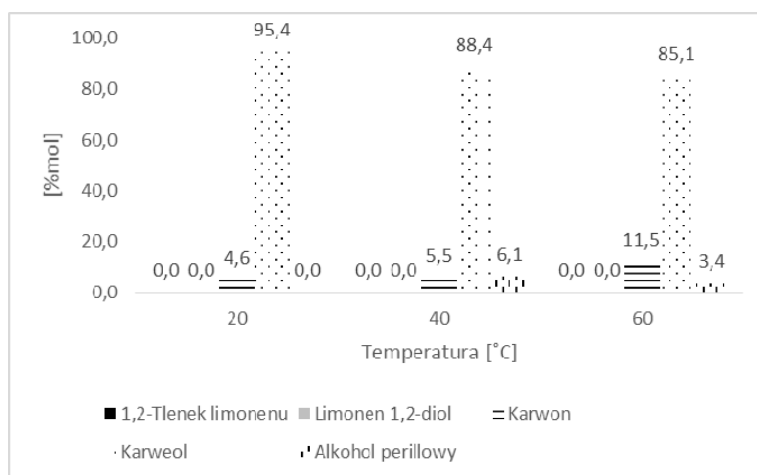
Do epoksydacji limonenu zastosowano kolbę dwuszyjną o pojemności 50 ml, umieszczoną w łaźni grzejnej, której temperaturę regulowano przy pomocy termostatu. Kolba była zaopatrzona w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne. Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 20–60°C i w czasie 6 godzin. Po upływie odpowiedniego czasu reakcji pobierano z mieszaniny reakcyjnej próbkę i przeprowadzano analizę metodą GC.

Analizy jakościowe i ilościowe wykonywano metodą chromatografii gazowej na aparacie Thermo GC 8000, wyposażonym w komputerowy system zbierania i obróbki danych.

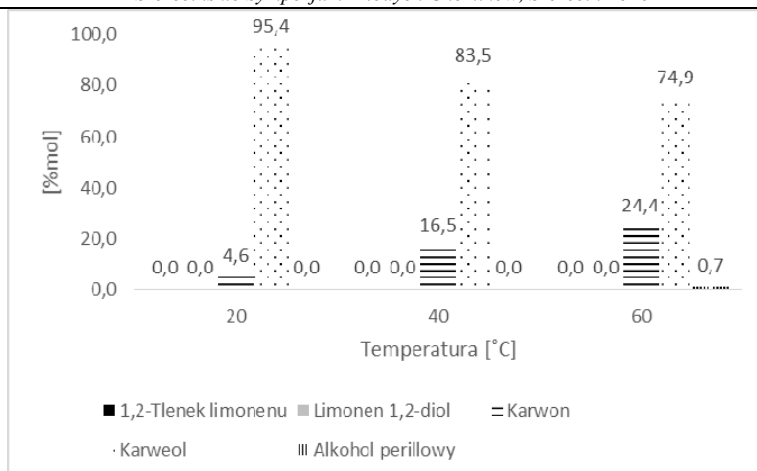
Warunki pracy chromatografu gazowego:

- kolumna – QUADREX 007WAX– 0,32 mm, 30m, 0,5 µm film (glikol polietylenowy),
- detektor – płomieniowo-jonizacyjny 250°C,
- dozownik – 250°C,
- program temperaturowy – 60°C przez 3 min, 15°C – 1 min, 200°C – 5 min,
- przepływ wodoru – 50 kPa,
- przepływ helu – 45 kPa,
- przepływ powietrza – 70-80 kPa,
- wielkość nastrzyku – 0,1 µl.

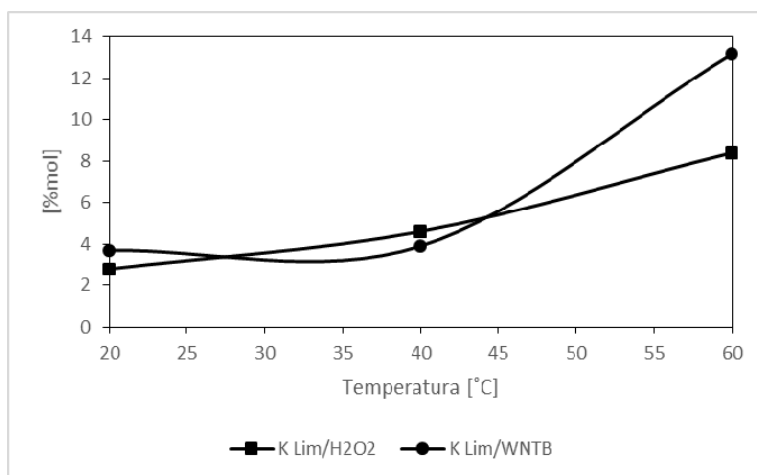
Wyniki uzyskane podczas epoksydacji limonenu przedstawiono na rys. 2–4.



Rys. 2. Selektywności produktów procesu epoksydacji limonenu przy użyciu 60% nadtlenku wodoru



Rys. 3. Selektowności produktów procesu epoksydacji limonenu przy użyciu wodoronadtlenku t-butylu



Rys.4. Konwersja limonenu dla procesu epoksydacji limonenu przy użyciu 60% nadtlenu wodoru oraz wodoronadtlenku t-butylu

**Wnioski:** Przy użyciu 60% nadtlenu wodoru uzyskano wyższą selektywność dla karweolu oraz alkoholu perillowego w temperaturach 40 i 60°C niż w tych samych warunkach reakcji przy użyciu wodoronadtlenku t-butylu. Natomiast wodoronadtlenek okazał się być korzystniejszym utleniaczem, jeśli chcielibyśmy otrzymywać karwon z wyższą selektywnością. Konwersja limonenu przyjmowała dla obu utleniaczy wartości na podobnym poziomie dla temperatur 20–40°C. Jediną różnicę można było zauważyć dla temperatury 60°C. W tej temperaturze dla badań prowadzonych z użyciem 60% nadtlenu wodoru konwersja limonenu wynosiła 8,4% mol, natomiast w obecności wodoronadtlenku t-butylu osiągała ona wartość 13,2% mol. Epoksydacja limonenu nie jest procesem łatwym. Dobierając

odpowiednie warunki reakcji można uzyskać produkty z różną selektywnością w zależności od tego, którego produktu oczekujemy.

### **Literatura**

1. A. Wróblewska, E. Makuch, P. Miądlicki, The studies on the limonene oxidation over the microporous TS-1 catalyst, *Catal. Today*, In Press, August 31, 2015.
2. J. A. Cubillos Lobo, L. A. Páez Guevaraa G. P. Romanellib, Heterogeneous Catalytic Oxidation of R-(+)-Limonene on Jacobsen Type Catalysts, *Revista Ciencia en Desarrollo*, Vol. 5 No. 2 ISSN 0121-7488 – Julio-Diciembre de 2014, pp. 167-172.
3. A.V.M. Nunes, M. Nunes da Ponte, Phase equilibrium and kinetics of O<sub>2</sub>-oxidation of limonene in high pressure carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids* 66 (2012) 23–28.
4. Trytek M., Paduch R., Fiedurek J., Kandefer-Szerszeń M., 2007, *Biotechnologia* 1(76) (2007) 135-155.
5. Kasprzykowska R., Kołodziejczyk A.S., Stachowiak K., Jankowska E., 2009, *Preparatyka i analiza związków naturalnych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk (2009) 29-31.
6. Szczepanik A., Sobkowiak A., 2009, *Wiadomości Chemiczne* 63(7-8) (2009) 601-634.



## **SYNTEZA ALIFATYCZNO-AROMATYCZNYCH ELASTOMERÓW TERMOPLASTYCZNYCH Z UDZIAŁEM SEGMENTÓW BIODEGRADOWALNYCH**

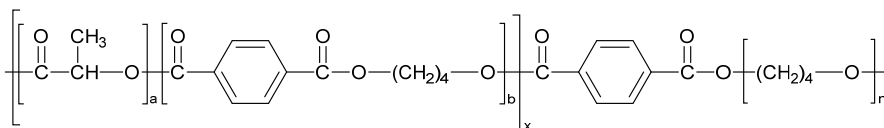
**I. IRSKA, E. PIESOWICZ, Z. ROSŁANIEC**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 10, 70-310 Szczecin

**Abstract:** Polimery biodegradowalne są materiałami obecnie szeroko stosowanymi m. in. w medycynie i farmacji. Szczególnie obiecujące wydają się być polimery produkowane metodą syntezy chemicznej z surowców odnawialnych, będące jednocześnie materiałami biodegradowalnymi. Do tej grupy należy poli(kwas mlekowy) (PLA). W pracy przedstawiono procedurę otrzymywania alifatyczno – aromatycznych kopolimerów blokowych z udziałem polilaktydu - PBT/PLA-b-PTMO. Metodą wtrysku, dokonano oceny przetwarzalności uzyskanych materiałów.

**Wprowadzenie:** Biozgodność, doskonała przejrzystość, wysoka wytrzymałość na rozciąganie i wysoki moduł sprężystości czynią PLA jednym z najbardziej obiecujących materiałów do produkcji ekologicznych tworzyw sztucznych oraz specjalistycznych zastosowań biomedycznych [1]. Mimo licznych zalet PLA jest materiałem sztywnym, kruchym (brak odporności na obciążenia dynamiczne) o niskiej temperaturze ugięcia pod obciążeniem i małych wydłużeniach względnych przy zerwaniu [2–4]. Dla wielu przypadków implantacyjnych konieczna jest poprawa tych właściwości. W ciągu ostatnich lat opracowano szereg nowych metod syntezy, modyfikacji, w tym: plastyfikacji, kopolimeryzacji, lub domieszkowania, które pozwalają na uzyskanie materiałów na bazie PLA o polepszonych, dostosowanych do konkretnego zastosowania właściwościach [1]. Jedną z metod prowadzącą do poprawy właściwości polilaktydu jest kopolimeryzacja laktydu z innymi monomerami. Otrzymany w ten sposób kopolimer będzie miał właściwości obu komponentów [5]. Obecność segmentów sztywnych polilaktydu pozwoli na hydrolytyczną degradację, a Wprowadzenie: fazy miękkiej w postaci amorficznego polimeru o niskiej  $T_g$ , indukuje elastyczność materiału. W elastomerach termoplastycznych (TPE) poszczególne bloki nie mieszają się i separują na oddzielne fazy. Dzięki występowaniu takiej heterofazowej struktury TPE charakteryzują się właściwościami elastycznymi [4,6]. Dodatkową zaletą tego typu materiałów jest możliwość sterowania przebiegiem syntezy, poprzez różnorodną zmianę składu wyjściowych komponentów, w celu uzyskania szerokiego zakresu właściwości fizykochemicznych i mechanicznych.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Przygotowano serię kopolimerów PBT/PLA–b–PTMO na drodze syntezy dwuetapowej, transestryfikacji i polikondensacji w stanie stopionym. Proces prowadzono w reaktorze polikondensacji (Autoclave Engineers, Pensylwania, USA) w obecności katalizatora - butoksytytanu. Jako stabilizatora termicznego użyto IRGANOX 1010. Zsyntezowano materiały o stałym udziale wagowym PBT/PTMO (50%/50%) i zmiennej zawartości bloku PLA, w przedziale 5–30% mas. W celach porównawczych, zsyntezowano blokowy kopolimer

poli(eterowo – estrowy) PBT–b–PTMO. Na rysunku nr 1. przedstawiono postulowaną przez autorów budowę otrzymanych kopolimerów.



Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych kopolimerów PBT/PLA – b – PTMO

Zsyntezowano materiały o stałym udziale wagowym PBT/PTMO (50%/50%) i zmiennej zawartości bloku PLA, w przedziale 5–30% mas. W celach porównawczych, zsyntezowano blokowy kopolimer poli(eterowo – estrowy) PBT–b–PTMO. Materiały poddano procesowi granulacji i suszenia a następnie przetworzono metodą wtrysku w celu uzyskania kształtek do dalszych badań.

**Wnioski:** Dowiedziono, że możliwe jest otrzymanie kopolimerów blokowych o zmiennej budowie chemicznej bloku estrowego na drodze syntezy dwuetapowej, transestryfikacji i polikondensacji w stanie stopionym. Otrzymane wyniki badań wskazują na możliwość sterowania przebiegiem syntezy, poprzez zmianę składu wyjściowego, dla uzyskania materiałów o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych.

1. I. Lee, Panthani T.R. Bates. F. S., *Macromolecules*, 46 (2013), p. 7387-7398.
2. S. Jacobsen, H.G. Friz, *Polymer Engineering & Science*, 39(1999), p. 1303-1310.
3. A. Zubrowska i in., *Colloid and Polymer Science*, 293(2015): p. 23-33.
4. D. Cohn, A. Hotovely-Salomon, *Polymer*, 46(2005): p. 2068-2075.
5. J. Ren, *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Springer, New York 2010.
6. E.M. Frick, M.A. Hillmyer, *Macromolecular Rapid Communications*, 21(2000): p. 1317-1322.

## SYNTEZA BIO-BAZUJĄCYCH KOPOLIMERÓW Z UDZIAŁEM KWASU 2,5-FURANODIKARBOKSYLOWEGO

**I. KOWALCZYK, M. KWIATKOWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin,

**Abstract:** Malejące zasoby paliw kopalnianych, wahające się ceny ropy naftowej i zanieczyszczenie środowiska powodują duże zainteresowanie surowcami odnawialnymi. Oferują one szeroką paletę związków o różnych strukturach chemicznych, a co z tym idzie otwierają możliwości syntezy nowych materiałów. Jednym z takich materiałów jest kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA), który swą budową jest zbliżony do ropopochodnego kwasu tereftalowego (TPA) szeroko stosowanego w otrzymywaniu poliestrów. Głównym celem było otrzymanie estrowych elastomerów termoplastycznych z surowców pochodzenia roślinnego.

**Wprowadzenie:** W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie surowcami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych w produkcji monomerów i polimerów. Związane jest to z wyczerpującymi się złożami surowców kopalnianych tj. ropa naftowa. Wśród surowców odnawialnych kluczową pozycję zajmuje biomasa roślinna, a jednym z kierunków jej wykorzystania jest synteza zdefiniowanych związków chemicznych, stanowiących analogi tych, produkowanych dotychczas z surowców petrochemicznych [1–8]. Wśród nich wyróżnić można kwas 2,5-furanodikarboksylowy będący pochodną furfuralów otrzymywanych m.in. z polisacharydów. FDCA wykazuje reaktywność innych kwasów karboksylowych dlatego może być stosowany jako monomer do syntezy poliamidów, poliuretanów i poliestrów oraz ich kopolimerów [9,10]. Do dziś kwas ten był produkowany głównie do celów laboratoryjnych ze względu na wysokie koszty wytwarzania. Jednakże firma Avantium opracowała wysoce ekonomiczny proces jego otrzymywania i dąży do zastąpienia kwasu tereftalowego, ropopochodnego monomeru, kwasem FDCA i wytworzenia polifuranianu etylenu (PEF). Materiał ten ma znaleźć zastosowanie m.in. w produkcji butelek w 100% bio-bazujących [11].

**Część eksperymentalna i wyniki:** Do syntezy materiałów wykorzystano dwustopniową polikondensację w stanie stopionym. Z kwasu 2,5 – furanodikarboksylowego (Matrix Fine Chemicals, Szwajcaria) i glikolu 1,3-propylenowego (PD, DuPont Tate & Lyle BioProducts) w procesie bezpośredniej estryfikacji syntezowano homopolimer: poli(furanian trimetylenu) (PTF) oraz oligomeryczny poliestrowy segment sztywny, a następnie prowadzono proces kopolimeryzacji z segmentem giętkim kopolimeru - diolem dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (FADD). W ten sposób uzyskano kopolimery *PTF-FADD* o udziale segmentów sztywnych i giętkich: 65/35, 50/50 i 35/65% wag., które mogą być przetwarzane termicznie w procesie wtryskiwania [12].

**Tab. 1.** Parametry syntezy poliestrów i ich kopolimerów

Material	Kwas	Diol	Etap 1 zakres temp. (°C)	Czas trwania (min)	Etap 2 zakres temp. (°C)	Czas trwania (min)
PTT	TPA	PD	190 - 220	150	240 - 255	60
PTF / PTF-FADD	FDCA	PD	190 - 220	180	225 - 235	100

**Wnioski:** Podjęte prace badawcze dowodzą, iż wykorzystując FDCA otrzymywany pośrednio z cukrów oraz dimeryzowane kwasy tłuszczowe możliwe jest otrzymanie materiałów polimerowych o cechach elastomerów termoplastycznych. Należy przy tym nadmienić, iż wszystkie substraty wykorzystane do syntezy są pochodzenia roślinnego, co czyni prezentowane materiały w 100% bio-bazującymi.

### Literatura

1. J. Markowska, *Przem. Spoż.*, 7 (2007) 19.
2. S.S. Yazdani i in., *Curr. Opin. Biotechnol.*, 18 (2007) 213.
3. A. Melcer i in., *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 13 (2011) 1.
4. S. Penczek i in., *Polim.*, 11-12 (2013) 833.
5. B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 63 (2009) 740.
6. J.J. Bozel i in., *Green Chem.*, 12 (2010) 539.
7. H. Storz i in., *Landbauforsch Appl. Agric. Forestry Res.*, 63 (2013) 321.
8. C. Voirin i in., *Polym. Chem.*, 5 (2014) 3142.
9. M. Gomes i in., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 49 (2011) 3759.
10. G.Z. Papageorgiou i in., *Polym.*, 62 (2015) 28-38.
11. P. Harmsen i in., *Green building blocks for biobased plastics*, Propress, Wageningen 2013.
12. M. Kwiatkowska i in., *Inż. Mater.*, 6 (2015) 548.

## **WŁAŚCIWOŚCI FOTOREAKTYWNYCH AKRYLANOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH ZE ZMIENNYM UDZIAŁEM FOTONICJATORA I KWASU AKRYLOWEGO**

**J. KOWALSKA, Z. CZECH**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** Fotoreaktywne samoprzylepne kleje akrylowe sieciowane są za pomocą promieniowania ultrafioletowego. Najbardziej istotny wpływ na właściwości klejów samoprzylepnych, takich jak adhezja, kohezja, kleistość i skurczu, mają rodzaj odpowiedniego fotoinicjatora, promieniowanie UV emitowane przez odpowiednie dawki światła UV i czas sieciowania UV. Bardzo istotnym parametrem w technologii UV jest rodzaj stosowanej lampy UV podczas procesu sieciowania. Właściwości samoprzylepnych klejów (PSA) są zwykle opisywane jako kleistości, odporność na ścinanie i wytrzymałość na odrywanie. Przyczepność charakteryzuje kleistości i adhezji, natomiast spójność jest opisana przez kohezje. Specjalny bilans tych właściwości uosabia samoprzylepną charakter klejów. W pracy przedstawiono wpływ zawartości fotoinicjatora o raz kwasy akrylowego na właściwości klejów samoprzylepnych. W tym celu zsyntezowano cztery fotoreaktywne akrylanowe kleje samoprzylepne, w których stężenie fotoinicjatora wynosiło 0,5 lub 1% wag. a kwasu akrylowego 3, 5 oraz 5% wag. Wykazano jednoznaczność zależności pomiędzy mierzonym skurczem warstwy samoprzylepnej kleju, a dawką promieniowania ultrafioletowego w zakresie UV-C.

**Wprowadzenie:** Samoprzylepne kleje (PSA) stosowane jako materiały do produkcji taśm montażowych, samoprzylepnych etykiet, foli ochronnych oraz foli dekoracyjnych są klejami, które poprzez swoje lepko-sprężyste właściwości mogą być użyte do połączeń, w których istotną rolę spełnia samoprzylepność, zarówno w trakcie aplikacji jak i w gotowym połączeniu [1–3].

Fotoreaktywne poliakrylany należą do najmłodszej grupy surowców w sektorze klejów samoprzylepnych [4]. Ich synteza bazuje na klasycznej polimeryzacji rodnikowej w organicznych rozpuszczalnikach, które w późniejszym etapie produkcyjnym mogą być odzyskiwane i zawrócone do syntezy. Fotoreaktywność kleju uzyskuje się poprzez zastosowanie monomerów akrylanowych, posiadających w swojej strukturze fotoreaktywne grupy chromoforowe. Monomery tego typu, funkcjonujące jako wewnętrzne fotoinicjatory, można wprowadzić w łańcuch polimerowy bezpośrednio w trakcie reakcji polimeryzacji [5–8].

Technologia UV jest dzisiaj nierozłącznie związana z wieloma gałęziami przemysłowymi i umożliwia, między innymi, produkcję wielu materiałów samoprzylepnych sieciowanych promieniowaniem UV [9].

Istotne właściwości, charakteryzujące naturę kleju samoprzylepnego, to: tack (kleistość, lepność), adhezja przy odrywaniu oraz jego wytrzymałość wewnętrzna (kohezja). Pierwsza właściwość opisuje samoprzylepność kleju, druga odporność kleju na odrywanie od różnych materiałów, a trzecia dotyczy utrzymania właściwej pozycji obciążonej warstwy samoprzylepnej [10].

Szczególnie ważnym, a jednocześnie krytycznym punktem sieciowanych UV klejów jest balans pomiędzy adhezją a kohezją usieciowanych warstw samoprzylepnych kleju [9]. Istotnym elementem jest znalezienie odpowiednich korzystnych relacji pomiędzy lepnością (tack), adhezją oraz kohezją usieciowanych klejów samoprzylepnych, dających gwarancję odpowiedniego ich zastosowania we wszelkiego rodzaju aplikacjach przemysłowych. Sieciowanie promieniowaniem UV odbywa się w temperaturze pokojowej i nie wymaga wyższych temperatur, co jest istotnym mankamentem klejów samoprzylepnych sieciowanych termicznie [11].

**Część eksperymentalna i wyniki:** Fotoreaktywne samoprzylepne kleje akrylanowe stosowane w badaniach otrzymano na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej mieszaniny monomerów (kwas akrylowy, akrylan 2-etyloheksylu,) wraz z fotoinicjatorem II typu (ABP, 4-akryloilooksybenzofenon, Chemitec, Niemcy) oraz termicznym inicjatorem (AIBN, 2,2'-azoizobutyronitryl, Union Carbide, USA).

Syntezę klejów poliakrylanowych prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz układ dozujący mieszaninę monomerów. Proces polimeryzacji wolnorodnikowej prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika - octanu etylu. Mieszaninę monomerów (kwas akrylowy, akrylan 2-etyloheksylu, wraz z fotoinicjatorem 4-akryloilooksybenzofenonem oraz termicznym inicjatorem AIBN wkrapiano do reaktora szklanego przez 60 minut. Po właściwej reakcji polimeryzacji przez 180 minut prowadzona była reakcja doreagowania.

Zestawienie użytych monomerów, inicjatora oraz fotoinicjatora do syntezy klejów oraz ich stężenie w układzie przedstawiono w tabeli 1. Zmienny udział procentowy w kompozycji akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA), kwas akrylowy oraz fotoinicjator 4-akryloilooksybenzofenon (ABP).

**Tab. 1.** Skład zsyntezowanych kompozycji w procentach wagowych

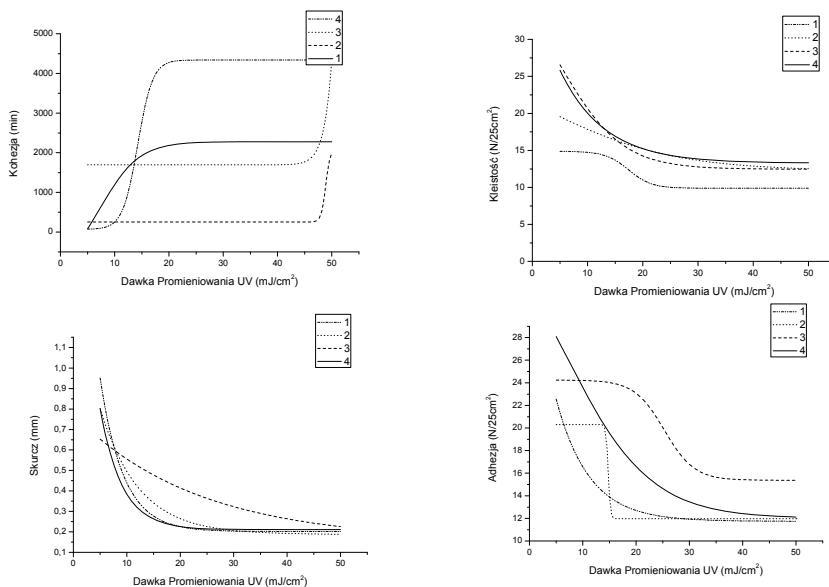
	1	2	3	4
Akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA)	96	95,5	94,5	94
Kwas akrylowy (AA)	3,5	3,5	5	5
4-akryloilooksybenzofenon (ABP)	0,5	1	0,5	1
2,2'-azoizobutyronitryl (AIBN)	0,1	0,1	0,1	0,1

Z otrzymanych kompozycji klejowych otrzymano filmy o gramaturze 45 g/m<sup>2</sup> poprzez powlekanie kleju powlekarką półautomatyczną na papierze silikonowanym. Kolejno odparowano rozpuszczalnik octan etylu w suszarce (110°C/10 minut) a następnie poddawano warstwę kleju samoprzylepnego sieciowaniu promieniowaniem ultrafioletowym w zakresie UV-C od 230 do 280 nm (lampa wysokociśnieniowa UVASPOT 400/T). Dawka promieniowania ultrafioletowego zastosowana do usieciowania warstwy kleju samoprzylepnego wynosiła odpowiednio 5, 10, 15, 20, 30 i 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Kolejnym etapem było transferowanie poliakrylanowego filmu samoprzylepnego na folię z poli(chlorku winylu).

Jako plastyfikator do wytworzenia folii PVC został zastosowany plastyfikator firmy BASF (Niemcy) o nazwie handlowej DINCH .

Uzyskane w powyższy sposób taśmy samoprzylepne, o szerokości 25 mm, zostały poddane badaniom mechanicznym: kleistości, adhezji, kohezji prowadzonym w temperaturze 20°C.

Adhezja PSA była mierzona na maszynie wytrzymałościowej Zwick-Roell Z010 wg międzynarodowych standardów Association des Fabricants Europeens de Rubans Auto-Adhesifs (AFERA) 4001. Kleistość PSA była mierzona na maszynie Zwick-Roell Z010 wg międzynarodowych standardów Association des Fabricants Europeens de Rubans Auto-Adhesifs (AFERA) 4015. Badania kohezji zostały przeprowadzone zgodnie z międzynarodową normą Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'adhesifs et thermocollants sur papiers et autres support (FINAT) FTM 8. Przykłady badania skurczu klejów samoprzylepnych na folii PVC opisuje międzynarodowa norma FINAT 14. Folię PVC z filmem samoprzylepnym, o wymiarach 10 cm na 10 cm, naklejano na płytkę aluminiową. Następnie na środku samoprzylepnej folii PVC naniesionej na płytkę aluminiową nacinano ostrzem noża linię pionową oraz linię poziomą, tworząc po nacięciu kształt krzyża. Tak otrzymaną próbkę sezonowano w suszarce w temperaturze 70°C przez okres 6 tygodni. Po tym okresie badano pod lupą szerokość (w mm) szczelin powstałych wskutek skurczu kleju samoprzylepnego. Akceptowalna wartość skurczu nie powinna przekraczać 0,5%.



**Rys. 1.** Wykres kohezji, kleistości, adhezji i skurczu w funkcji dawki promieniowania UV

**Wnioski:** Analizując wyniki, zaobserwowano iż wraz ze wzrostem dawki promieniowania ultrafioletowego maleje adhezja oraz kleistość filmu poliakrylanowego kleju, zaś wzrasta ich kohezja. Sieciowanie promieniowaniem ultrafioletowym w zakresie UV-C fotoreaktywnych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych pozwalała uzyskać produkty o wysokiej kohezji rzędu 72h.

Wykazano jednoznaczłą zależność pomiędzy mierzonym skurczem warstwy samoprzylepnej kleju, a dawką promieniowania ultrafioletowego w zakresie UV-C. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania skurcz badanego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego maleje.

Optymalna dawka promieniowania UV-C stosowana do sieciowania fotoreaktywnych samoprzylepnych kompozycji klejowych mieści się w zakresie 15-50 mJ/cm<sup>2</sup>. PSAs przy niższych dawkach promieniowania charakteryzują się wyższymi wartościami adhezji oraz kleistości jednak wartość skurczu jest zbyt wysoka i tym samym nie do zaakceptowania w aplikacjach przemysłowych. Kompozycja z większą zawartością kwasu akrylowego charakteryzują się lepszymi właściwościami, zaś kompozycja 4 z największą zawartością kwasu akrylowego i fotoinicjatora okazała się optymalna pod względem badanych właściwości.

### **Literatura**

1. A. K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **69**, 111.
2. A. K. Antosik, Z. Czech, *Wiad. Chem.*, 2015, **70**, 25.
3. Czech Z.: *Vernetzung von Haftklebstoffen auf Polyacrylatbasis*. Technische Universität Szczecin, Szczecin, 1999.
4. Benedek I.: *Developments in Pressure-Sensitive Products*. Taylor & Francis, New York, 2006.
5. Czech Z., Butwin A.: *New developments in the area of solvent-borne acrylic pressure-sensitive adhesives*. *Journal of Adhesion Science and Technology* 2009, 23, 1689–1707.
6. Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Świdarska J.: *Photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives containing copolymerizable photoinitiators based on benzophenones*. *European Polymer Journal* 2012, 48, 1446–1454.
7. Czech Z., Butwin A., Kabatc J., Świdarska J.: *UV-crosslinkable acrylic pressure-sensitive adhesives for industrial application*. *Polymer Bulletin* 2012, 69, 71–80.
8. Czech Z., Butwin A., Kabatc J.: *Photoreactive S-Triazine as Crosslinking Agents for UV-Crosslinkable Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives*. *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 120, 3621–3627.
9. Czech Z., Milker R., Butwin A., Herko E.: *Removal of organic solvents for the purpose of manufacturing of solvent-free pressure-sensitive adhesives*. *Polish Journal of Chemical Technology* 2008, 3, 37–40.
10. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A.: *Organic Coatings*. Wiley, New Jersey, 2007.
11. Czech Z., Butwin A.: *Poliakrylanowe kleje samoprzylepne sieciowane dualnie*. *Wiadomości Chemiczne* 2009, 63, 3–4.



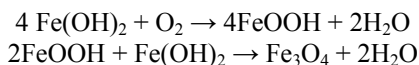
## OTRZYMYWANIE NANOCZĄSTEK MAGNETYTU METODĄ STRĄCANIA W TEMPERATURZE POKOJOWEJ

**U. NOWOSIELECKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Nanocząstki magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o wielkości ok. 30nm otrzymano metodą strącania, z wodnego roztworu soli żelaza dwuwartościowego, w temperaturze pokojowej. Do syntezy magnetytu wykorzystano odpadowy siedmiowodny siarczan (VI) żelaza (II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) z produkcji bieli tytanowej w Grupie Azoty S.A. ZCh Police, a jako czynnika strącającego użyto wodorotlenku amonu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%). Strącanie prowadzono przy pH 9,5 a otrzymane osady poreakcyjne poddawano analizie przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). W pracy zaprezentowano wpływ czasu prowadzenia reakcji na skład fazowy otrzymanych osadów.

**Wprowadzenie:** Metoda strącaniowa jest jedną z częściej stosowanych metod otrzymywania syntetycznego magnetytu. Jej popularność wynika głównie z niskich kosztów i małego stopnia skomplikowania całego procesu. Strącanie jonów żelaza z wodnych roztworów jego soli najczęściej przeprowadza się przy użyciu wodorotlenku sodu NaOH [1] lub wodorotlenku amonu [2–4]. Początkowo strącanie syntetycznego magnetytu prowadzone było w wyższych temperaturach 60–90°C [5, 6]. Obecnie coraz częściej przeprowadza się je również w temperaturze pokojowej [4, 7]. Roztwory, z których ma być strącany magnetyt najczęściej przygotowuje się, wykorzystując dwie sole żelaza – sól żelaza na drugim i sól żelaza na trzecim stopniu utlenienia, użyte w takiej proporcji, aby stosunek molowy jonów  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  wynosił 2:1 [2, 7].

Syntetyczny magnetyt można również uzyskać stosując jako substrat tylko sól żelaza na drugim stopniu utlenienia i prowadząc strącanie w warunkach utleniających. Wówczas magnetyt najprawdopodobniej tworzy się poprzez produkt pośredni jakim jest hydroksytlenek żelaza  $\text{FeOOH}$  [1, 2]:



Proces utleniania tlenem z powietrza strąconego wodorotlenku żelaza (II) do hydroksytlenku żelaza składa się z kilku etapów [5]: rozpuszczanie tlenu w roztworze, adsorpcja tlenu na powierzchni wytrąconego wodorotlenku żelaza (II) i jego aktywacja do tlenu atomowego, utlenianie jonów  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  przez aktywny tlen, powstawanie hydroksytlenku żelaza.

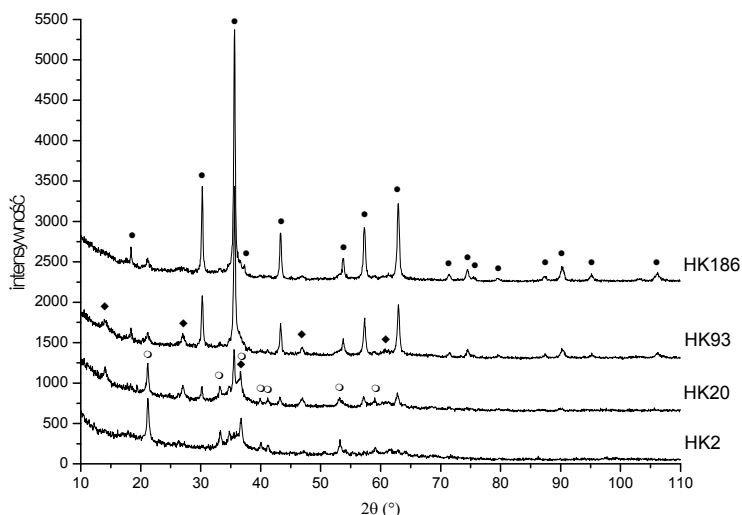
**Część eksperymentalna** Odpadowy siedmiowodny siarczan (VI) żelaza (II) z produkcji bieli tytanowej zawiera do 0,5%  $\text{TiO}_2$  i do 0,5% innych nierozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń. Aby uzyskać czysty  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,

sól odpadową poddano krystalizacji. W tym celu sporządzono nasycony roztwór siarczanu (VI) żelaza (II) w temp. 60°C. Obecne w roztworze jony  $\text{Fe}^{3+}$  zredukowano metalicznym żelazem. Otrzymany roztwór przefiltrowano, a w wyniku ochładzania uzyskano zielono-niebieskie kryształy czystego  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Przeprowadzono cztery próby strącania jonów żelaza z wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II), różniących się czasem prowadzenia reakcji, przy zachowaniu niezmiennych pozostałych parametrów. Procedura strącania przebiegała zgodnie z poniższym opisem.

W zlewce o pojemności 250 ml sporządzono 100ml 0,1 molowego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II). Do przygotowanego roztworu wkrapiano z biurety 25 procentowy roztwór wodorotlenku amonu, przez cały czas mieszając zawartość zlewki na mieszadle magnetycznym z prędkością 300RPM. Wkrapianie prowadzono do uzyskania przez mieszaninę reakcyjną pH 9,5. Po zakończeniu wkrapiania strącony osad poddawano starzeniu przez 2, 20, 93 i 186 h, odpowiednio dla próbek HK2, HK20, HK93 i HK186. Następnie osad odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem, kilkakrotnie przemywając go wodą destylowaną i suszono w temp 50°C przez 24 h.

**Wyniki** Z wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II), w wyniku reakcji jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  z jonami wodorotlenowymi  $\text{OH}^-$  pochodzącymi z dozowanego  $\text{NH}_4\text{OH}$ , wytrącał się zielonkawy wodorotlenek żelaza (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Podczas starzenia osadu w warunkach utleniających następowało częściowe utlenianie tlenem z powietrza strąconego wodorotlenku żelaza (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  do hydroksytlenku żelaza  $\text{FeOOH}$  i następnie transformacja tych dwóch związków do magnetytu. W zależności od czasu starzenia jakiemu poddawano osad w roztworze, otrzymano produkty o różnym składzie fazowym. Na rys. 1. Przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych próbek.



**Rys. 1.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych przez strącanie żelaza z wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II) wodorotlenkiem amonu; ● - magnetyt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ◆ - lepidokrokoit  $\gamma\text{-FeOOH}$ , ○ - getyt  $\alpha\text{-FeOOH}$  Czas starzenia osadu wynosił 186, 93, 20 i 2 h, odpowiednio dla próbek HK186, HK93, HK20 i HK2

Dla próbek HK 93 i HK186 główną zidentyfikowaną fazę stanowi magnetyt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Przy krótszym czasie starzenia osadu wynoszącym 20 h w próbce pojawiają się znaczące ilości hydroksytlenków żelaza: getytu  $\alpha\text{-FeOOH}$  i lepidokrokitu  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Dla próbki HK2 czas starzenia okazał się zbyt krótki, aby zdążyła zajść transformacja w kierunku magnetytu, utlenianie tlenem z powietrza wodorotlenku żelaza (II) znajdującego się w roztworze jest bowiem procesem kilkietapowym, zachodzącym stosunkowo powoli. W tab. 1. przedstawiono dane uzyskane z analizy dyfraktogramów badanych próbek.

**Tab. 1.** Skład fazowy próbek otrzymanych przez strącanie żelaza z wodnego roztworu siarczanu (VI) żelaza (II) wodorotlenkiem amonu. Czas starzenia osadu wynosił 186, 93, 20 i 2 h, odpowiednio dla próbek HK186, HK93, HK20 i HK2

Nazwa próbki	Czas starzenia osadu [h]	Skład fazowy próbek		
		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [%wag]	$\alpha\text{-FeOOH}$ [%wag]	$\gamma\text{-FeOOH}$ [%wag]
HK186	186	84	12	4
HK93	93	72	14	14
HK20	20	35	45	20
HK2	2	-	73	-

Średnia wielkość krystalitów magnetytu w próbkach HK186, HK93 i HK20 wyniosła odpowiednio 37, 33 i 26 nm. Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że wraz z wydłużaniem czasu starzenia strąconego wodorotlenku żelaza (II) wzrasta średnia wielkość krystalitów tworzącego się magnetytu.

Analizę jakościową i ilościową oraz określenie średniej wielkości krystalitów magnetytu w próbkach wykonano na podstawie dyfraktogramów uzyskanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert X-ray, w którym źródłem promieniowania była lampa miedziowa. Analizę uzyskanych widm przeprowadzono w programie PANalytical HighScore Plus, średnią wielkość krystalitów określono metodą Rietvelde.

**Wnioski:** Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie magnetytu na drodze strącania jonów żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  do wodorotlenku żelaza (II) i starzenia strąconego osadu w temperaturze pokojowej. Średnia wielkość krystalitów uzyskanego syntetycznego magnetytu wynosi 26–37 nm. Wraz z wydłużaniem czasu starzenia wzrasta średnia wielkość krystalitów oraz udział fazy magnetytu w osadzie poreakcyjnym.

## Literatura

1. A. Šutka, S. Lagzdina, I. Juhnevica, D. Jakovlevs, M. Maiorov, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11437-11440.
2. K. Petcharoen, A. Sirivat, *Mater. Sci. Eng. B-Adv* 177 (2012) 421-427.
3. M.I. Khalil, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 279-284.
4. N. Mahmed, O. Heczko, O. Söderberg, S.P. Hannula, *Mater. Sci. Eng.* 18 (2011).
5. H. Ratajska, Amoniakalna metoda utylizacji odpadowego siarczanu żelazowego, praca doktorska PS, 1984.
6. K. Przepiera, Podstawy otrzymywania strącanych tlenkowych pigmentów żelazowych, praca doktorska PS, 1995.
7. L. Shen, Y. Qiao, Y. Guo, S. Meng, G. Yang, M. Wu, J. Zhao, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1519-1524.

## **OTRZYMYWANIE NANOSTRUKTUR MAGNETYCZNYCH Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> METODĄ SOLWOTERMALNĄ**

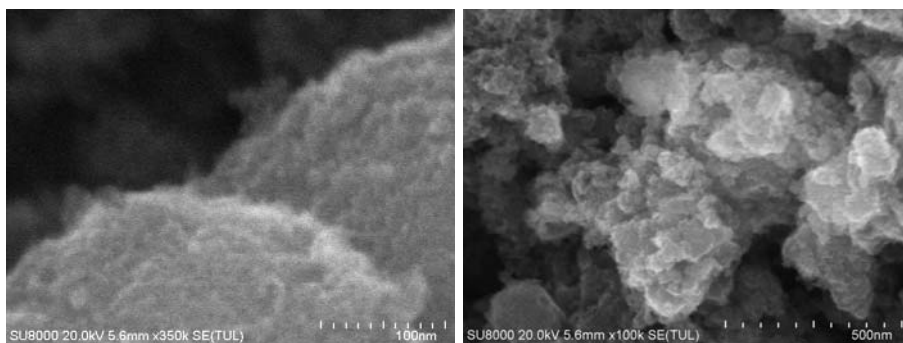
**A. PACHLA, Z. LENDZION-BIELUŃ,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Nanostruktury Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> otrzymano metodą solwotermalną (podwyższone ciśnienie, podwyższona temperatura, glikol polietylenowy jako rozpuszczalnik). Wykorzystanie energii mikrofal do bezpośredniego i szybkiego ogrzania reagentów pozwoliło na otrzymanie nanocząstek magnetycznych Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o wąskim rozkładzie wielkości krystalitów (do 30 nm), z dużą wydajnością i powtarzalnością. Otrzymany tlenek żelaza(II,III) pokryto TiO<sub>2</sub>. Jako prekursor TiO<sub>2</sub> użyto tytanianu tetrabutylu (TBOT) w ilości: 10 ml, 1 ml, 0,2 ml i 0,1 ml. W pracy określono średnią wielkość krystalitów Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz powierzchnię właściwą otrzymanych nanostruktur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>. Metody analizy XRD, BET, XRF, SEM z EDX posłużyły do charakterystyki otrzymanych nanostruktur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>.

**Wprowadzenie:** Zanieczyszczenie wody substancjami pochodzenia organicznego jest rosnącym problemem. Stosowanie standardowych metod oczyszczania wód z zanieczyszczeń jest niewystarczające [1]. Notuje się wzrost zainteresowania nowymi rozwiązaniami. Oczekuje się, aby takie technologie były niedrogie, wydajne, proekologiczne i ograniczały przenoszenie zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej [2]. Jednym z takich rozwiązań jest fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem tlenku tytanu(IV), która spełnia szereg zasad zielonej chemii. Podstawową zaletą tego procesu jest pełna mineralizacja niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych obecnych w wodzie do dwutlenku węgla i wody [3]. Osadzenie TiO<sub>2</sub> na nanokrystalicznym tlenku Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wykazującym mobilność pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego zwiększa funkcjonalność obu związków. Właściwości superparamagnetyczne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> umożliwiają łatwe oddzielenie nanostruktur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> od cieczy. Takie nanostruktury Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> mogą być ponownie wykorzystane do oczyszczania wody, nie zanieczyszczając dodatkowo środowiska.

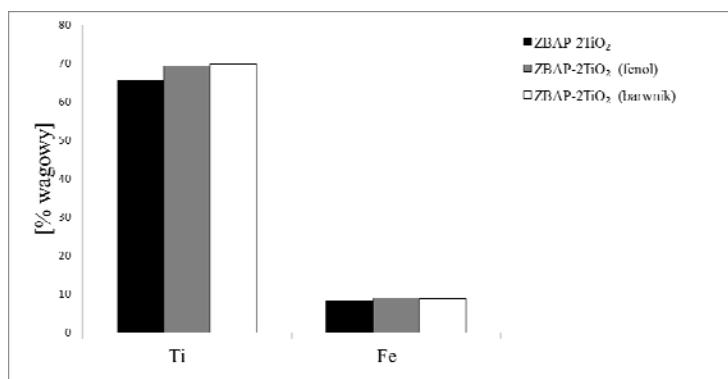
**Część eksperymentalna i wyniki:** 1,25 g chlorku żelaza(III) (FeCl<sub>3</sub>) rozpuszczono w 40 ml glikolu polietylenowego (PEG) otrzymując żółty roztwór. Następnie dodano 3,6 g octanu sodu (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>) i mieszano w atmosferze inertej (N<sub>2</sub>) do uzyskania klarownego roztworu. Kolejno mieszaninę przeniesiono do teflonowego pojemnika, który umieszczono w reaktorze mikrofalowym. Reakcję prowadzono w temperaturze nie przekraczającej 154°C, ciśnieniu 1 bar przez 20 minut. Mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i umieszczono na magnesie stałym przyspieszając proces sedymentacji. Następnie zlano ciecz znad osadu. Do otrzymanego osadu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dodano 40 ml etanolu oraz 1 ml wody amoniakalnej (NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O). Mieszaninę poddano działaniu łaźni ultradźwiękowej. Kolejno reakcję prowadzono dodając 0,1 ml, 0,2 ml, 1 ml lub 10 ml tytanianu tetrabutylu (TBOT) i mieszaninę umieszczono

ponownie w reaktorze mikrofalowym. Reakcję prowadzono analogicznie w temperaturze ok. 150°C, ciśnieniu 1 bar przez 20 minut. Mieszaninę ochłodzono i umieszczono na magnesie stałym. Następnie zlano ciecz z nad magnetycznego osadu. Otrzymany osad przepłukano etanolem i wodą destylowaną oraz wysuszone w 60°C przez 10 h. Na podstawie analizy XRD określono średnią wielkość krystalitów  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , których rozmiar nie przekracza 30 nm. Na rysunku 1. przedstawiono obrazy nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  z elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), które potwierdzają małe rozmiary i jednorodność powierzchni otrzymanych nanostruktur. Analiza EDX potwierdziła obecność tytanu na powierzchni nanocząstek magnetycznych  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Rys. 1. Obraz SEM otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) określono zawartość Ti oraz Fe w nanostrukturach  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ . Do analizy XRF wybrano próbkę (ZBAP-2- $\text{TiO}_2$ ) z największą ilością (10 ml) dodanego tytanianu tetrabutylu. Próbkę ZBAP-2- $\text{TiO}_2$  użyto w dwóch reakcjach (rozkładu fenolu i barwnika) po których ponownie określono zawartość Ti i Fe (Rys.2). Zaobserwowano brak zmiany ilości Ti i Fe potwierdzając tym silne połączenie Ti z powierzchnią  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Rys. 2. Wykres ilości tytanu (Ti) oraz żelaza (Fe) przed i po reakcji rozkładu fenolu i barwnika próbki ZBAP-2- $\text{TiO}_2$

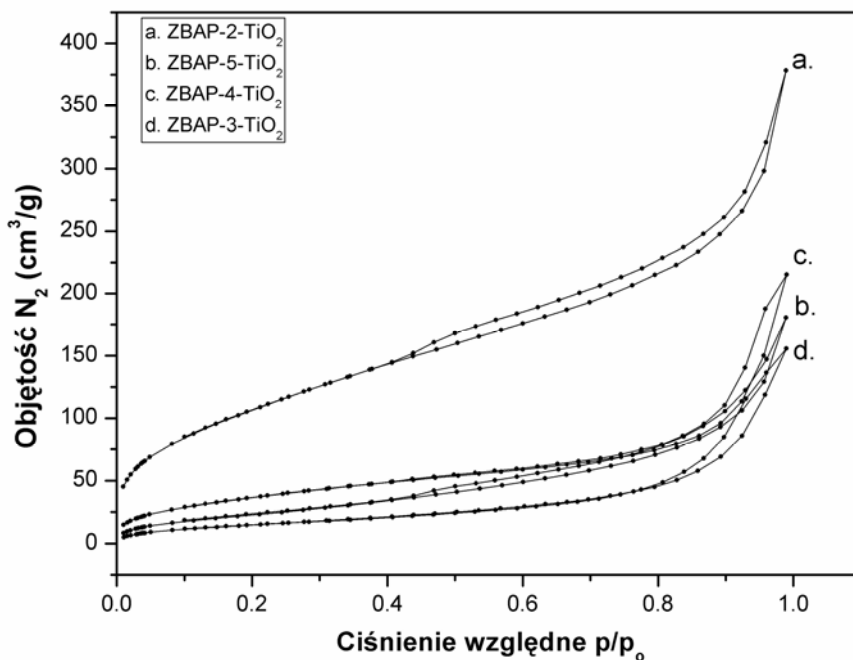
Zauważono wpływ ilości użytego w reakcji tytanianu tetrabutylu (TBOT) na powierzchnię właściwą otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  (Tab.1).

Wraz ze wzrostem TBOT rośnie powierzchnia właściwa otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ .

**Tab. 1.** Wpływ ilości tytanianu tetrabutylu na wielkość kryształitów  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , powierzchnię właściwą i objętość porów otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Oznaczenie próbki:	TBOT [ml]	Wielkość kryształitów $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [nm]	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Objętość porów [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	
				Adsorpcja	Desorpcja
ZBAP-2 $\text{TiO}_2$	10	17	404	0,455	0,469
ZBAP-5 $\text{TiO}_2$	1	28	91	0,271	0,278
ZBAP-4 $\text{TiO}_2$	0,2	29	138	0,393	0,298
ZBAP-3 $\text{TiO}_2$	0,1	24	58	0,238	0,242

Na rysunku 3 przedstawiono izotermę adsorpcji / desorpcji  $\text{N}_2$  otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ . Kształt izoterm wskazuje na typ IV według klasyfikacji IUPAC. Izotermę typu IV są charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych.



**Rys. 3.** Izotermę adsorpcji / desorpcji  $\text{N}_2$  otrzymanych nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

**Wnioski:** Zaproponowana metoda pozwoliła na otrzymanie nanostruktur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą nawet do  $404 \text{ m}^2/\text{g}$  co korzystnie wpływa na ich potencjalne wykorzystanie do oczyszczania wody z zanieczyszczeń organicznych.

### **Literatura**

1. W. E.H. Blum, International Soil and Water Conservation Research 1 (2013) 1-14.
2. N. Patel, R. Jaiswal, T. Waranga, Applied Catalysis B: Environmental 150-151 (2014) 74-81.
3. W. Irawaty, F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra, Procedia Chemistry 9 (2014) 131-138.

## SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA NOWYCH POLIKRYSTALICZNYCH MATERIAŁÓW DOTOWANYCH JONAMI MANGANU(II) DO ZASTOSOWAŃ SCYNTYLACYJNYCH

**MARTA PAWLIKOWSKA**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

**Abstract:** Nowy roztwór stały opisany wzorem  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$  otrzymano w reakcji przebiegającej w fazie stałej pomiędzy  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  oraz  $\text{MnMoO}_4$ . Nowy roztwór stały krystalizuje w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$  i wykazuje strukturę typu szelitu. Właściwości termiczne oraz wartość przerwy energetycznej badanych próbek roztworowych zależą bardzo istotnie od stężenia jonów  $\text{Mn}^{2+}$  w sieci krystalicznej matrycy, tj.  $\text{Ca}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$ . Próbkę roztworu stałego są izolatorami, a ich wartość przerwy energetycznej  $E_g$  jest większa niż 3 eV.

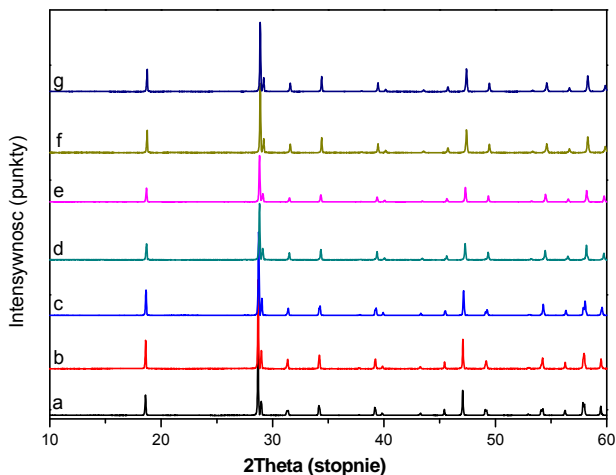
**Wprowadzenie:** Molibdeniany(VI) oraz wolframiany(VI) takich metali jak wapń, kadm oraz ołów znalazły zastosowanie w wielu ważnych dziedzinach zaawansowanej techniki takich jak elektronika i optoelektronika. Związki te, ze względu na wysoką stabilność termiczną i odporność chemiczną, stosowane są jako matryce laserów krystalicznych oraz materiały scyntylacyjne. Scyntylatory, przede wszystkim w formie monokrystalicznej, stosowane są w tomografii komputerowej oraz czułych systemach kontroli dozymetrycznej, a także w eksperymentach fizyki jądrowej i cząstek.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Do syntez zastosowano:  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  oraz  $\text{MnMoO}_4$  otrzymane w wyniku ogrzewania, w atmosferze powietrza, równomolowych mieszanin:  $\text{CaCO}_3/\text{MoO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3/\text{WO}_3$  oraz  $\text{MnO}/\text{MoO}_3$ . W kolejnym etapie przygotowano szereg mieszanin zawierających wolframian(VI) wapnia, molibdenian(VI) wapnia oraz molibdenian(VI) manganu(II). Zawartość  $\text{CaWO}_4$  w tych mieszaninach była stała i wynosiła 50,00% mol, a maksymalna zawartość  $\text{MnMoO}_4$  nie przekraczała 15,00% mol. Mieszaniny ogrzewano w atmosferze powietrza, w 12-godzinnych etapach i w temperaturach z zakresu  $900\text{--}1150^\circ\text{C}$ . Po każdym etapie ogrzewania próbki schładzano do temperatury otoczenia, homogenizowano w moździerzu agatowym, a następnie poddawano analizie metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Jednofazowe próbki zawierające nowy roztwór stały poddano badaniom metodami: IR oraz UV-vis-NIR. Dokonano również pomiaru gęstości metodą piknometryczną, a metodą pirometryczną wyznaczono temperaturę topnienia wybranych próbek. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nowy substytucyjny roztwór stały, którego tworzenie opisuje poniższe równanie reakcji:





Zakres homogeniczności tego roztworu wynosi  $0 < x \leq 0,150$ . Roztwór o maksymalnym wbudowaniu jonów  $Mn^{2+}$  w strukturę roztworu  $Ca(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$  otrzymano w wyniku ogrzewania mieszaniny o składzie: 50,00% mol.  $CaWO_4$ , 35,00% mol.  $CaMoO_4$  oraz 15,00% mol.  $MnMoO_4$ . Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek roztworowych.



**Rys. 1.** Dyfraktogramy proszkowe wybranych próbek roztworu stałego  $Ca_{1-x}Mn_x(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$ : (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0,01$ ; (c)  $x=0,03$ ; (d)  $x=0,05$ ; (e)  $x=0,10$ ; (f)  $x=0,125$ ; (g)  $x=0,15$

Wykazano, że wraz ze wzrostem koncentracji jonów  $Mn^{2+}$  w strukturze molibdeniano(VI)-wolframanu(VI) wapnia linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych wszystkich analizowanych roztworów przesuwają się w stronę większych wartości kątów  $2\theta$ . Obliczono parametry komórki elementarnej każdego z otrzymanych roztworów oraz wykazano, że krystalizują one w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $I4_1/a$ . Fazy te wykazują strukturę typu szelitu ( $CaWO_4$ ). W tabeli 1 zamieszczono wzory roztworów stałych, które identyfikowano w jednofazowych próbkach oraz obliczone dla tych roztworów wartości parametrów komórki elementarnej.

**Tab. 1.** Obliczone parametry  $a$  i  $c$  tetragonalnej komórki elementarnej wybranych próbek roztworu  $Ca_{1-x}Mn_x(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$

Wzór roztworu stałego		Stałe sieciowe [ $\text{\AA}$ ]		Gęstość [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
		$A$	$c$	
$x=0$	$Ca(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$ (matryca)	5,24802	11,4093	5,17
$x=0,01$	$Ca_{0,99}Mn_{0,010}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,24141	11,4060	5,12
$x=0,03$	$Ca_{0,97}Mn_{0,030}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,24129	11,3844	5,15
$x=0,05$	$Ca_{0,95}Mn_{0,050}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,22997	11,3826	5,20
$x=0,10$	$Ca_{0,90}Mn_{0,100}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,22221	11,3579	5,22
$x=0,125$	$Ca_{0,875}Mn_{0,125}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,22105	11,3527	5,25
$x=0,15$	$Ca_{0,85}Mn_{0,15}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$	5,21226	11,3290	5,33

Obliczone parametry ( $a$  i  $c$ ) tetragonalnej komórki elementarnej maleją wraz ze wzrostem zawartości jonów  $Mn^{2+}$  w strukturze roztworu  $Ca(MoO_4)_{0.50}(WO_4)_{0.50}$ . Wynika to z faktu, że duże jony  $Ca^{2+}$ , których promień dla liczby koordynacyjnej 8 wynosi 112 pm podstawiane są znacznie mniejszymi jonami  $Mn^{2+}$  o promieniu 96 pm. Zaobserwowano ponadto, że parametry komórki elementarnej oraz jej objętość wyznaczone dla każdego z analizowanych roztworów spełniają prawo Vegarda, tzn. obserwuje się liniową zależność ich wartości w funkcji stopnia wbudowania jonów  $Mn^{2+}$  w strukturę  $Ca(MoO_4)_{0.50}(WO_4)_{0.50}$ .

Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Mn^{2+}$  istotnie obniża się temperatura topnienia otrzymanych roztworów w stosunku do temperatury topnienia  $Ca(MoO_4)_{0.50}(WO_4)_{0.50}$ . Metodą pirometryczną wykazano, że próbka roztworowa czystej matrycy topi się w temperaturze  $1524^{\circ}C$ .

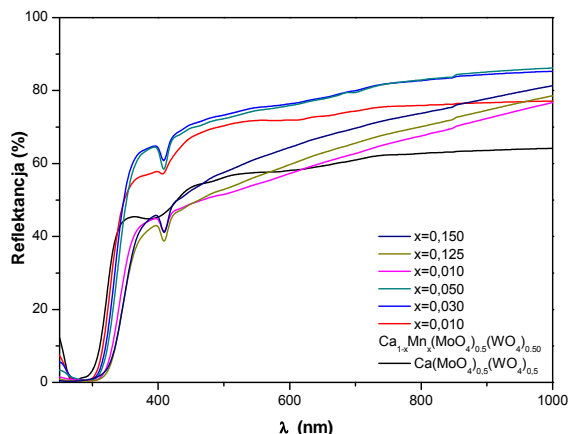
Metodę spektroskopii UV-vis-NIR wykorzystano do wyznaczenia przerwy energetycznej otrzymanych materiałów. W tym celu zarejestrowano widma UV-vis-NIR matrycy oraz wybranych próbek roztworowych (Rys. 2), a następnie dokonano ich transformacji stosując funkcję Kubelka-Munk zgodnie z następującą zależnością [1]:

$$F(R)=(1-R)^2/2R \quad (2)$$

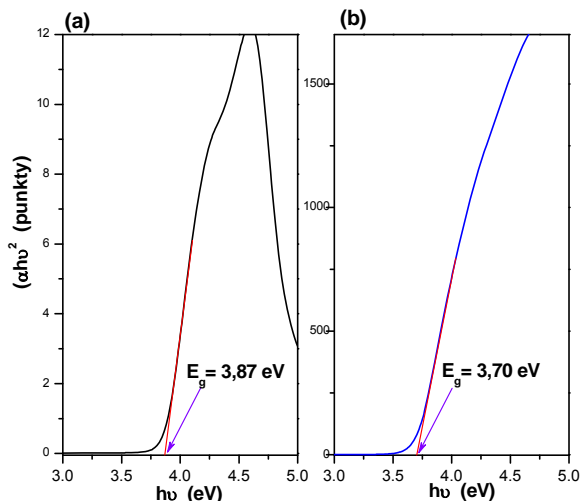
gdzie  $R$  to reflektancja. Wartość przerwy energetycznej  $E_g$  oraz współczynnik absorpcji  $\alpha$  wiąże następująca zależność [1,2]:

$$F(R) \cdot h\nu = \alpha \cdot h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

gdzie  $A$  to stała charakteryzująca dany materiał,  $h$  to stała Plancka i  $\nu$  to częstotliwość światła. Wartość przerwy energetycznej analizowanych roztworów wyznaczono z przecięcia z osią energii stycznej poprowadzonej do liniowego odcinka zależności  $(\alpha \cdot h\nu)^2$ . Stwierdzono, że analizowane próbki roztworowe są izolatorami o przerwie energetycznej  $E_g > 3$  eV. Jej wartość zależy od koncentracji jonów  $Mn^{2+}$  w strukturze matrycy i maleje nieliniowo wraz ze wzrostem stężenia tych jonów. Najmniejszą wartość  $E_g$  wykazywał graniczny roztwór  $Ca_{0,85}Mn_{0,15}(MoO_4)_{0,50}(WO_4)_{0,50}$  (Rys. 3).



Rys. 2. Widma UV-vis-NIR wybranych próbek roztworu  $Ca_{1-x}Mn_x(MoO_4)_{0.50}(WO_4)_{0.50}$



**Rys. 3.** Zależność  $(\alpha hv)^2$  w funkcji energii fotonu  $h\nu$  z wyznaczoną wartością przerwy energetycznej  $E_g$  (a) – matryca  $\text{Ca}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$ ; (b) – roztwór  $\text{Ca}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$

**Wnioski:** Polikrystaliczne próbki nowego roztworu stałego  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$  otrzymano w wyniku ogrzewania, w atmosferze powietrza, mieszanin:  $\text{CaWO}_4/\text{CaMoO}_4/\text{MnMoO}_4$ . Zakres homogeniczności tego roztworu to przedział  $0 < x \leq 0,150$ . Wszystkie próbki roztworowe krystalizują w układzie tetragonalnym i wykazują strukturę typu szelitu. Otrzymane roztwory są izolatorami o przerwie energetycznej  $E_g > 3$  eV, której wartość maleje nieliniowo wraz ze wzrostem stopnia wbudowania jonów  $\text{Mn}^{2+}$  w strukturę matrycy.

**Podziękowania:** Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. ZUT, opiekunowi pracy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.

### Literatura

- [1] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 12 (1931) 593-601.  
 [2] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 15 (1966) 627-637.

## **SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI ROZTWORÓW STAŁYCH $V_2O_5$ W $Nb_2O_5$**

**E. PAWŁOWSKA, T. TABERO,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin.

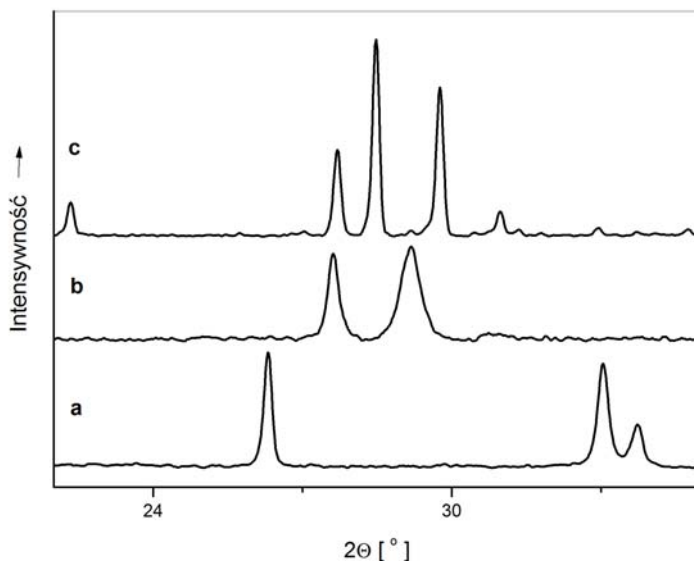
**Abstract:** Opracowano optymalne metody syntezy roztworów stałych  $V_2O_5$  w  $M-Nb_2O_5$  i  $H-Nb_2O_5$  oraz wykorzystując techniki badawcze XRD, IR i UV-Vis-NIR scharakteryzowano ich właściwości.

**Wprowadzenie:** Tlenek niobu(V) charakteryzuje się bogatym polimorfizmem [1]. Dotychczas opisano w literaturze dziewięć odmian polimorficznych oznaczonych następującymi literami alfabetu łacińskiego: TT, T, M, H, P, Z, N, R i B. W literaturze najczęściej pojawiają się doniesienia na temat odmian TT, T i H. Tlenek niobu(V),  $Nb_2O_5$  modyfikowany różnymi jonami oraz fazy tworzące się w układach  $Nb_2O_5-V_2O_5$ ,  $N_2O_5-P_2O_5$ ,  $Nb_2O_5-WO_3$  znajdują zastosowanie do produkcji katalizatorów utleniania lekkich węglowodorów, elektrod w akumulatorach litowych oraz różnego rodzaju szkielek i cienkich warstw funkcjonalnych [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Badania prowadzone od szeregu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej wykazały, że wykorzystanie odmiany T- $Nb_2O_5$ , pozwala na otrzymanie fazy  $V_4Nb_{18}O_{55}$ , którą wcześniej otrzymywano tylko metodami soft chemistry [1, 2]. Wykazano ponadto, że synteza fazy  $Nb_{12}WO_{33}$  z użyciem T- $Nb_2O_5$  przebiega poprzez etap, w którym powstaje jednofazowy preparat zawierający roztwór stały  $WO_3$  w  $M-Nb_2O_5$  [1]. Celem prezentowanej pracy była synteza roztworów stałych tworzących się w układzie  $V_2O_5-Nb_2O_5$  z użyciem T- $Nb_2O_5$  i ustalenie ich właściwości.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Do identyfikacji faz w mieszaninach reakcyjnych wykorzystano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD). Badania XRD przeprowadzono z użyciem dyfraktometru Emyrean II ( $CuK\alpha$ , monochromator grafitowy, tryb D1). Widma IR rejestrowano przy pomocy spektrometru Specord M80 (pastylki w KBr, 200-1200  $cm^{-1}$ ) natomiast widma UV-Vis-NIR/DRS zarejestrowano używając spektrometru Jasco V670 sprzężonego ze sferą całkującą PIN-757 w zakresie długości fal 200-2500 nm.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że prowadząc syntezę w przypadku próbki zawierającej 5% molowych  $V_2O_5$  w mieszaninie z T- $Nb_2O_5$  po etapie prażenia w temperaturze 700°C na dyfraktogramie zarejestrowano refleksy o niskiej intensywności charakterystyczne dla  $M-Nb_2O_5$ , natomiast po etapie prażenia w 800°C otrzymano jednofazowy preparat zawierający tylko roztwór stały  $V_2O_5$  w  $M-Nb_2O_5$  (Rys.1. krzywa b). Dyfraktogram proszkowy otrzymanego roztworu stałego jest bardzo podobny do dyfraktogramu roztworu stałego  $WO_3$  w  $M-Nb_2O_5$  [1]. Otrzymany roztwór stały  $V_2O_5$  w  $M-Nb_2O_5$  jest trwały do temperatury 900°C, w której rozpoczyna się wolno przebiegająca przemiana fazowa prowadząca do roztworu stałego  $V_2O_5$  w  $H-Nb_2O_5$  (Rys.1. krzywa c). Linie dyfrakcyjne otrzymanego roztworu stałego są przesunięte w stronę wyższych kątów  $2\theta$  w

porównaniu do położenia refleksów charakterystycznych dla czystego  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  co dodatkowo potwierdza fakt tworzenia się roztworu stałego. Otrzymane roztwory stałe o strukturze M i  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  zostały poddane badaniu metodami IR i UV-Vis-NIR/DRS. Zarejestrowane widmo IR roztworu stałego  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  jest bardzo podobne do widma IR roztworu stałego  $\text{WO}_3$  w  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  i wyraźnie się różni od widma IR czystego  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  [1]. Z kolei widmo IR otrzymanego roztworu stałego  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  jest podobne do widma IR czystego  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ . Widma UV-Vis-NIR/DRS mieszaniny substratów zawierającej 5% molowych  $\text{V}_2\text{O}_5$  i 95% molowych  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ , roztworu stałego  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  wykazują duże podobieństwo. Jest to wynikiem identycznego składu i podobieństwa otoczenia sieciowego jonów wanadu i niobu w sieci krystalicznej badanych próbek.



**Rys. 1.** Fragmenty dyfraktogramów proszkowych mieszaniny zawierającej 5% mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$  i 95% mol.  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  (krzywa a), roztworu stałego  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  (krzywa b) i roztworu stałego  $\text{V}_2\text{O}_5$  w  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (krzywa c)

### Literatura

1. P. Tabero, Synteza i niektóre właściwości faz o strukturze blokowej, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, 2010.
2. P. Tabero, E. Filpek, M. Piz, Cent. Eur. J. Chem., 7 (2009) 222.
3. M. Catauro, F. Bollino, F. Papale, C. Leonelli, Journal of Non-Crystalline Solids (2013) 1-5.
4. C. Zhao, I. E. Wachs, Catalysis Today 118 (2006) 332-343.
5. A. Le Viet, M.V. Reddy, The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 664-671.
6. F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Journal of Non-Crystalline Solids 348 (2010) 30-37.

## EPOKSYDACJA OLEJU RZEPAKOWEGO NA KATALIZATORACH TS-1 i Ti-MCM-41

**K. MALARCZYK, E. MILCHERT**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,

**Abstract:** Sprawdzono przydatność mikroporowatego katalizatora TS-1 oraz mezoporowatego katalizatora Ti-MCM-41 w procesie epoksydacji oleju rzepakowego za pomocą nadtlenu wodoru i wodoronadtlenku tert-butyłu. Wykazano, że w przeprowadzonych syntezach nadtlenek wodoru jest bardziej selektywnym utleniaczem w porównaniu do wodoronadtlenku tert-butyłu. Aktywność obu katalizatorów w przeprowadzonych procesach była niska. Najwyższą wydajność epoksydowanego oleju rzepakowego - 12,6% uzyskano po zastosowaniu nadtlenu wodoru i katalizatora Ti-MCM-41. W warunkach tych konwersja wiązań nienasyconych wyniosła około 24%, przy selektywności przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych około 53%.

**Wprowadzenie:** Epoksydowane oleje roślinne są cennymi produktami pośrednimi w syntezie organicznej. Stosuje się je jako plastyfikatory i stabilizatory polichlorku winylu i innych tworzyw sztucznych, podczas formułacji różnych kompozycji smarowych, w produkcji farb, lakierów oraz powłok epoksydowych.

W przemyśle epoksydowanie olejów roślinnych prowadzi się za pomocą oddzielnie otrzymanych nadkwasów lub wytwarzanych *in situ* najczęściej w reakcji kwasu mrówkowego lub octowego z nadtlaniem wodoru i w obecności kwasów mineralnych jako katalizatorów. Wadą tej metody są przede wszystkim trudności w oddzieleniu katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej oraz wynikająca z niskiej selektywności nadtlenu wodoru niska wydajność epoksydowanego oleju [1]. Z tego powodu poszukuje się nowych układów katalitycznych, które pozwoliłyby uzyskiwać epoksydowane oleje roślinne z wyższą wydajnością, przy tym w sposób możliwie najbezpieczniejszy dla środowiska.

W ostatnich latach prowadzono prace nad zastosowaniem sit molekularnych zawierających tytan jako katalizatorów w procesach epoksydacji związków nienasyconych, w tym pochodzących z olejów roślinnych estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych [1, 2, 3, 4]. Katalizatory tytanowo-silikalitowe można w łatwy sposób oddzielić od mieszaniny poreakcyjnej, zregenerować i zawrócić do procesu. Poza tym materiały te posiadają właściwości umożliwiające uzyskiwanie wysokich konwersji związków nienasyconych i selektywności przemian do związków epoksydowych w stosunkowo łagodnych warunkach prowadzenia tego typu procesów.

Celem badań było sprawdzenie przydatności katalizatorów tytanowo-silikalitowych: mikroporowatego TS-1 oraz mezoporowatego Ti-MCM-41 jako katalizatorów w procesie epoksydacji oleju rzepakowego za pomocą nadtlenu wodoru i wodoronadtlenku tert-butyłu (t-BHP).

**Część eksperymentalna i wyniki:** Epoksydacje oleju rzepakowego prowadzono za pomocą 30% roztworu nadtlenu wodoru (Sigma Aldrich) i w obecności metanolu (cz.d.a. Chempur) - 4ml/g oleju oraz za pomocą bezwodnego wodoronadtlenku tert-butylu (5,5 M w dekanie firmy Fluka). Do kolby o pojemności 250 ml umieszczonej w termostacie i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz oraz mieszadło mechaniczne, wprowadzano odmierzone ilości oleju rzepakowego, katalizatora oraz rozpuszczalnika - w przypadku syntezy z nadtlakiem wodoru. Całość mieszano z szybkością 700 obr./min. i w temperaturze 50°C (metoda z użyciem nadtlenu wodoru) lub 70°C (metoda z użyciem t-BHP) przez 15 minut. Po tym czasie wprowadzano odpowiedni utleniacz z szybkością jedna kropla na sekundę. Po zakończeniu wkraplania mieszanie kontynuowano, utrzymując wyznaczone warunki procesowe. Czas syntezy liczony był od momentu zakończenia wkraplania ostatniego reagenta. Pozostałe warunki syntez były następujące: czas reakcji 8 h, stosunek molowy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/t-BHP/wiązanie podwójne - 1,1 : 1,5 : 1, ilość katalizatora 4% wag. względem oleju rzepakowego. Po upływie ustalonego czasu reakcji mieszaninę poreakcyjną chłodzono do uzyskania temperatury otoczenia i przesączano w celu oddzielenia katalizatora. Do roztworu dodawano 125 ml wody destylowanej oraz rozdzielano warstwę wodną i olejową. W następnej kolejności odpędzono rozpuszczalnik, warstwę organiczną zubożniano 4% roztworem węgla potasu z równoczesnym intensywnym mieszaniem do momentu uzyskania pH 7. Ponownie oddzielano warstwę olejową i osuszano ją siarczanem(VI) magnezu. Katalizator TS-1 oraz Ti-MCM-41 otrzymano w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie metodą opisaną przez zespół Thangaraja (TS-1) oraz Schumachera (Ti-MCM-41) [5, 6].

Do obliczenia wydajności epoksydowanego oleju (W), konwersji wiązań nienasyconych (K) i selektywności przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych (S) wykorzystano pomiary liczby epoksydowej i jodowej [7, 8]. Wielkości oceniające proces obliczono z równań:

$$W = \frac{LE}{L_{j_0}} \times 100\%$$

$$K = \frac{L_{j_0} - L_j}{L_{j_0}} \times 100\%$$

$$S = \frac{LE}{L_{j_0} - L_j} \times 100\%$$

gdzie:

LE – liczba epoksydowa, [mol/100 g OR],

L<sub>j<sub>0</sub></sub> – liczba jodowa oleju przed epoksydacją, [mol/100 g OR],

L<sub>j</sub> – liczba jodowa oleju po epoksydacji, [mol/100 g OR].

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

**Tab. 1.** Wyniki epoksydacji oleju rzepakowego 30% roztworem nadtlenu wodoru i wodoronadtlenkiem tert-butyłu w obecności katalizatora TS-1 oraz Ti-MCM-41

Lp.	Katalizator	Utleniacz	W [%]	K [%]	S [%]
1	TS-1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,4	26,6	46,4
2		t-BHP	10,4	31,4	33,0
3	Ti-MCM-41	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,6	23,6	53,4
4		t-BHP	12,1	26,6	45,6

**Wnioski:** Na podstawie analizy uzyskanych wyników można zauważyć, że najwyższą wydajność epoksydowanego oleju - 12,6% uzyskano prowadząc epoksydację za pomocą nadtlenu wodoru i w obecności katalizatora Ti-MCM-41. Jednocześnie w warunkach tych osiągnięto najniższą konwersję wiązań nienasyconych - 23,6% przy jednocześnie najwyższej selektywności przemiany wiązań nienasyconych do grup epoksydowych - 53,4%. Nadtlenek wodoru okazał się bardziej selektywnym utleniaczem w porównaniu do wodoronadtlenku tert-butyłu. W syntezach prowadzonych za pomocą nadtlenu wodoru uzyskano niższe konwersje wiązań nienasyconych (K) przy jednocześnie wyższych selektywnościach przemiany do grup epoksydowych (S) w porównaniu do procesów prowadzonych za pomocą wodoronadtlenku tert-butyłu. W przypadku syntezy z TS-1 konwersja jest o około 5% niższa przy selektywności wyższej o około 13%, a w przypadku epoksydacji z Ti-MCM-41 konwersja jest o 3% niższa przy selektywności wyższej o około 8%. Aktywność katalizatorów TS-1 i Ti-MCM-41 w przeprowadzonych syntezach jest jednak bardzo niska, co może być związane z tym, że są to katalizatory odpowiednio mikro- i mezoporowaty. Istnieje zatem trudność w dotarciu dużych cząsteczek triglicerydów do miejsc aktywnych zlokalizowanych wewnątrz porów katalizatora.

### Literatura

1. M.A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Chemical Communications*, 8 (1997) 795.
2. M. Guidotti, N. Ravasio, R. Psaro, E. Gianotti, S. Coluccia, L. Marchese, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250 (2006) 218.
3. L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 19.
4. X. Ye, P. Jiang, P. Zhang, Y. Dong, Ch. Jia, X. Zhang, H. Xu, *Catalysis Letters*, 137 (2010) 88.
5. A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *Applied Catalysis*, 57 (1990) L1-L3.
6. K. Schumacher, M. Grün, K. Unger, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 201.
7. EN ISO 3001:1999, Oznaczanie równoważnika epoksydowego.
8. EN ISO 3961:1996, Oznaczanie liczby jodowej.





## **KINETYKA OSCYLACYJNA W PROCESIE REDUKCJI NANOKRYSTALICZNYCH AZOTKÓW ŻELAZA W TEMPERATURZE 400°C**

**K. SKULMOWSKA, B. WILK, W. ARABCZYK**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

**Abstract:** Przedstawiono wyniki badań procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem oraz redukcji otrzymanych nanokrystalicznych azotków żelaza mieszaniną redukującą ( $H_2 + N_2$ ). Badania prowadzono w reaktorze różniczkowym, wyposażonym w układ do termogravimetrycznego pomiaru masy próbki i analizator wodoru, w temp. 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Stwierdzono, że przebieg zależności szybkości procesu redukcji od stężenia azotu w próbce ulega oscylacyjnym zmianom szybkości reakcji. Przedstawiono modelowe obliczenia wartości entalpii swobodnej segregacji  $\Delta G$  w procesie redukcji.

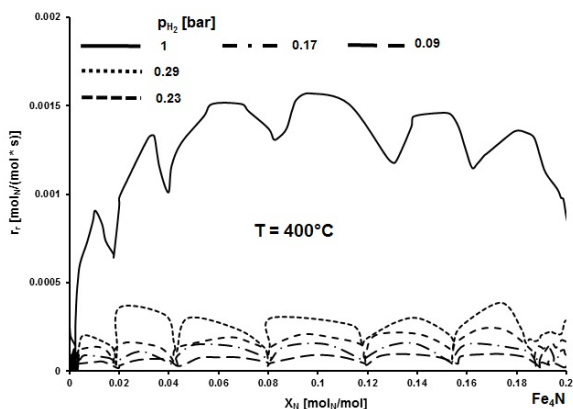
**Wprowadzenie:** W ostatnich latach podjęto szereg prac naukowych dotyczących nanokrystalicznych azotków żelaza [1–4]. Ze względu na swoje właściwości magnetyczne [5–7] mogą być potencjalnie stosowane jako głowice magnetyczne do zapisu i odczytu danych oraz w diagnostyce medycznej jako środki kontrastowe czy płyny magnetyczne [8–11].

W tej pracy opisano procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferze amoniaku i redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza w mieszaninie wodorowo-azotowej w temp. 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. W procesie redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza zauważono cykliczne zmiany szybkości reakcji. Kinetyka oscylacyjna heterogenicznych reakcji katalizowanych pierwszy raz była opisana około 1970 roku przez Hugo, który zaobserwował cykliczne zmiany szybkości reakcji, podczas utleniania CO na powierzchni platyny [12]. Od tego czasu kinetyka oscylacyjna została potwierdzona badaniami i została opisana między innymi przez Gerharda Ertla [13], który również prowadził badania utleniania CO na powierzchni platyny. Reakcja utleniania CO tlenem jest jednym z najbardziej intensywnie badanych procesów z udziałem heterogenicznych katalizatorów [14–17]. Stan oscylacyjny wywołwany jest przez periodyczną zmianę stopnia pokrycia, czyli rytmiczne blokowanie i odblokowywanie powierzchni katalizatora w zależności od dużej lub małej szybkości produkcji  $CO_2$ . Efekt związany jest ze zjawiskiem spillover. Periodyczne zmiany przebiegu reakcji obserwowano na powierzchni katalizatorów.

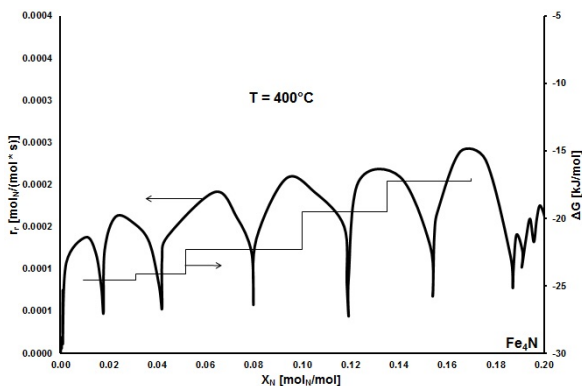
**Część eksperymentalna i wyniki:** W badaniach stosowano przemysłowy prereduowany katalizator żelazowy KM1R do syntezy amoniaku (nanokrystaliczne żelazo dotowane trudnoredukowalnymi tlenkami glinu (3,3%mas.), wapnia (2,8%mas.) oraz potasu (0,65%mas.)). Badania prowadzono w reaktorze różniczkowym, wyposażonym w układ do termogravimetrycznego pomiaru masy próbki i analizator wodoru. Przed rozpoczęciem procesu azotowania spasywowany



przedstawiono je w zależności od stężenia azotu w próbce (rys. 3). Na tym etapie omawiania wyników ograniczono się jedynie do interpretacji obszaru występowania azotku  $\gamma'$ . Zależność szybkości procesu redukcji nanokrystalicznego azotku  $\gamma'$  ulega oscylacyjnym zmianom szybkości reakcji. Niemonotoniczny przebieg szybkości procesu redukcji azotku  $\gamma'$  można wytłumaczyć skokową zmianą wartości entalpii swobodnej segregacji  $\Delta G$ . Przeprowadzono modelowe obliczenia i wyznaczono wartości  $\Delta G$  w zakresie  $X_N$  od 0,0012 do 0,2 mol/mol w procesie redukcji przy prężności parcjalnej wodoru 0,23 bar. Obliczone wartości  $\Delta G$  przedstawiono na rys. 4 w zależności od stężenia azotu w próbce.



**Rys. 3.** Zależność szybkości procesu redukcji nanokrystalicznego azotku żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N w atmosferze mieszaniny wodorowo-azotowej od stężenia azotu w próbce



**Rys. 4.** Zależność szybkości procesu redukcji nanokrystalicznego azotku żelaza Fe<sub>4</sub>N ( $p_{H_2} = 0,23$  [bar]) na wlocie do reaktora i wartości entalpii swobodnej segregacji azotu z żelaza  $\Delta G$  od stężenia azotu w próbce

**Wnioski:** Badania procesu redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza przeprowadzono przy różnym składzie mieszaniny wodorowo-azotowej. Stwierdzono, że przebieg zależności szybkości procesu redukcji od stężenia azotu w próbce wykazuje charakter oscylacyjny. Występujące maksima i minima świadczą o niemonotoniczności stopnia pokrycia powierzchni azotem, co może być

spowodowane skokową zmianą wartości entalpii swobodnej segregacji w procesie redukcji. Przedstawiono modelowe obliczenia wartości  $\Delta G$  dla procesu redukcji.

### **Literatura**

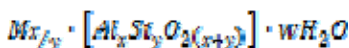
1. K. O'donnel, X.-L. Rao, G. Laird, J.M.D. Coey, *Phys. Stat. Sol.*, 153 (1996) 223.
2. W.P. Tong, N.R. Tao, Z.B. Wang, H.W. Zhang, J. Lu, K. Lu, *Scripta Materialia*, 50 (2004) 647.
3. R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *Mat. Science*, 26 (2008) 349.
4. E.Z. Frątczak, J.E. Prieto, M.E. Moneta, *J. Alloys Comp.*, 586 (2014) 375.
5. L. L. Wang, W. T. Zheng, J. Gong, H. B. Li, X. Wang, N. Ma, P. J. Cao, X. C. Ma, *J. Alloys Comp.*, 467 (2009) 1.
6. J. Theerthagiri, B. Dalavi Shankar, M. R. Manivel, R. N. Panda, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 4444.
7. V. Hari Babu, J. Rajeswari, S. Venkatesh, G. Markandeyulu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 339 (2013) 1.
8. H. Nakajima, Y. Ohashi, K. Shiiki, *J. Magn. Magn. Mater.*, 167 (1997) 259.
9. S. Bhattacharyya, S.M. Shivaprasad, N.S. Gajbhiye, *Chem. Phys. Lett.*, 496 (2010) 122.
10. M.C. Roco, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 14 (2003) 337.
11. Z. Schnepf, M. Thomas, S. Glatzel, K. Schlichte, R. Palkovitscd, C. Giordano, *J. Mat. Chem.*, 21 (2011) 17760.
12. P. Hugo, *Ber. Bunsenges.*, 74 (1970) 121.
13. G. Ertl, *Catal. Lett.*, 9 (1991) 219.
14. E.A. Lashina, E.M. Slavinskaya, N.A. Chumakova, O.A. Stonkus, R.V. Gulyaev, A.I. Stadnichenko, G.A. Chumakov, A.I. Boronin, G.V. Demidenko, *Chem. Eng. Sci.*, 83 (2012) 149.
15. F. van Neer, A. Blied, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4483.
16. A.G. Makeev, N. L. Semendyaeva, M. M. Slinko, *Chem. Eng. J.*, 282 (2015) 3.
17. E.A. Ivanova, N.A. Chumakova, G.A. Chumakov, A.I. Boronin, *Chem. Eng. J.*, 107 (2005) 191.

## WPLYW STEZENIA ROZPUSZCZALNIKA NA PROCES EPOKSYDACJI ETERU DIALLILOWEGO 30-PROC. NADTLENKIEM WODORU NA KATALIZATORZE Ti-MWW

A. SZYMAŃSKA, A. WRÓBLEWSKA, E. DREWNOWSKA,  
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział  
Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej Organicznej,  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** Przedstawiono wyniki badań nad wpływem metanolu (rozpuszczalnika) na proces epoksydacji eteru diallilowego (EDA) 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-MWW. Zbadano zależność selektywności przemiany do produktu głównego, czyli eteru allilowo-glicydolowego (EAG) oraz konwersji EDA od stężenia użytego rozpuszczalnika.

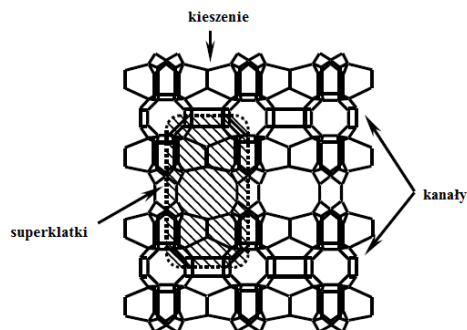
**Wprowadzenie:** Zeolity są uwodnionymi krystalicznymi glinokrzemianami pierwiastków alkalicznych (Na, K, Li) lub ziem alkalicznych (Ca, Mg, rzadziej Ba, Sr), o wzorze ogólnym [1]:



gdzie: M – kation metalu alkalicznego,  
w – liczba cząsteczek wody,  
x/y – stosunek równy lub większy od 1, w zależności od struktury,  
(x + y) – suma tetraedrów w komórce elementarnej.

Zeolity dzięki swojej specyficznej budowie znalazły szereg zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu i gospodarki. Zbudowane są one z nanokanalików o różnych średnicach, w które mogą wnikać drobiny wody, czy innych substancji. Zeolity mogą przyjmować wodę, a także ją oddawać bez zamiany kształtu kryształu. Ponadto można wprowadzić w ich strukturę atomy różnych pierwiastków, przez co mogą one być nośnikami katalizatorów bądź sitami molekularnymi.

Struktura katalizatora Ti-MWW składa się z dwóch samodzielnych systemów porów. W skład pierwszego systemu wchodzi wielkie superklatki z oknami wejściowymi ograniczonymi 12 krawędziami o średnicy otworów  $0,40 \times 0,54$  nm. Średnica wewnętrzna superklatek wynosi 0,71 nm, a ich wysokość jest równa 1,82 nm. Drugi system stanowią sinusoidalne, dwuwymiarowe kanały, których okna wejściowe są ograniczone 10 krawędziami o średnicy otworów  $0,40 \times 0,59$  nm. Tylko przez te otwory zachodzi dyfuzja do wewnętrznych porów, nie jest ona natomiast możliwa przez górną lub dolną powierzchnię kryształów [3, 4]. Katalizator Ti-MWW zawiera także na swojej powierzchni kieszenie ograniczone 12 krawędziami. Dzięki nim na powierzchni katalizatora mogą zachodzić reakcje, które nie mogłyby zajść wewnątrz, ze względu na ograniczenia spowodowane występowaniem okien wejściowych prowadzących do wewnętrznego układu porów. Poprzez taką budowę, na materiale o strukturze MWW, mogą zachodzić reakcje zarówno wewnątrz porów jak i na powierzchni kryształów [5, 6]. Strukturę katalizatora Ti-MWW pokazuje rysunek 1.

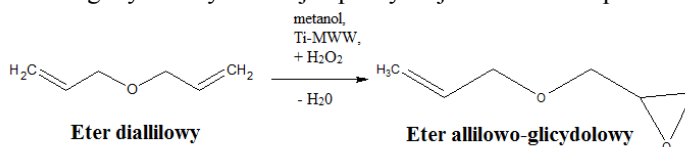


Rys. 1. Struktura typu MWW [7]

Proces epoksydacji związków nienasyconych zachodzi najkorzystniej, gdy zastosuje się polarne rozpuszczalniki protonowe (metanol, etanol, czy wodę). Zgodnie z mechanizmem epoksydacji tych związków na katalizatorach tytanowo-silikatowych przedstawionym przez Adama i Cormę [8], rozpuszczalnik wraz z czynnikiem epoksydującym (nadtlenek wodoru) biorą udział w tworzeniu pięciocząłowego połączenia aktywnego. Centrum takiego połączenia stanowi tytan, który wbudowany jest do struktury silikatowej. Zastosowanie metanolu jako rozpuszczalnika jest właściwsze niż użycie etanolu, gdyż wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki alkoholu, wzrastają ograniczenia steryczne w połączeniach aktywnych, co powoduje zmniejszenie reaktywności tych połączeń [9].

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ jednego z podstawowych parametrów, czyli stężenia rozpuszczalnika – metanolu na przebieg procesu epoksydacji eteru diallilowego.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Głównym produktem epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-MWW jest eter allilowo-glicydolowy. Reakcja epoksydacji EDA została pokazana na rysunku 2.



Rys. 2. Reakcja epoksydacji EDA do EAG

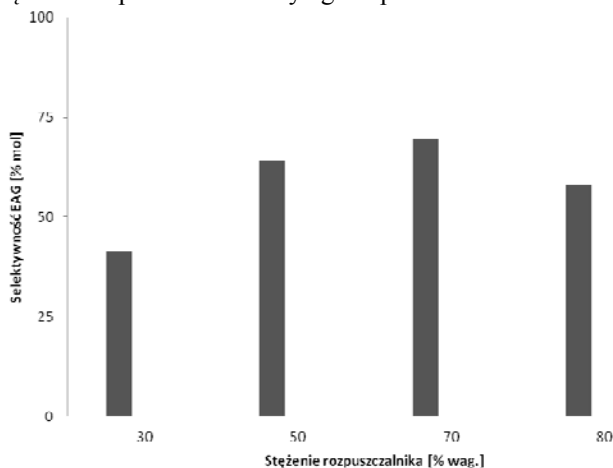
Aparatura do epoksydacji eteru diallilowego 30-proc. nadtlenkiem wodoru, na katalizatorze Ti-MWW i pod ciśnieniem atmosferycznym składała się z: kolby kulistej trójszyjnej, łaźni olejowej, mieszadła magnetycznego z funkcją grzania, chłodnicy zwrotnej, termostatu oraz termopary. Epoksydację prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Do kolby dodawano dokładnie odmierzone ilości substratów w następującej kolejności: katalizator Ti-MWW, eter diallilowy, metanol oraz nadtlenek wodoru. Po wprowadzeniu wszystkich odczynników, kolbę umieszczono w łaźni olejowej, podgrzanej do odpowiedniej temperatury. Proces prowadzono w ciągu określonego czasu, uważnie obserwując zadaną temperaturę. Po zakończeniu reakcji sporządzano bilans masowy, a próbki mieszaniny

poreakcyjnej przygotowano do trzech oznaczeń analitycznych. Analiza chromatograficzna pozwoliła sprawdzić skład mieszaniny poreakcyjnej. Zostały określone ilości produktu głównego (epoksydu) oraz produktów ubocznych. Metodą jodometryczną oznaczono stężenie nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, a metodą potencjometryczną stężenie powstałej gliceryny.

Reakcje epoksydacji EDA przeprowadzono w następujących, stałych warunkach: temperatura: 60°C, stosunek molowy EDA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:1, ilość katalizatora 4% wag., czas reakcji: 3 h i intensywność mieszania: 500 obr./min. Zakres stężeń metanolu jaki przyjęto podczas badań wynosił 30–80% wag.

Głównymi funkcjami opisującymi proces epoksydacji były: selektywność przemiany EDA do produktu głównego (EDG) oraz konwersja EDA.

Rysunek 3 przedstawia zależność selektywności przemiany EDA do EAG od stężenia rozpuszczalnika użytego w procesie.

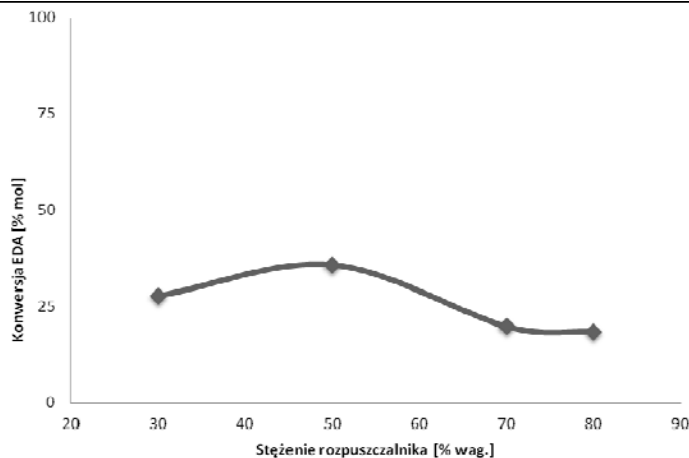


Rys. 3. Zależność selektywności EAG od stężenia metanolu

Selektywność przemiany do eteru allilowo-glicydolowego była najwyższa dla stężeń metanolu wynoszących 50 i 70% wag. Dalsze zwiększanie stężenia rozpuszczalnika powyżej 70% wag. spowodowało obniżenie selektywności przemiany do EAG do 58,1% mol.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność konwersji EDA od stężenia rozpuszczalnika użytego w procesie epoksydacji eteru diallilowego na katalizatorze Ti-MWW.





Rys. 4. Zależność konwersji EDA od stężenia metanolu

Najkorzystniejsze wartości konwersji EDA otrzymano przy zastosowaniu stężenia metanolu 50% wag., natomiast wartości uzyskane w pozostałych syntezach, gdzie użyto innych stężeń rozpuszczalnika były znacznie mniejsze.

**Wnioski:** Epoksydacja eteru diallilowego 30-proc. nadtlaniem wodoru na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW przebiega najkorzystniej przy stężeniu rozpuszczalnika (metanolu) równym 50% wag. Przy tym stężeniu metanolu wartości selektywności przemiany do EAG wynosiła około 70% mol, a konwersja EDA wykazała najwyższe wartości.

## Literatura

1. M. Ziółek, I. Nowak, Kataliza Heterogeniczna wybrane zagadnienia. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań (1999).
3. A. Corma, C. Corell, Zeolites 15 (2005) 576-582.
4. J. Cejka, A. Krejci, N. Zilkova, J. Kotrla, S. Ernst, A. Weber, Microporous and Mesoporous Materials 51 (2002) 121-133.
5. D. Zhou, N. He, Y. Wang, G. Yang, X. Liu, X. Bao, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 756 (2005) 39-46.
6. B. Elyassi, X. Zhang, M. Tsapatsis, Microporous and Mesoporous Materials, 193 (2014) 134-144.
7. P. Wu, T. Tatsumi, Catalysis Surveys of Asia 8 (2) (2004) 137-148.
8. W. Adam, A. Corma, I. Reddy, M. Renz, *J. Org. Chem.* 62 (11) (1997) 3631-3637.
9. A. Bieda, *Epoksydacja alkoholi allilowych na katalizatorze tytanowo-silikatowym Ti-MWW*. Rozprawa doktorska, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin (2011).

## MULTIBLOKOWE KOPOLIMERY ZDOLNE DO DEGRADACJI Z POLI(TEREFTALANEM TRIMETYLENU) JAKO BLOKIEM SZTYWNYM.

**R. UKIELSKI, D. KOTOWSKI, R. KAZARINOV**, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Laboratorium Technologii Elastomerów i Włókien, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano nowego typu kopolimer multiblokowy, który charakteryzował się podatnością na degradację. Analizując właściwości otrzymanych kopolimerów zweryfikowano skuteczność zastosowanych metod syntezy oraz dobranych parametrów ( $T, t, p$  itp.) Nacisk położono na innowacyjność metody, otrzymując kopolimer, którego substraty (glikol 1,3 - propylenowy, bursztynian dimetylu) mogą być otrzymywane metodami biotechnologicznymi. W celu nadania kopolimerowi cech elastomeru termoplastycznego dodatkowo zastosowano pochodną wyższych kwasów tłuszczowych - dimer alkoholu linoleinowego. Istotnym aspektem przeprowadzonych prac było poszerzenie wiedzy na temat degradowalnych materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych.

**Wprowadzenie:** Polimery biodegradowalne stanowią nową grupę materiałów polimerowych, która w ostatnich latach, ze względu na swoje specyficzne właściwości, wzbudza duże zainteresowanie zwłaszcza w medycynie i inżynierii tkankowej, ale także w skali masowej, np. w dziedzinie opakowań [1]. Obecnie obserwuje się dynamiczny wzrost produkcji takich materiałów, przez co stają się one łatwiej osiągalne i poszerza się obszar ich zastosowań. Obowiązujące w Polsce od 1 stycznia 2002 r. przepisy prawne [2–5] nakładają obowiązek dostosowania gospodarki odpadowej z tworzyw polimerowych do zaleceń unijnych, w tym również do Dyrektywy 94/62/EC, zgodnie ze strategią, która dotyczy takich aspektów jak zagospodarowanie opakowań i odpadów opakowaniowych, zapobieganie powstawaniu odpadów opakowaniowych, wielokrotne użycie opakowań, recykling oraz inne formy odzysku odpadów opakowaniowych, a co za tym idzie zmniejszenie ilości ostatecznie szkodliwych dla środowiska odpadów [6]. Podstawową zaletą materiałów biodegradowalnych jest ich stosunkowo łatwa degradacja trwająca od kilku miesięcy do kilku lat, podczas kiedy okres biorozkładu klasycznych polimerów petrochemicznych może wynosić nawet 500–1000 lat [7].

W związku z dużym zużyciem polimerów (265 mln t w 2010 r.), a co za tym idzie rosnącej ilości odpadów z tych tworzyw, istotną rolę odgrywają materiały, które po określonym czasie użytkowania ulegają procesom (bio)degradacji i/lub mineralizacji w warunkach środowiska naturalnego [8]. Jednymi z takich materiałów są poliestry. Poliestry aromatyczne posiadają w swojej budowie mery mające silne właściwości hydrofobowe - ponieważ pierścienie benzenowe są odporne na hydrolytyczne działanie wody. Z kolei poliestry alifatyczne o krótkich łańcuchach metylenowych, które rozdzielają wiązania estrowe, ulegają degradacji hydrolytycznej w warunkach

normalnych pod wpływem działania wilgoci [9, 10]. Poliestry stosunkowo łatwo degradują również w obecności enzymów. W środowisku biologicznym, zwykle oba procesy mają wpływ na przebieg procesu degradacji [10–17]. Możliwość hydrolizy wiązania estrowego (-COO-) w środowisku kwaśnym, obojętnym i zasadowym, predysponuje poliestry do produkcji tworzyw (bio)degradowalnych. Różnorodność jednostek zawartych między wiązaniami estrowymi pozwala otrzymać materiały wykazujące zróżnicowane właściwości [17, 18]. Większość poliestrów alifatycznych zalicza się do grupy tworzyw biodegradowalnych ulegających degradacji i katabolizacji pod wpływem działania mikroorganizmów (bakterii, grzybów), z wydzieleniem dwutlenku węgla, metanu, wody oraz powstaniem biomasy w procesie rozkładu biologicznego w środowisku naturalnym [19]. Dodatkową zaletą poliestrów stała się możliwość otrzymywania monomerów do ich syntezy z surowców odnawialnych. Monomery, które zyskują największe znaczenie w syntezie poliestrów biodegradowalnych to: glikol 1,3-propylenowy, kwas bursztynowy i kwas mlekowy [20, 21–23]. Poliestry można używać do wyrobu takich materiałów, jak włókna ciągle i cięte przeznaczone na tekstylia lub wypełnienia poduszek i kołder oraz materiały opakowaniowe, w tym tak bardzo popularne butelki do napojów, oraz materiały opakowaniowe ulegające degradacji, czy nawozy o stopniowym uwalnianiu składników odżywczych [24]. Politereftalan tri metyleny (PTT) został otrzymany po raz pierwszy przez Dicksona i Whinfielda, w latach 40-ch zeszłego wieku. W odróżnieniu od bliźniaczych poliestrów - PET i PBT - nie znalazł od razu szerszego zastosowania, głównie z powodu wysokiej ceny glikolu 1,3 - propylenowego. [25] Ze względu na właściwości elastyczne i mechaniczne PTT, firma DuPont podjęła pracę nad opracowaniem nowej technologii syntezy PDO, co stwarza możliwość szerszego zastosowania PTT [26, 27]. W porównaniu z PET i PBT, PTT posiada lepsze właściwości włóknotwórcze oraz użytkowe [28, 29]. Synteza PTT, podobnie jak polega na reakcji polikondensacji PDO z DMT lub TPA, jest podobna do syntezy PET, lecz posiada pewne różnice: a) Produktami ubocznymi syntezy PTT są cykliczne dimery [30] b) Jeżeli porównywać produkt uboczny syntezy PET - acetyladehyd, oraz PTT - akroleina, to produkt uboczny PTT jest bardziej pożądanym z syntezy PET, [z akroleiny można syntezować poliakryleiny - polimer nietoksyczny i biodegradowalny]. [31] c) Temperatura syntezy PTT jest niższa niż PET, około 250–275 °C, temperatura syntezy PET 270–300 °C, d) Niska reaktywność PDO, zmusza do skorzystania z bardziej aktywnych i droższych katalizatorów - np. bazujących się na tytanie i cynie.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Jako miarę postępu degradacji wykorzystano ubytek masy próbek, zmianę ich granicznej liczby lepkościowej, zmianę stężenia grup karboksylowych, zmianę na widmach absorpcyjnych FTIR oraz zmianę właściwości termicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły na scharakteryzowanie przebiegu procesu degradacji (powierzchniowej bądź w masie) oraz wytypowanie materiału o największej podatności na degradację.

W tabeli 1 zestawiono dane o procentowym ubytku masy próbek poddanych procesowi degradacji w roztworach wodnych o różnym pH.

**Tab. 1.** Procentowy ubytek masy próbek po degradacji. Gdzie: Deg. H (pH K) – degradacja w środowisku kwaśnym, Deg. H (pH O) – degradacja w środowisku obojętnym, Deg. H (pH Z) – degradacja w środowisku zasadowym

polimer.	Ws, %	Ubytek masy, %		
		Deg. H (pH K)	Deg. H (pH O)	Deg. H (pH Z)
KMB1	10	1,28	0,21	1,04
KMB2	20	0,87	0,17	1,45
KMB3	30	0,39	0,25	2,09
KMB4	40	0,31	0	0
KMB5	50	0,11	0,19	0,46
KMB6	60	1,03	0,72	0,43
KMB7	70	0,96	0,31	0,94

Otrzymane dane wskazują jedynie na niewielki ubytek masy podczas degradacji, nie można zatem jednoznacznie stwierdzić, czy pH środowiska, w którym prowadzony jest proces odgrywa znaczącą rolę. Aby potwierdzić wpływ pH środowiska na proces degradacji należałoby znacznie wydłużyć prowadzenie testów

**Wnioski:** W wyniku przeprowadzonych badań:  $C_{COOH}$ , GLL, sorpcja (woda/benzen), temperatura topnienia (aparatury Bötiusa), ubytek masy, FTIR, DSC, H-NMR można stwierdzić, iż udało się otrzymać kopolimer multiblokowy zdolny do degradacji. Analiza DSC oraz H-NMR udowodniła strukturę blokową (uporządkowaną) kopolimeru multiblokowego, zarówno przed, jak i po degradacji. Otrzymane materiały miały hydrofobowy charakter, dzięki czemu można je zastosować jako folię lub opakowanie do produktów spożywczych. Można je również z powodzeniem poddać recyklingowi/rozdzielaniu metodą wypornościową.

## Literatura

- [1] „Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources — The Potential of White Biotechnology”, The BREWProject, 2006.
- [2] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz.U. 2001, Nr 62, poz. 628; zmiany: Dz.U. 2002, Nr 199, poz. 1671; Dz.U. 2003, Nr 7, poz. 78.
- [3] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, Dz.U. 2001, Nr 63, poz. 638; zmiana Dz.U. 2003, Nr 7, poz. 78.
- [4] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2001, Nr 69, poz. 719.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2007, Nr 109, poz. 752.
- [6] Dyrektywa Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC z 15 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych [OJ L365 31/12/1994]; zmiana dyrektywa 2004/12/WE [OJ L047, 18/02/2004]; dyrektywa 2005/20/WE [OJ L070, 16/03/2005].
- [7] Zuchowska D., Steller R., Meissner W.: Polimery 2007, 52, 524.
- [8] M. Rajkiewicz, A. Mikołajska, Przem. Chem. 2009, 88, 61.
- [9] Z. Florjańczyk, S. Penczek, Chemia Polimerów t. 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2002, 232.
- [10] U. Edlund, A.-C. Albertsson, Adv. Drug Delivery Rev. 2003, 55, 586.
- [11] Whinfield, J.R. and Dickson, J. T., Br. Patent 578079, 1946.

- [12] <http://www.tworzywa.pl/news/swiat-tworzyw/nowa-inwestycja-du-pont,16.html> (05.11.15, 23:44).
- [13] <http://eplastics.pl/artykuly/eplastics-news/2435/dupont-inwestuje-w-zbozowe-polimery.html> (05.11.15, 23:43).
- [14] Dangayach, K., Chuah, H., Gergen, W., Dalton, P. and Smith, F., Poly(trimethylene terephthalate) - a new opportunity in engineering thermoplastic applications, in Proceedings of the 55<sup>th</sup> SPE ANTEC 97 Conference, June 16-20, 1997, Chicago, IL, Society of Plastics Engineers, Brookfield, CT, 1997, pp. 2097-2101.
- [15] Fiber Industries, Inc., Br. Patent 1254826, 1971.
- [16] Schauhoff, S., and Schmidt, D.W., Chem. Fiber Int., 46, 263 (1996).
- [17] Hess, L.H., Kurtz, A. N. And Stanton, D. B., in Acrolein and derivaives, Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edn, Vol. 1, Grayson, M., Eckroth, D., Brickford, M., Bushey, G. J. and Klingsberg, A. (Eds), Wiley-Interscience, New York, 1978, pp. 277-297.
- [18] [http://www.bryk.pl/wypracowania/pozosta%C5%82e/materia%C5%82oznawstwo/1003144-butelki\\_pet.html](http://www.bryk.pl/wypracowania/pozosta%C5%82e/materia%C5%82oznawstwo/1003144-butelki_pet.html) (23.01.16, 12:21).
- [19] Praca inżynierska, ZUT, WtiłCh, mgr inż. Dominik Kotowski, mgr inż. Paweł P.Sobecki, dr hab. inż. Ryszard Ukielski, prof. nzw. ZUT, Szczecin 2010.
- [20] D., Kotowski, R., Ukielski, „Przetwórstwo tworzyw”, 319, 2011, 5(143), „Przetwórstwo tworzyw sztucznych”.
- [21] PN-EN ISO 62:2000.
- [22] PN-93/C-89430.
- [23] U. Edlund, A.-C. Albertsson. Advanced Drug Delivery Reviews. 2003; 55: 586. [24] R. Chandra, R. Rustgi. Prog. Polym. Sci. 1998; 23: 1286.
- [25] Y. Tokiwa, B. P. Calabria. J. Polym. Environ. 2007; 15: 259-267.
- [26] M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya. Macromolecules. 1997; 30: 7403-7407.
- [27] Z. Gan, H. Abe, Y. Doi. Biomacromolecules. 2001; 2: 313-321.
- [28] N. Ishii, Y. Inoue, K. Shimada, Y. Tezuka, H. Mitomo, K. Kasuya. Polymer Degradation and Stability. 2007; 92: 44-52.
- [29] G. Adamus, P. Dacko, M. Musioł, W. Sikorska, M. Sobota, R. Biczak, B. Herman, P. Rychter, K. Krasowska, M.
- [30] Schauhoff, S., and Schmidt, D.W., Chem. Fiber Int., 46, 263 (1996).
- [31] Hess, L.H., Kurtz, A. N. And Stanton, D. B., in Acrolein and derivaives, Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edn, Vol. 1, Grayson, M., Eckroth, D., Brickford, M., Bushey, G. J. and Klingsberg, A. (Eds), Wiley-Interscience, New York, 1978, pp. 277-297.

## THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE EPOXIDATION OF ALLYL-GLYCIDYL ETHER USING *t*-BUTYL HYDROPEROXIDE OVER THE Ti-MCM-41

**M. WALASEK, A. WRÓBLEWSKA, P. GŁOWACKA,** West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Faculty of Chemical Technology and Engineering, Institute of Chemical Organic Technology, Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** In this study, we focused on the effect of temperature on the allyl-glycidyl ether epoxidation. To this end, several experiments in a variable temperature range were conducted in the methanol medium. As a catalyst, titanium embedded MCM-41 material was used. Moreover, *t*-butyl hydroperoxide as an oxidizing agent was applied. The selection of the most beneficial temperature for this process was performed using a gas chromatography (GC) as a main instrumental method. The results showed that temperature has the significant influence on the process of allyl-glycidyl ether epoxidation. As the most favorable temperature – the temperature 80°C has been chosen. The selected parameter allowed to achieve a high selectivity to the desired product and a relatively high conversion of the main substrate.

**Introduction:** Today's regulations about conditions of chemical processes are more specified. It is required that the processes should be carried out under mild conditions. Due to this fact, the reaction temperature should be as low as possible. Fortunately, the epoxidation of allyl-glycidyl ether may be carried out under mild conditions, which is the major advantage of the process (the highest tested temperature was 80°C, and the lowest was 20°C - ambient temperature). Correct selection of a catalyst and a solvent can be a key to make the process noteworthy. Therefore, titanium-silicate catalyst Ti-MCM-41 has been chosen. This mesoporous material has potential applications in various industrial processes, especially in epoxidation of olefins [1]. Among others, following advantages of this material can be mentioned: possibility of its separation from the post-reaction mixture, simple method of regeneration and subsequently its reuse, thus reducing the costs [2]. Moreover, the MCM-41 material is characterized by a high surface area (800–1600 m<sup>2</sup>/g), pore size (0.8–1.2 nm) and its channels are amorphous. The structure of MCM-41 resembles a honeycomb (Figure 1) [3].



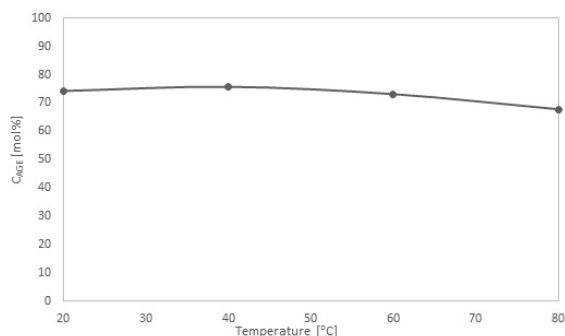
**Fig. 1.** The structure of MCM-41 material

Additionally, methanol has been applied as a solvent for the reaction. The widespread availability, low cost of this compound make it an ideal solvent for this process.

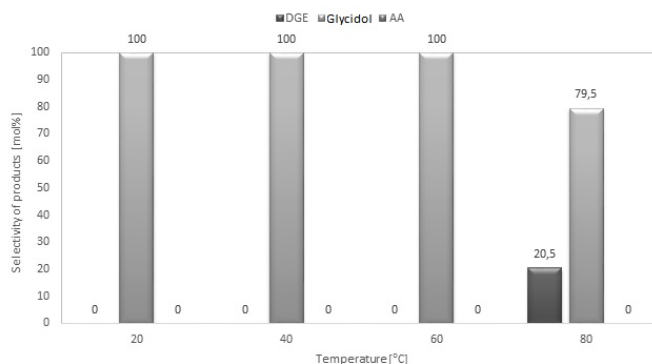
**Experimental section and results:** In order to investigate the temperature effect on the epoxidation of allyl-glycidyl ether (AGE), four syntheses were conducted. The synthesis number one was conducted at 20°C, number two at 40°C, number three at 60°C, and the synthesis number four at 80°C. The other process parameters were identical for each of the four syntheses: the reaction time was 180 minutes, stirring speed 500 rpm, the molar ratio of allyl-glycidyl ether to t-butyl hydroperoxide (AGE/TBHP) was 1:1, solvent concentration – 80 wt%, and the amount of the catalyst – 3 wt%. The substrates were added into the reactor in the following order: Ti-MCM-41 catalyst, allyl-glycidyl ether, methanol and t-butyl hydroperoxide. The obtained mixtures were different in color and transparency. The solutions obtained in the syntheses: one, two and three were unclear and had a white color. The mixture obtained at the temperature of 80°C, had pale yellow color and was the clearest.

During the interpretation of the chromatographic analysis results, it was found that in this process diglycidyl ether (DGE), allyl alcohol (AA) and glycidol can be obtained.

The most important values, that helped in a selection of the best temperature for this process were the selectivity of the products and the conversion of AGE. The results are shown on Figures 1–2.



**Fig. 2.** The influence of temperature on AGE conversion



**Fig. 3.** The influence of temperature on selectivities of products

**Results:** It can be stated, that increase in temperature favors the formation of diglycidyl ether. In the synthesis number four, which was carried out at 80°C, the selectivity of DGE was 20.50%mol. At lower temperatures, DGE has not been formed at all. Conversion of the main substrate decreased slightly with the increasing of temperature, and at 80°C it reached value 67,66 mol%. Taking into account the selectivities of the products and the AGE conversion, the most preferred process temperature was 80°C.

### Literature

1. A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 147-158.
2. C. Galacho, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (1–3) (2007) 312–321.
3. A. Wróblewska, *Epoksydacja związków allilowych nadlenkiem wodoru w obecności katalizatorów tytanowo-silikatowych*, rozprawa habilitacyjna, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin (2008) 24, 30-31.



## **ZASTOSOWANIE METODY REAKCJA PROGRAMOWANA POTENCJAŁEM CHEMICZNYM (CPPR) DO BADANIA UKŁADU NANOKRYSTALICZNE ŻELAZO-AMONIAK-WODÓR W TEMPERATURZE 350°C**

**B. WILK, K. SKULMOWSKA, W. ARABCZYK,** Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

**Abstract:** Zastosowano metodę Reakcja Programowana Potencjałem Chemicznym w celu określenia właściwości układu nanokrystaliczne żelazo-amoniak-wodór w obszarze przemiany fazowej  $\alpha\text{-Fe(N)} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Pomiary szybkości procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza dotowanego trudnoredukowanymi tlenkami promotorów oraz redukcją otrzymanych nanokrystalicznych azotków żelaza przeprowadzono w temperaturze 350°C w reaktorze termogravimetrycznym wyposażonym w układ umożliwiający określenie stężenia wodoru w fazie gazowej. Do reaktora doprowadzano mieszaninę amoniaku i wodoru o zmiennym składzie. Zmiana składu mieszaniny azotującej była realizowana poprzez układ elektronicznych przepływomierzy masowych skomunikowanych z komputerem. Komputer umożliwiał jednoczesne sterowanie przepływami na wszystkich przepływomierzach według zadanych programów. Prowadząc procesy azotowania i redukcji z wykorzystaniem metody CPPR i mierząc szybkość azotowania (redukcji) przy różnych przyspieszeniach wzrostu lub zmniejszania się potencjału azotującego minimalny potencjał azotujący, przy którym następuje przemiana nanokrystalitów o określonej wielkości.

**Wprowadzenie:** W oparciu o dotychczasowe badania procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji otrzymanych azotków żelaza w stałej temperaturze i przy różnych potencjałach azotujących stwierdzono, że dla każdego składu mieszaniny azotującej ustalają się stany stacjonarne, w których szybkość reakcji wynosi zero (stała zawartość azotu w próbce), a szybkość katalitycznej reakcji rozkładu amoniaku jest stała. W stanach stacjonarnych w obszarach jednofazowych występują stany równowagi chemicznej pomiędzy mieszaniną amoniakalno-wodorową, powierzchnią katalizatora i fazą stałą, a w obszarach wielofazowych ustala się stan równowagi chemicznej pomiędzy fazą gazową i powierzchnią katalizatora oraz stan kwazi-równowagowy między fazą gazową i objętością fazy stałej. W warunkach stacjonarnych zaobserwowano istnienie zjawiska histerezy dla zależności stopnia zaazotowania żelaza od potencjału azotującego.[1-3]

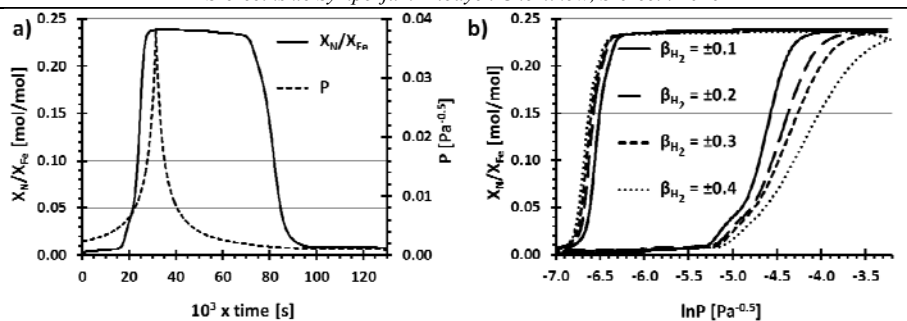
Badanie procesów azotowania i redukcji w stanach równowagowych może być długotrwałe. Może również pojawić się pytanie, czy obserwowane stany równowagi ustalają się rzeczywiście, czy są proces jest jedynie zbliżony do stanów stacjonarnych. Przedstawiono rozszerzenie badań układu żelazo-amoniak-wodór, w których został przedstawiony pomiar szybkości procesów azotowania

nanokrystalicznego żelaza i redukcji otrzymanych azotków w sposób kontrolowany w stanach bliskich równowagi chemicznej.

**Część eksperymentalna i wyniki:** Badano procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji otrzymanych nanokrystalicznych azotków żelaza w mieszaninie amoniakowo-wodorowej o różnych wartościach potencjału azotującego ( $P = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$ ). W badaniach zastosowano przemysłowy, wstępnie zredukowany, potrójnie promowany nanokrystaliczny katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w postaci nieregularnych ziaren o średnicy 1,0–1,2 mm. Katalizator oprócz metalicznego żelaza zawierał 3,3% mas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,8% mas.  $\text{CaO}$  i 0,65% mas.  $\text{K}_2\text{O}$ . Procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz redukcji otrzymanych nanokrystalicznych azotków żelaza prowadzono w różniczkowym reaktorze rurowym połączonym z układem do regulacji przepływów gazów. Reaktor wyposażono w układ pomiaru zmian masy próbki za pomocą magnetycznego systemu czujnika pomiarowego. Do reaktora poprzez system przyłączy gazowych doprowadzano mieszaninę gazów reakcyjnych o zmiennym składzie. Zmiana składu mieszaniny azotującej była realizowana poprzez układ elektronicznych przepływomierzy masowych firmy Brooks skomunikowanych z komputerem. Komputer został wyposażony w program umożliwiający jednoczesne sterowanie przepływami na wszystkich przepływomierzach według zadanych zależności.

Procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji otrzymanych azotków prowadzono przy stałym przepływie amoniaku  $V_{\text{NH}_3} = \text{const.}$  oraz przepływie wodoru zmienianym liniowo według zależności  $V_{\text{H}_2} = V_{0\text{H}_2} \pm \beta_{\text{H}_2} \cdot t$  gdzie:  $\beta_{\text{H}_2}$  przyspieszenie przepływu wodoru, a  $V_{\text{NH}_3}$  początkowe natężenie przepływu wodoru. Procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza rozpoczynano od ustalenia w układzie początkowego potencjału azotującego, który był niższy od minimalnego potencjału azotującego niezbędnego do powstania fazy  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ . Minimalny potencjał azotujący mieszaniny gazowej wyznaczono w oparciu o dane uzyskane dla procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza prowadzonego w stanach stacjonarnych w temperaturze 350°C. Poszczególne procesy azotowania prowadzono do osiągnięcia potencjału azotującego odpowiadającego uzyskaniu nasyconej azotem fazy  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  w procesie azotowania prowadzonym w stanach stacjonarnych.

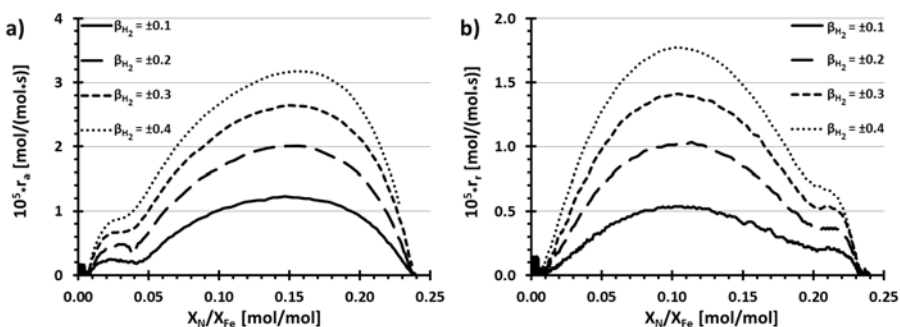
Przeprowadzono 4 cykle procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza do nanokrystalicznego azotku żelaza  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  i jego redukcji dla różnych przyspieszeń przepływu wodoru  $\beta_{\text{H}_2}$  wynoszących:  $\pm 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}^2$ ,  $\pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{min}^2$ ,  $\pm 0,3 \text{ cm}^3/\text{min}^2$  oraz  $\pm 0,4 \text{ cm}^3/\text{min}^2$ . Procesy azotowania prowadzono przy stałym przepływie amoniaku  $V_{\text{NH}_3} = 35 \text{ cm}^3/\text{min}$  oraz przepływie wodoru zmienianym w przedziale od  $58 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $7 \text{ cm}^3/\text{min}$  w procesie azotowania i od  $7 \text{ cm}^3/\text{min}$  do  $136 \text{ cm}^3/\text{min}$  w procesie redukcji. Dla procesu prowadzonego przy  $\beta_{\text{H}_2} = \pm 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}^2$  na rysunku 1a przedstawiono zależność potencjału azotującego mieszaniny gazowej i stopnia zaazotowania próbki od czasu prowadzenia procesu. Dla wszystkich przeprowadzonych procesów przy różnym przyspieszeniu przepływu wodoru na rysunku 1b przedstawiono zależność stopnia zaazotowania próbki od potencjału azotującego.



Rys. 1. a) zależności potencjału azotującego mieszaniny gazowej (linia przerywana) i stopnia zaazotowania próbki (linia ciągła) od czasu procesu prowadzonego przy przyspieszeniu przepływu wodoru  $\pm 0,1$ ; b) zależność stopnia zaazotowania próbki od potencjału azotującego dla procesów prowadzonych przy różnym przyspieszeniu przepływu wodoru

Dla przeprowadzonych cykli procesów z różnym przyspieszeniem przepływu wodoru, podobnie jak w przypadku procesów prowadzonych w stanach stacjonarnych, można zaobserwować występowanie zjawiska histerezy dla każdego cyklu procesów. Wraz ze zwiększeniem przyspieszenia przepływu wodoru obserwowano przesunięcie się izotermy procesu azotowania w stronę wyższych potencjałów azotujących, a izotermy procesu redukcji w stronę potencjałów niższych.

W oparciu o zależność stopnia zaazotowania od czasu procesu, wyznaczono szybkości procesu azotowania i redukcji. Szybkości procesów azotowania zostały przedstawione w zależności od stopnia zaazotowania na rysunku 2.

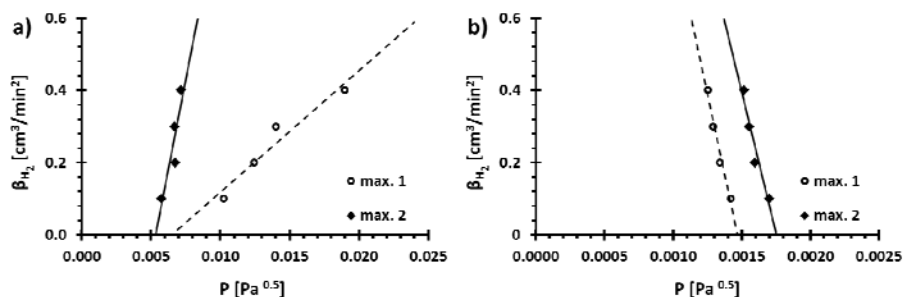


Rys. 2. Zależność szybkości procesu azotowania (a) i szybkości procesu redukcji (b) od stopnia zaazotowania dla procesów prowadzonych przy różnym przyspieszeniu przepływu wodoru

Dla przeprowadzonych procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i procesów redukcji otrzymanego azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N zaobserwowano podobny przebieg zmian szybkości reakcji chemicznych w funkcji stopnia zaazotowania (identyczna liczba występujących maksimów oraz zbliżone wartości stopnia zaazotowania). Szybkości azotowania oraz szybkości redukcji są zależne od wartości  $\beta_{H_2}$ , z jakim prowadzony był dany proces. Im wyższe wartości tego parametru, tym szybkości reakcji odpowiadające poszczególnym stopniom zaazotowania są większe. Dla procesu prowadzonego w stanach stacjonarnych ( $\beta_{H_2} = 0$ ), wartości szybkości procesów azotowania i szybkości procesów redukcji wynoszą zero. W oparciu o wyznaczone

zależności szybkości procesu od wartości parametru  $\beta_{H_2}$  można ocenić w jakim stopniu proces prowadzony z określoną zmianą potencjału odbiega w danej chwili prowadzonego procesu od procesu prowadzonego w stanach stacjonarnych.

Dla maksimów zależności szybkości procesu azotowania od stopnia zaazotowania prowadzonych z różną zmianą przepływu wodoru  $\beta_{H_2}$  przedstawiono zależność szybkości wzrostu przepływu wodoru od potencjału azotującego (rys. 3). Poprzez ekstrapolację określono minimalny potencjał azotujący, który jest potrzebny, aby zaszła reakcja przemiany nasyconych azotem  $\alpha$ -Fe(N) nanokrystalitów żelaza o wielkości odpowiadającej określonemu stopniowi zaazotowania (w tym przypadku krystality o wielkościach dominujących w badanych populacjach) do fazy azotku żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.



Rys. 3. Zależność szybkości wzrostu przepływu wodoru  $\beta_{H_2}$  od potencjału azotującego dla dwóch wartości stopnia zaazotowania dla procesu azotowania (a) i procesu redukcji (b)

**Wnioski:** W związku z długim czasem ustalania się stanu równowagi niektórych procesów stosowanie klasycznej metody CPPR opartej na pomiarach w stanach równowagowych może nie być eksperymentalnie wykonalne. Może się również pojawić wątpliwość czy obserwowane stany są faktycznie stanami równowagi, czy jedynie bardzo bliskie tym stanom.

Prowadząc procesy azotowania i redukcji z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody CPPR i mierząc szybkość azotowania (redukcji) przy różnych przyspieszeniach wzrostu potencjału azotującego można określić minimalny potencjał azotujący, przy którym następuje przemiana nanokrystalitów o określonej wielkości.

## Literatura

1. I. Moszyńska, D. Moszyński, W. Arabczyk, Przem. Chem., 88/5 (2009) 526–529.
2. B. Wilk, W. Arabczyk, Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 20185–20193.
3. B. Wilk, K. Kiełbasa, W. Arabczyk, Przem. Chem., 94/10 (2015) 1816–1820.

## **CHARAKTERYSTYKA ORAZ OBSZARY ZASTOSOWANIA KOPOLIMERÓW SIARKOWO-ORGANICZNYCH**

**J. WRĘCZYCKI<sup>1</sup>, R. ANYSZKA<sup>2</sup>,** <sup>1</sup>Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, <sup>2</sup>Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

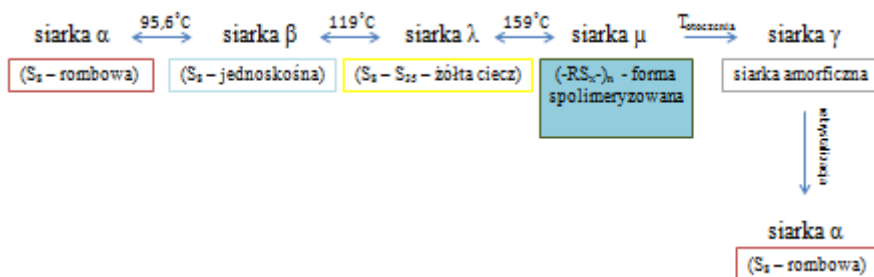
**Abstract:** Siarka jest pierwiastkiem zdolnym do tworzenia form polimerycznych w wyniku ogrzewania do temperatury ok. 159°C w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Jednakże tak utworzony homopolimer siarki charakteryzuje się słabymi właściwościami mechanicznymi oraz jest niestabilny chemicznie. Jednym ze sposobów stabilizacji polimerycznej struktury siarki, powstałej w wyniku termicznego rozpadu ośmioatomowych pierścieni cyklicznych (S<sub>8</sub>) jest przeprowadzenie kopolimeryzacji siarki z monomerami organicznymi, nazywanej również „odwróconą wulkanizacją”. Dodatek nawet niewielkiej ilości komonomeru organicznego stabilizuje strukturę chemiczną tworzącego się kopolimeru siarkowo-organicznego poprzez wstrzymywanie zjawiska depolimeryzacji i zapobieganie jej rekrystalizacji. Obecnie znaczne ilości siarki odpadowej uzyskiwanej z przemysłu petrochemicznego brane są pod uwagę jako substrat do syntezy kopolimerów siarkowo-organicznych. Jednym z prężniej rozwijających się kierunków zastosowania kopolimerów siarkowo-organicznych jest inżynieria budowlana oraz drogowa, gdzie materiały te stosowane są przede wszystkim jako lepiszcze betonów siarkowych o atrakcyjnych właściwościach konstrukcyjnych oraz modyfikatory mas bitumicznych do produkcji nawierzchni asfaltowych o polepszonej odporności na korozję oraz zużycie ścierne.

**Wprowadzenie:** Siarka jest jednym z najważniejszych surowców, wykorzystywanym na szeroką skalę w przemyśle chemicznym. Głównym sektorem przemysłu chemicznego wykorzystującym ten surowiec jest produkcja kwasu siarkowego, stanowiąca około 85% jej całkowitego udziału, z przeznaczeniem głównie na produkcję nawozów sztucznych [1].

Obecnie największym źródłem pozyskiwania siarki elementarnej (pierwiastkowej) są procesy odsiarczania, oczyszczania oraz przeróbki paliw kopalnych tj. ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Znaczące ilości siarki pozyskiwanej z tych procesów doprowadziły do sytuacji, w której siarka jako produkt uboczny zaczęła odgrywać ogromną rolę w światowym bilansie siarki elementarnej, kosztem powszechnego do tej pory sposobu jej wydobywania metodami górnictwymi [2]. Zwiększający się popyt na paliwa kopalne i coraz bardziej restrykcyjne wymagania ograniczające zawartość siarki w benzynie, oleju napędowym, olejach opałowych oraz siarkowodoru w gazie ziemnym generują coraz większe zapasy niezagospodarowanej siarki odpadowej. Problem z zagospodarowaniem tego surowca występuje głównie w krajach zasobnych w złoża ropy naftowej oraz gazu ziemnego, w szczególności w Kanadzie, Francji, USA, Rosji bądź krajach Bliskiego Wschodu takich jak Katar [3,4]. Znaczny udział siarki, jako surowca odpadowego

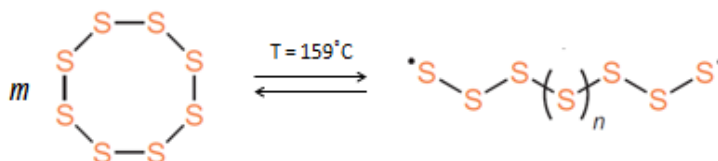
skłania do wykorzystania gromadzących się nadmiarów oraz prowadzenia badań nad jej potencjalnie nowymi, wielkotonażowymi zastosowaniami, z których najbardziej obiecującym wydaje się być wytwarzanie kopolimerów siarkowo-organicznych, o silnym potencjale wdrożeniowym w takich gałęziach przemysłu jak: inżynieria budowlana, elektronika oraz optyka.

Siarka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym występuje w postaci krystalicznego ciała stałego, charakteryzując się przy tym żółtą barwą. Podstawową formą krystalitów w tych warunkach są ośmioatomowe cykliczne pierścienie ( $S_8$ ). Faza stała siarki może być ponadto reprezentowana przez różniące się od siebie budową odmiany krystalograficzne. Występowanie siarki w różnych odmianach alotropowych uwarunkowane jest przede wszystkim termicznie (Rys.1) [1].



Rys. 1. Schemat reakcji przebiegających w czasie ogrzewania siarki elementarnej

Krystaliczne cząsteczki siarki ośmioatomowej ( $S_8$ ) ogrzewane do temperatury ok.  $159^\circ C$  (pod ciśnieniem atmosferycznym) ulegają rozpadowi tworząc strukturę rodnikową (Rys.2). Polimer siarkowy (homopolimer siarki) charakteryzuje się jednak niskim stopniem polimeryzacji i w konsekwencji strukturą semikrystaliczną, co w efekcie przekłada się na jego słabe właściwości mechaniczne. Ponadto w bardzo łatwy sposób może ulegać depolimeryzacji do monomerycznej formy pierścieniowej i w konsekwencji czego wtórnie krystalizować, co czyni go niestabilnym chemicznie [5].

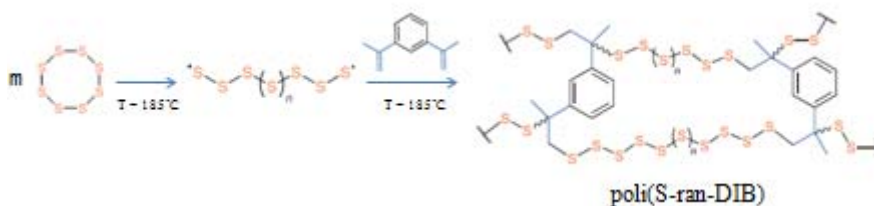


Rys. 2. Schematyczny proces otwarcia ośmioatomowego pierścienia siarki ( $S_8$ ) i utworzenia liniowego polimeru siarkowego [5]

Jednym ze sposobów stabilizacji polimerycznej struktury siarki jest przeprowadzenie kopolimeryzacji siarki z monomerami organicznymi. Forma rodnikowa siarki jest wysoce reaktywna przede wszystkim w stosunku do nienasyconych związków organicznych, które uczestnicząc w procesie kopolimeryzacji rodnikowej wstrzymują zjawisko depolimeryzacji oraz zapobiegają

powstawaniu mikrokryształów siarkowych, osłabiających strukturę tworzącego się kopolimeru siarkowo-organicznego [3,5].

Ze względu na dość specyficzną charakterystykę termiczną siarki, najczęściej stosowanymi komonomerami organicznymi w syntezie kopolimerów siarkowo-organicznych są niskotopliwe ciała stałe lub wysokowrzące ciecze zawierające co najmniej jedno podwójne bądź wielokrotne wiązanie pomiędzy atomami węgla. Struktura utworzonego kopolimeru siarkowo-organicznego, w zależności od użytego komonomeru może być liniowa lub usieciowana (przestrzenna). W literaturze przedmiotu najczęściej wymienianymi związkami organicznymi stosowanymi w syntezie kopolimerów siarkowo-organicznych są: dicyklopentadien, styren oraz 1,3-diizopropenylobenzen. W przypadku kopolimeryzacji siarki ze styrenem tworzy się liniowy kopolimer o strukturze:  $(-RS_x-)_n$ , w którym człony organiczne połączone są za pomocą „mostków siarkowych” (gdzie x odpowiada około 4,4 atomom siarki). Z kolei kopolimeryzacja siarki z dicyklopentadienem prowadzi do utworzenia struktur usieciowanych kopolimeru, będących przyczyną wzrostu lepkości mieszaniny reakcyjnej. 1,3-diizopropenylobenzen ze względu na dwa nienasycone wiązania w swojej cząsteczce, w reakcjach przyłączania siarki tworzy struktury rozgałęzione (Rys.3) [3,5].



**Rys. 3.** Schemat otrzymywania poli(S-ran-DIB) w wyniku kopolimeryzacji  $S_8$  z 1,3-diizopropenylobenzenem [5]

Tak utworzony kopolimer poli(S-ran-DIB) ze względu na łatwość syntezy i formowania oraz specyficzne właściwości dedykowany jest przede wszystkim do zastosowań w przemyśle elektronicznym jako materiał aktywny katod w bateriach litowo-siarkowych (Li-S) stanowiących perspektywiczną alternatywę w rozwoju akumulatorów pojazdów elektrycznych [5,6] oraz w przemyśle optycznym do wytwarzania soczewek dla kamer pracujących w zakresie bliskiej i średniej podczerwieni [7].

Niezwykle obiecującym oraz prężnie rozwijającym się kierunkiem wykorzystania kopolimerów siarkowo-organicznych jest inżynieria budowlana. Kopolimery siarkowo-organiczne nazywane często w tej gałęzi przemysłu cementami siarkowymi służą do produkcji tzw. betonów siarkowych czyli materiału, w których rolę spoiwa zamiast cementu hydraulicznego, jak ma to miejsce w tradycyjnym betonie pełni kopolimer siarkowo-organiczny. Atrakcyjność betonu siarkowego jako materiału budowlanego wynika przede wszystkim z tego, iż materiał ten w przeciwieństwie do tradycyjnego betonu osiąga swoją pełną docelową charakterystykę wytrzymałościową po około 24 godzinach. Ponadto charakteryzuje się wysoką odpornością na działanie kwasów, zasad, roztworów soli oraz wody morskiej. Niezwykłym atutem tego materiału jest także wysoka odporność na korozję biologiczną oraz brak konieczności stosowania wody do jego produkcji. Co

więcej, bardzo często do jego produkcji wykorzystuje się jako napełniacze produkty odpadowe takie jak popioły lotne pochodzące ze spalarni, fosfogips, czy odpady z przemysłu tworzyw sztucznych [3,8,9].

Beton siarkowy, ze względu na swoje cechy konstrukcyjne może z powodzeniem znaleźć zastosowanie w budownictwie drogowym do wytwarzania nawierzchni o dużym obciążeniu ruchem pojazdów oraz jako materiał na podbudowy dróg. Ponadto, ze względu na bardzo wysoką odporność chemiczną oraz biologiczną może znaleźć zastosowanie w budownictwie przemysłowym głównie w przemyśle posadzek oraz do wytwarzania elementów małej architektury takich jak np. fragmenty krawężników, chodników, kostka brukowa czy elementy umacniające brzozy morskie [8,9].

Kopolimery siarkowo-organiczne znalazły także zastosowanie w inżynierii drogowej jako domieszki do mas bitumicznych z których wytwarzane są nawierzchnie asfaltowe. Modyfikacja masy bitumicznej, pozwala na częściowe jej zastąpienie tańszą masą siarkową, co wiąże się z obniżeniem kosztów produkcji nawierzchni. Ponadto tak modyfikowane nawierzchnie asfaltowe, cechują się lepszą charakterystyką wytrzymałościową i użytkową poprzez poprawę jej sztywności, przez co zredukowana zostaje jej podatność do trwałych deformacji pod wpływem obciążeń (koleinowanie), a żywotność ulega wydłużeniu. Co więcej, dzięki tej technologii modyfikowane nawierzchnie asfaltowe wykazują mniejsze zużycie ściernie oraz większą odporność na pęknięcia i korozję [4, 8].

**Wnioski:** Wytwarzanie kopolimerów siarkowo-organicznych stanowi obecnie bardzo obiecujący kierunek zagospodarowania znacznych ilości siarki odpadowej uzyskiwanej głównie z przemysłu petrochemicznego. Materiały te powstają dzięki zdolności siarki do tworzenia form polimerycznych, które stabilizowane są za pomocą odpowiednio dobranych komonomerów organicznych. Kopolimery siarkowo-organiczne pozwalają na wykorzystanie specyficznych właściwości siarki takich jak bardzo wysoka pojemność elektrochemiczna oraz energia grawimetryczna, wysoki współczynnik załamania światła oraz doskonała przepuszczalność promieniowania podczerwonego i widzialnego w zakresie długości fal powyżej 500 nm, przez co znajdują zastosowanie w przemyśle elektronicznym oraz optycznym. Ponadto służą one do wytwarzania niezwykle interesującego materiału konstrukcyjnego jakim jest beton siarkowy oraz nawierzchni asfaltowych o polepszonej odporności na korozję i zużycie ściernie.

### **Literatura**

1. K. Ślizowski, Surowce chemiczne: siarka, Wydaw. Instytutu GSMiE PAN, 2000.
2. M. Basta-Grzywacz, Siarka – S, Wydawnictwa Geologiczne, 1986.
3. I. Błasiak, L. Łuszczak, S. Żwiruk, M. Dojka, *Chemik*, 9 (1998) 243-245.
4. M. Al-Ansaray, *Materiały Proceedings of Sulphur Symposium*, Doha, Katar, 2010.
5. W. I. Chung, i inni., *Nature Chemistry*, 5 (2005) 518-524.
6. A. G. Simmonds, i inni., *ACS Macro Letters*, 3 (2014) 229-232.
7. J. J. Griebel, i inni., *Advanced Materials*, 26 (2014) 3014-3018.
8. K. Suchoń, K. Bortel, *Przetwórstwo Tworzyw*, 6 (2013) 653-659.
9. N. Ciak, J. Harasymiuk, *Technical Sciences*, 16 (2013) 323-331.