

220800

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
w Bydgoszczy



ZESZYTY NAUKOWE
NR 31

CHEMIA
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA
(4)

BYDGOSZCZ 1976

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
im. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
w Bydgoszczy



ZESZYTY NAUKOWE

NR 31

CHEMIA
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

(4)

BYDGOSZCZ 1976

REDAKTOR NACZELNY

Zbigniew Kikiewicz

REDAKTOR TECHNICZNY

Elżbieta Rubaszkiewicz

REDAKTOR NAUKOWY

Włodzimierz Brandel

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY

ZP UMK, zam. 718, ark. wyd. 6, B5, nakł. 200 egz., S-9/313, cena zł 10,—

D. NO 1/26

Spis treści

Strona

1. Jańczak W.: Pochłanianie plastyfikatorów przez kredy stosowane jako napełniacze polichlorku winylu 5
2. Łoginow W.: Badania nad zastosowaniem chlorku sodowego do otrzymywania z gleby kwasów huminowych o niskiej zawartości popiołu 13
3. Marzec H., Synakiewicz I., Wiśniewski W.: Próba uproszczenia oznaczania ołowiu w glebie poprzez ekstrakcję kwasem azotowym 47
4. Masłowski H., Kozłowski K.: Metody syntezy izocyjanianów 61
5. Skraga J., Czajkowski A., Gierach H.: Wpływ substancji organicznych na skurcz i dwójłomność włókien z politereftalanu etylenowego 117
6. Skraga J., Piszczek K., Zajchowski S.: Wpływ charakteru ziaren suspensyjnego polichlorku winylu na proces pęcznienia we ftalanie dwuoktylu 129
7. Swiontkowski B., Lango D., Witkowski Cz.: Szkodliwość korozyjna termicznego rozkładu poliwinilu i gumy stosowanych w przemyśle kablowym 147
8. Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: Ocena niektórych własności przetwórczych plastyfikowanego polichlorku winylu za pomocą plastografu BRABENDERA 165

Władysław Jańczak

POCHŁANIANIE PLASTYFIKATORÓW PRZEZ KREDY STOSOWANE
JAKO NAPEŁNIACZE POLICHLORKU WINYLU

Ustalono korelację pomiędzy liczbą ftalanową oraz olejową, które służą do określania stopnia pochłaniania plastyfikatorów przez kredy stosowane jako napełniacze do plastyfikowanego polichlorku winylu. Ponadto zbadano wpływ zawartości wilgoci na obniżenie uzyskiwanych wyników. Zaproponowano wprowadzenie tego badania do norm na węglany wapnia strącane.

1. Wstęp

Kredy stosowane są m.in. jako napełniacze w wyrobach gumowych, farbach oraz w niektórych tworzywach sztucznych. W przypadku plastyfikowanego polichlorku winylu, do którego głównie kredy są stosowane, ważne jest ażeby miały one duże rozdrobnienie np. poniżej 10 μ m, gdyż większe ziarna wpływają na obniżenie własności wytrzymałościowych wyrobów gotowych.

Ponadto kredy powinny wykazywać jak najmniejszą adsorpcję plastyfikatorów. Zwiększenie adsorpcji plastyfikatorów powoduje niepożądane zwiększenie sztywności wyrobów lub konieczność większego zużycia stosunkowo drogich plastyfikatorów [1]. W napełnianych mieszankach polichlorowinyloowych zauważono, że ilość plastyfikatora potrzebnego do wykonania mieszanki o określonej twardości wzrasta wraz ze zwiększeniem się ilości objętościowej stosowanego napełniacza i zależy od adsorbowanego przez niego oleju [2,3]. Zaadsorbowany przez kredę plastyfikator staje się już niezdolny do spełniania swojej funkcji plastyfikującej w mieszance polichlororku winylu. Stwierdzono, że napełniacze o podobnej adsorpcji plastyfikatora wpływają na ogół podobnie na własności wyrobów z polichlororku winylu. W praktyce własność ta jest określana, jako porcja wagowa oleju lnianego /liczba olejowa/, który może być zaadsorbowany przez suchy napełniacz. W przypadku zastosowania ftalanu dwuoktylowego, własność tę charakteryzuje się jako liczbę ftalanową.

Większość norm [4,5,6] dotyczących tego badania zaleca nasypanie odważonego napełniacza lub pigmentu na płytkę szklaną i ucieranie lub ugniatanie wkraplanego stopniowo oleju łopatką metalową aż do momentu, gdy kitopodobna masa zacznie przylegać do łopatki i płytki. Ilość zużytego oleju może być oznaczana wagowo lub objętościowo. Niektóre źródła literaturowe [7,8] podają dwa lub trzy momenty charakterystyczne, występujące przy wkraplaniu oleju. Istnieje również norma amerykańska [9] zalecająca stosowanie naczyń okrągłodennych zamiast płytki szklanej. Należy nadmienić, że firma "Brabender" produkuje nawet aparat do automatycznego oznaczania liczby olejowej [10].

Ilość zaadsorbowanego oleju badana według poprzednio omawianych metod [4,5] składa się z ilości oleju znajdującego się w objętościach pustych przestrzeni między cząstkami ubitego napełniacza i z ilości oleju zaadsorbowanego na powierzchni cząstek. Stwierdzono, że adsorpcja oleju rośnie wraz ze wzrostem rozdrobnienia napełniacza. Zauważono ponadto, że przy tym samym rozdrobnieniu kredy bezpostaciowe wykazują większą adsorpcję w porównaniu z krystalicznymi [2]. Przeprowadzone badania wykazały [11], że istnieje zależność między liczbą ftalanową i gęstością nasypową, która wzrasta przy zmniejszaniu się liczby ftalanowej.

Źródła literaturowe podają wielkość adsorpcji napełniaczy w liczbach olejowych albo w liczbach ftalanowych i dlatego znajomość korelacji między nimi jest ważna.

2. Metodyka badań oraz opis stosowanych kred

Badania przeprowadzano zgodnie z normą na ogólne metody badań pigmentów [4], z tym że kredy nie suszono w 373 K, lecz w eksykatorze z chlorkiem wapnia do stałej masy.

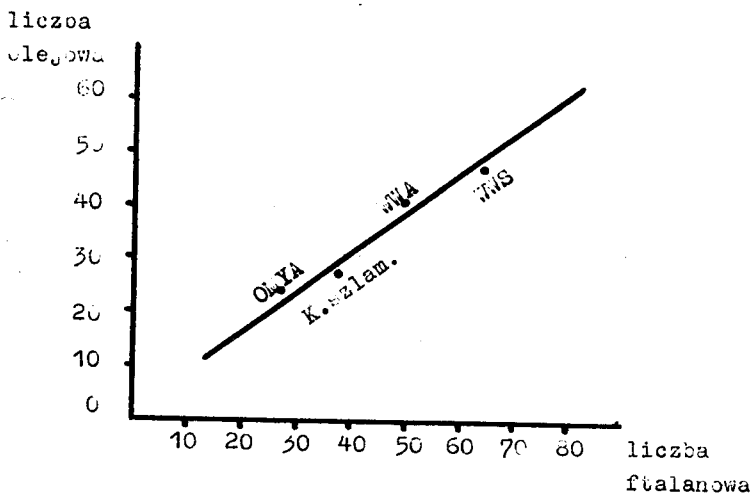
Do badań użyto następujących rodzajów kredy:

- a/ kreda "OMIA-BXH1" produkcji firmy Plüss-Staufner A.G. Oftringen w Szwajcarii - jest to naturalna kreda szlamowana o wysokim stopniu czystości i rozdrobnieniu poniżej $6\ \mu\text{m}$, powlekana oksy-stearyną;
- b/ kreda szlamowana produkcji kornickich Zakładów Kredowych o dość dobrym rozdrobnieniu, posiadająca jednak dużą ilość niezczyszczeń i niepowlkana;

- c/ węglan wapniowy techniczny strączony /WWS/ produkcji Ino - wrocławskich Zakładów Sodowych o dużym rozdrobnieniu, nie-powlekany;
- d/ węglan wapniowy strączony aktywowany /WWA/ produkcji Ino - wrocławskich Zakładów Sodowych, powlekany stearyną.

3. Zestawienie i omówienie wyników

Uzyskane wyniki badań przedstawione są na rysunku 1. Z rysunku wynika, że na podstawie uzyskanych wyników liczby ole-

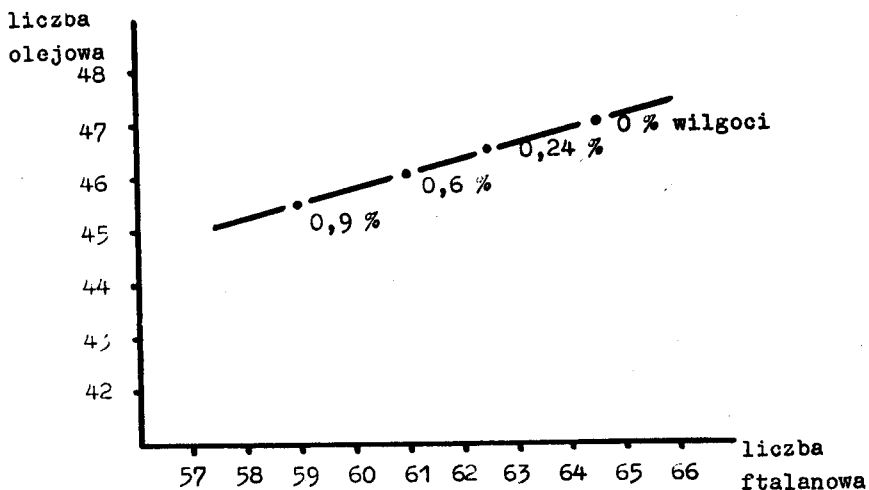


Rys.1. Korelacja liczby olejowej i ftalanowej na podstawie różnych wysuszonych kred

jowej i liczby ftalanowej można wykreslić prostą. Większej ilości jednostek liczby ftalanowej odpowiada mniejsza ilość jednostek liczby olejowej np. OMYA-BXH1 ma liczbę ftalanową 27,5, a liczbę olejową 24.

W związku z tym, że w trakcie badań zauważono różnice w

liczbie ftalanowej zależne od stopnia nawilżenia próbek, postanowiono zbadać wpływ wielkości zawartości wilgoci na uzyskiwane wyniki liczby ftalanowej i olejowej. Badaniom poddano węglan wapniowy strącony wysuszony w eksykatorze z chlorkiem wapnia do stałej masy a następnie nawilżany w drugim eksykatorze z wodą do 0,24 %, 0,6 % i 0,9 % zawartości wilgoci. Uzyskane wyniki wykreslone są na rysunku 2. Z rysunku wynika, że ist-



Rys.2. Korelacja liczby olejowej i ftalanowej węglanu wapniowego strąconego w zależności od zawartości wilgoci

nieje niewątpliwy wpływ zawartości wilgoci w kredach na wyniki liczby ftalanowej oraz olejowej, które ulegają obniżeniom. Przy wzroście zawartości wilgoci od 0 do 0,9 % liczba ftalanowa zmniejsza się o 5,5 jednostek / z 64,5 na 59/ a liczba olejowa zmniejsza się o 1,5 jednostek / z 47 na 45,5/. Wynika z tego, że przy wzroście zawartości wilgoci następuje większe obniżenie liczby ftalanowej, w porównaniu do liczby olejowej.

Postanowiono również zbadać wpływ wygrzewania węglanu wapniowego strącanego niepowlekanego na zmianę liczby ftalanowej. Wygrzewano WWS w temperaturze $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ przez okres jednej godziny i uzyskano podwyższenie liczby ftalanowej z 64,5 na 67. Można z tego wysnuć wniosek, że nastąpiło pewne nieznaczące zwiększenie powierzchni. Bardzo możliwe, że przy wygrzewaniu kred naturalnych zmiany te byłyby większe, o czym sygnalizuje literatura podająca zmiany powierzchni kred naturalnych pod wpływem wygrzewania [12].

Podsumowanie

Z powyższego wynika, że badania liczby ftalanowej względnie olejowej kred stosowanych do napełniania plastyfikowanego polichlorku winylu powinny być jednym z najważniejszych parametrów jakościowych. Niestety zarówno w normie na węglan wapniowy strącany aktywowany [13] jak i w normie na węglan wapniowy techniczny strącany [14] nie podano tych badań. Proponuje się zatem wprowadzenie do norm tych oznaczeń.

Badanie liczby olejowej podane w normie na badanie pigmentów [4] powinno być przeprowadzane na kredzie suszonej do stałej masy w eksykatorze z substancją adsorbującą wilgoć, a nie w suszarce w temperaturze $378\text{ K} / 105^{\circ}\text{C}$, gdyż to może spowodować zmianę powierzchni kredy, a tym samym zmienić uzyskiwane wyniki liczby ftalanowej względnie olejowej.

Literatura

1. Krekeler K.: Polyvinylchlorid. Teil 1. Carl Hanser Verlag, München 1963, s. 478
2. Gibson P.R.S.: *Plastics* 31, 1122 /1966/
3. McKee A.W.: *SPE Journal* 18, 186 /1962/
4. PN-71/C-04401. Pigmenty. Ogólne metody badań, pkt. 2.8
5. ASTM D 281-31 "Oil absorption of pigments by spatula rub - out".
6. TGL 3336, Blatt 7: "Prüfung von Pigmenten. Bestimmung der Ölzahl".
7. DIN 53199: "Prüfung von Pigmenten. Bestimmung der Ölzahl".
8. Kittel H.: *Pigmente*. Wissenschaftliche Verlags - gesellschaft M.B.H., Stuttgart 1960
9. ASTM D 1483-60 "Oil absorption of pigments by Gardner - Coleman method"
10. Prospekt: "Die original Brabender Mess-und Kontrolgeräte für Labor und Betrieb", Brabender OHG Duisburg
11. Schubert W.: *Plaste und Kautschuk*, 9, 28 /1962/
12. Kranz M.: *Polimery*, 10, 531 /1965/
13. BN-70/6016-05. Węglan wapniowy strącany aktywowany.
14. BN-69/6016-18. Węglan wapniowy techniczny strącany.

ABSORPTION OF PLASTICIZERS BY WHITINGS USED AS FILLERS
OF POLYVINYL CHLORIDE

Summary

Correlation between oil absorption and phthalate absorption was determined. These values are for qualifying the absorption degree of plasticizers of whittings, which are used as fillers for polyvinyl chloride. Influence of moisture contents on the results reducing was also investigated. Introduction of this research to precipitated calcium carbonate standards are proposed.

ПОГЛОЩЕНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ МЕЛАМИ
ИСПОЛЬЗОВАННЫМИ В РОЛИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Резюме

Установлена корреляция между фталатным и масляным числом, которые предназначены для определения степени поглощения пластификаторов мелами использованными в роли наполнителей пластифицированного поливинилхлорида.

Кроме того изучено влияние содержания влаги на снижение полученных результатов. Предложено введение этого исследования для стандартов на осаждённые мелы.

Włodzimierz Loginow

651.22:1543

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM CHLORKU SODOWEGO DO
OTRZYMYWANIA Z GLEBY KWASÓW HUMINOWYCH O NIS-
KIEJ ZAWARTOŚCI POPIOŁU

Przeprowadzono szczegółowe badania, w wyniku któ-
rych stwierdzono, że dodatek chlorku sodowego do uzys-
kanego z gleby ekstraktu kwasów huminowych powoduje wy-
trącanie substancji o bardzo wysokiej zawartości skład-
ników mineralnych. W roztworze pozostaje frakcja kwasów
huminowych o niskiej zawartości popiołu. Podobny rezul-
tat można uzyskać dodając chlorek sodowy już do roztwo-
ru NaOH, którym przeprowadza się ekstrakcję. Równolegle
do obniżenia zawartości składników popielnych spada
jednak wydajność ekstrakcji. W rezultacie uzyskano je-
dynie 10-20% ilości otrzymywanej przy ekstrakcji czys-
tym roztworem wodorotlenku sodowego.

Zastosowanie dializy dla dodatkowego oczyszczania
kwasów huminowych może powodować nawet wzrost zawarto-
ści popiołu ze względu na znaczne straty substancji or-
ganicznych o niższych masach molowych.

Kwasy huminowe wykazują w zależności od szczegółów
przyjętej metodyki ekstrakcji i oczyszczania duże zróż-
nicowanie w składzie elementarnym. Przemawia to za tym,
że w każdym przypadku uzyskuje się nieco odmienną frak-
cję. Naturalną postacią występowania większości kwasów

huminowych w glebie są połączenia organo-mineralne

1. Wstęp

W ciągu wieloletnich badań opracowano różne warianty ekstrakcji z gleby kwasów huminowych dla celów analitycznych w ramach frakcjonowania substancji próchnicznych. Obok klasycznej metody Tiurina [23], wykorzystującej ekstrakcję za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego, stosuje się także wiele innych rozpuszczalników, a w szczególności roztwory niektórych soli [6,2,5]. Ogólną cechą postępowania jest dążenie do możliwie pełnego wyodrębnienia kwasów huminowych, czy też ich określonej frakcji w ilościach uchwytnych analitycznie. Ponieważ oznaczenia prowadzone są z reguły pośrednio poprzez oznaczanie zawartości węgla, mniej uwagi poświęca się zagadnieniu czystości uzyskiwanych substancji.

Metody otrzymywania kwasów huminowych w większych ilościach, dla celów preparatywnych, rozwijały się niejako w cień metod frakcjonowania, wykorzystując oczywiście ich osiągnięcia [20,9]. Przy preparatyce kwasów huminowych nasze zainteresowania muszą jednak iść w kierunku otrzymywania produktu możliwie czystego, nawet kosztem obniżenia wydajności ekstrakcji. Podstawową trudnością jest tu brak bardziej precyzyjnych kryteriów czystości kwasów huminowych.

Za jedno z nich uznaje się zwykle zawartość składników w popiele, chociaż jest rzeczą oczywistą, że uzyskiwane preparaty nie są też wolne od zanieczyszczeń substancjami organicznymi.

Niestety granice pomiędzy tym co stanowi zanieczyszczenie, czy też substancję towarzyszącą kwasom huminowym, a tym co jest ich rzeczywistym składnikiem, nie są /być może nawet nie mogą być/ wyraźnie określone [15]. Przykładem może tu być choćby zawartość licznych aminokwasów, którym przypisuje się często charakter elementu budowy kwasów huminowych, nie wykluczając jednocześnie ich występowania w formie kompleksowo związanych substancji białkowych [14].

Szczególne trudności stwarza jednak oddzielenie kwasów huminowych od koloidów mineralnych. W naturalnych warunkach glebowych kwasy huminowe występują w postaci kompleksów organo-mineralnych [1,4,8,18]. mających podstawowe znaczenie dla kształtowania właściwości gleby. Wiązania pomiędzy częściami składowymi tych kompleksów mają bardzo zróżnicowany charakter 3, są przy tym, przynajmniej częściowo, wystarczająco silne aby oprzeć się działaniu rozpuszczalnika w czasie ekstrakcji kwasów huminowych. Ponadto istotną rolę może tu odgrywać zbieżność niektórych właściwości koloidów organicznych i mineralnych, prowadząca do ich jednoczesnego rozpuszczania, a następnie współwytrącania utrudniającego rozdzielenie.

w składzie popiołu otrzymanego z kwasów huminowych występują z reguły tlenki żelaza, glinu i tytanu oraz krzemionka 7, 3. Bardzo często domieszkę stanowią także związki wapnia, sodu i niektórych innych pierwiastków. Można przyjąć, że pierwotną postacią głównych składników popiołu są przede wszystkim glino-krzemiany oraz koloidalne wodorotlenki żelaza i glinu 4, [22,18]. Ogólna zawartość składników popielnych waha się w bardzo szerokich granicach - od kilku do kilkudziesięciu nawet procent, przy czym zależy nie tylko od przyjętej metodyki wy-

odrębniania kwasów huminowych, ale i od charakteru gleby, z której się je otrzymuje.

Niestety w większości prac dotyczących badań nad kwasami huminowymi problem ich wyodrębniania traktowany jest trochę marginesowo. W szczególności nie podaje się zwakle danych w wydajności ekstrakcji. W rezultacie nie można ocenić, czy wyodrębniony materiał reprezentował możliwie wystarczająco całość kwasów huminowych, czy też stanowił ich niewielką część. Problem ten jest o tyle istotny, że otrzymane kwasy huminowe o niskiej zawartości składników popielnych, mogą stanowić jedynie określoną frakcję, ze względu na swe właściwości wyjątkowo słabo powiązaną ze składnikami mineralnymi gleby. W tej sytuacji nie ma oczywiście pewności czy wyniki badań przeprowadzonych na tej frakcji można odnieść do całości glebowych kwasów huminowych.

W klasycznej wersji Tiurina stosuje się do klarowania ekstraktów i usuwania z nich zdyspergowanych koloidów mineralnych, dodatek siarczanu sodowego. Zabieg ten prowadzi niestety równolegle do wytrącenia znacznej części substancji organicznych wpływając w istotny sposób na ilość wyekstrahowanych kwasów huminowych [13]. Dlatego też w niektórych modyfikacjach metody jest on całkowicie pomijany [16,1]. Bardzo często usuwanie substancji mineralnych przez wytrącenie siarczanem sodowym zastępuje się po prostu odwirowywaniem przy wysokiej ilości obrotów, rzędu 15 - 20 tys. na minutę [13]. Oczywiście nie wyklucza to też ewentualności odrzucenia wraz z koloidami mineralnymi mniejszej lub większej ilości substancji organicznych.

Wszystko to nie ma jednak podstawowego znaczenia dla opracowania w celach analitycznych, i tak z zasady umownych wa-

runków ekstrakcji różnych frakcji próchnicy. Chodzi najwyżej tylko o poprawienie powtarzalności wyników przez bardziej precyzyjne określenie toku postępowania oraz wprowadzenie lepszego rozdziału kwasów huminowych od nierozpuszczalnych humin, ulegających częściowej dyspersji wraz z koloidami mineralnymi. Zupełnie inaczej przedstawia się sprawa przy wyodrębnianiu kwasów huminowych dla celów preparatywnych.

Najprostszym, a być może najwłaściwszym rozwiązaniem jest tu zastosowanie wirówek wysokoobrotowych, czy wręcz ultrawirówek. Próbuje się w preparatyce kwasów huminowych wykorzystać wymieniacze jonowe żele o charakterze sit molekularnych, a także elektroforezę [21,9,19,15,7,12,3]. Oczywiście w rezultacie uzyskuje się z reguły określoną frakcję o niskiej zawartości popiołu, która stanowi jednak czasami niewielką tylko część substancji organicznych, pierwotnie wyizolowanych z gleby.

Wadą wymienionych metod jest często trudność uzyskania kwasów huminowych w większych ilościach, lub konieczność dysponowania trudno dostępną aparaturą. Dlatego też wydaje się celowe /w pewnym nawiązaniu do metody Tiurina/ zbadanie możliwości jakie stwarza zastosowanie wytrącania koloidów mineralnych za pomocą silnych elektrolitów. Można tu zresztą również doszukiwać się analogii do znanych metod oddzielania tzw. brunatnych i szarych kwasów huminowych [20,9,7] i z góry założyć, że chodzi o wyodrębnienie tej pierwszej frakcji.

2. Metodyka badań

Do badań nad wyodrębnieniem i oczyszczeniem kwasów huminowych użyto trzech gleb, oznaczonych symbolami G, B₁₀ i B₅:

G - czarna ziemia szamotulska z okolicy miejscowości Gąsawa,
piasek gliniasty mocny

B₁₀ - gleba biellicowa z terenu Zakładu Doświadczalnego IUNG
Baborówko /woj.poznańskie/, piasek gliniasty lekki

B₅ - gleba brunatna, piasek gliniasty o pochodzeniu identycznym jak gleba poprzednia.

Niektóre właściwości stosowanych gleb przedstawiono w tabelicy.

Tablica 1

Właściwości stosowanych gleb	G	B ₁₀	B ₅
Zawartość węgla w %	1,490	0,448	0,765
Zawartość ogólna azotu w %	0,160	0,050	0,078
pH /KCl/	6,6	5,4	6,1
Ilość cząstek poniżej 0,002 mm, %	12	2	5
Ilość cząstek 0,002 - 0,02 mm %	11	8	10

Przed właściwą ekstrakcją, wysuszoną i przesianą glebę poddano dekalcytacji przez godzinne wytrząsanie z 2 % roztworem HCl, przy stosunku ilości roztworu i gleby jak 10 : 1. Następnie glebę przemywano dwukrotnie wodą destylowaną i przystępowano do właściwej ekstrakcji. Ekstrakcję przeprowadzano zasadniczo

za pomocą 0,1 molowego NaOH branego w ilości odpowiadającej stosunkowi 10 : 1, przez dwugodzinne wytrząsanie. Glebę od ekstraktu oddzielano na drodze wirowania przy 6 tys. obrotów na minutę. Do wytrącania kwasów huminowych używano 10 % roztworu HCl w ilości powodującej zakwaszenie do pH około 2. Wytrącone kwasy huminowe oddzielano przez odwirowanie i przemywano dwukrotnie wodą destylowaną zakwaszoną, a następnie trzykrotnie wodą destylowaną czystą. Ponowne rozpuszczanie kwasów huminowych przeprowadzano w 0,1 molowym NaOH używanym w takiej ilości, by w odniesieniu do wyjściowej gleby odpowiadało to stosunkowi 5 : 1. Roztwór przed wytrącaniem odwirowano. Wytrącanie i przemywanie miało przebieg identyczny jak dla pierwotnego ekstraktu.

Odstępstwa od zasadniczego toku postępowania, np. zastosowanie innego roztworu do ekstrakcji, wynikały z założeń poszczególnych doświadczeń i zostały odnotowane przy ich opisie.

Wyizolowane kwasy huminowe suszono w temperaturze nie przekraczającej 323 K - początkowo w suszarce, a później w ekssykatrze próżniowym ogrzewanym z zewnątrz promiennikami aż do uzyskania stałej masy. Następnie próby rozcierano na pył w moździerzu i przechowywano w szczelnym naczyniu.

Wszystkie czynności prowadzono w sposób umożliwiający ścisłe ilościowe odniesienie do wyjściowego materiału glebowego unikając jakichkolwiek strat.

3. Wyniki badań

Przeprowadzone na wstępie próby oczyszczania substancji uzyskanych przez ekstrakcję gleb za pomocą 1 molowego NaOH, na drodze wielokrotnego powtarzania wytrącania, ponownego rozpuszczenia i odwirowania przy 6 tys. obrotów na minutę, nie dały zadowalających rezultatów. Zawartość popiołu w uzyskanych kwasach huminowych spadła wprawdzie początkowo do rzędu 20-30%, następnie jednak stabilizowała się na tym poziomie, a potem nawet stopniowo ponownie wzrastała. Ostatni efekt można wyjaśnić postępującą peptyzacją i związanymi z nią stratami składników organicznych. Nie można także wykluczyć częściowej depolimeryzacji i tworzenia się rozpuszczalnych związków typu kwasów fulwonowych [10].

Próbowano także modyfikować sam sposób wytrącania kwasów huminowych stosując wyższe stężenie kwasu solnego / aż do 10 %/ oraz podnosząc temperaturę do 323 K względnie 353 K. Wzrost stężenia HCl powodował jedynie nieznaczny spadek zawartości popiołu w kwasach huminowych, natomiast w rezultacie podwyższenia temperatury zawartość ta wyraźnie rosła w wyniku procesów hydrolitycznych [13]. Intensywne zabarwienie roztworu po wytrąceniu kwasów huminowych świadczyło dobitnie o częściowym rozpuszczeniu substancji organicznej.

Przeprowadzono także próbę oczyszczania surowego produktu ekstrakcji gleby przez długotrwałą dializę. Wyniki jednego z doświadczeń, w którym uwzględniono jednocześnie różne warunki samej ekstrakcji, zostaną omówione dalej. Dializa jest oczywiście skuteczna dla usunięcia składników mineralnych występują-

cych w postaci rozpuszczalnych soli, czy też odpowiadających im jonów. Jednakże zawartość tego typu związków w kwasach huminowych uzyskanych z gleby jest raczej mała. Podstawową masę składników popielnych stanowią substancje niedializujące o charakterze koloidów /glinokrzemiany, koloidalne wodorotlenki itp./.

Zgodnie z tym spadki zawartości popiołu po dializie rozpoczynanej w środowisku kwaśnym /kwasy huminowe w postaci osadu, czy zawiesiny/ są niewielkie. Jeżeli natomiast rozpoczynać dializę w środowisku alkalicznym lub prawie obojętnym /kwasy huminowe w roztworze/ występuje z reguły nawet pewien wzrost zawartości popiołu. Podobne efekty stwierdzono zresztą i w pierwszym przypadku, gdy dializę prowadzono wystarczająco długo, by spowodować usunięcie jonów hydronowych i stopniową dyspersję kwasów huminowych. Najwyraźniej część substancji organicznych występujących już w produkcie ekstrakcji gleby lub pojawiających się w toku dializy, ma charakter związków nisko -cząsteczkowych, zdolnych do przenikania osmotycznego.

W nawiązaniu do metody Tiurina usiłowano wreszcie usuwać koloidy mineralne zawarte w surowym ekstrakcie przez dodatek siarczanu lub chlorku sodowego. Działanie ich okazało się bardzo zbliżone, o czym świadczy przykład zaczerpnięty z jednego z doświadczeń:

- zawartość popiołu w surowym produkcie ekstrakcji - 48,4%
- zawartość popiołu po zastosowaniu do oczyszczenia
NaCl - 3,6%
- zawartość popiołu po zastosowaniu do oczyszczenia
Na₂SO₄ - 4,0%

W związku z tym, że do wytrącania kwasów huminowych używano łatwiejszego do usunięcia kwasu solnego, większość doświadczeń prowadzono z zastosowaniem chlorku sodowego chcąc uniknąć dodatkowego wprowadzania jonów siarczanowych.

Wyniki jednego z doświadczeń, w którym różnicowano stężenie NaCl, dodawanego do ekstraktu w postaci odpowiedniego roztworu, w granicach 0,05 - 0,5 mol/dcm³ podano w tablicy 2. Okazało się, że zabieg ten dla stężeń powyżej 0,1 mol/dcm³ powoduje znaczne obniżenie zawartości popiołu. Należy podkreślić, że chlorek sodowy z wytrąconych kwasów huminowych usuwano jedynie przez kilkakrotne przemywanie. Równoległe do obniżenia zawartości popiołu spadała także ilość uzyskanego materiału oraz zawartych w nim substancji organicznych. Przedstawia to rysunek 1, gdzie dla ułatwienia porównania przyjęto za 100 ilości odpowiadające materiałowi wyjściowemu. W miarę wzrostu stężenia NaCl usuwano więcej składników popielnych niż organicznych - jednak zawartość tych ostatnich w odrzucanym materiale wynosiła z reguły 14 - 18%.

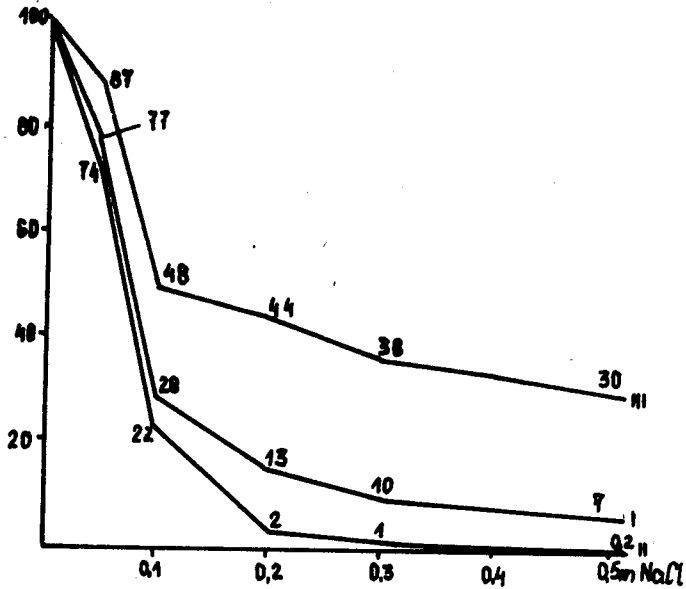
Podobne rezultaty dało także zastosowanie stałego NaCl, co jest o tyle dogodniejsze, że nie powoduje zbędnego zwiększenia objętości ekstraktu i ułatwia dojście do wyższego poziomu stężeń. Przy stężeniu NaCl 2 mol/dm³ uzyskiwano z różnych gleb kwasy huminowe zawierające zaledwie 0,5 - 1,5% popiołu. Jednak ich ilość stanowiła wtedy tylko 1 - 2% substancji organicznych występujących w materiale wyjściowym.

Czynnikiem bardzo istotnym dla usuwania składników popielnych okazało się stężenie ekstraktu, a także czas jaki upływał od dodania NaCl do odwirowywania osadu.

Tablica 2

Oczyszczanie surowego produktu ekstrakcji gleby przez dodatek 4 mowego chlorku sodowego /wyniki przyliczone na 1 kg gleby/

Stężenie NaCl w 3 mol/dm ³	Substancje odrzucone /wytrażony osad/			kwasy huminowe /wytrażone z oczyszczonego ekstraktu/			% popiołu
	G na kg gleby			E na kg gleby			
	masa całk.	popioł	masa org.	masa całk.	popioł	masa org.	
0,00	-	-	-	38,46	29,45	9,01	76,6
0,05	8,68	7,53	1,15	29,78	21,98	7,89	73,8
0,10	27,61	23,33	4,28	10,69	6,40	4,29	59,8
0,20	34,05	28,98	5,07	4,66	0,76	3,90	16,3
0,30	34,22	28,94	5,28	3,80	0,54	3,26	14,2
0,50	35,42	29,11	6,31	2,66	0,05	2,61	1,9



Rys.1. Przebieg oczyszczania kwasów huminowych przy zastosowaniu różnych stężeń chlorku sodowego. Ilość substancji odpowiadająca ekstraktowi nieoczyszczoneму przyjęto za 100.

- I Całkowita masa wydzielonych substancji
- II Składniki popiołowe
- III Substancje organiczne

W tabelicy 3 podano wyniki doświadczenia, w którym przed dodaniem NaCl ekstrakt rozcieńczono lub zagęszczono przez wytrącenie kwasem solnym i ponowne rozpuszczenie w mniejszej objętości 0,1 molowego NaOH. Rozcieńczenie utrudniło wyraźne usuwanie składników popielnych, natomiast wytrącenie i ponowne rozpuszczenie, również przy zachowaniu niezmięnionej objętości, proces ten ułatwiało. Jak wynika z tabelicy 3 usuwanie składników popielnych przebiegało także gorzej po wstępnym odwirowaniu surowego ekstraktu.

Tablica 3

Oczyszczanie produktu ekstrakcji gleby przez dodatek NaCl w zależności od występowania odwirowania i stężenia ekstrakcji /wyniki przeliczone na 1 kg gleby/

Wstępne przygotowanie ekstrakcji	Stężenie ekstraktu w stosunku do stężenia pierwotnego $\gamma = 1/$	Stężenie NaCl mol/dm^3	Kwasy huminowe w g na kg gleby			masa organiczna	% popiołu
			masa całkowita	popiół			
	1	-	38,20	29,72	8,48	77,3	
Ekstrakt surowy bez zmian	0,5	0,2	5,41	1,34	4,07	24,8	
	1	0,2	4,83	0,86	3,97	17,7	
	1x/	0,2	3,29	0,25	3,04	7,7	
	4	0,2	3,20	0,22	2,98	6,8	
	4	0,4	1,66	0,10	1,56	6,0	
	1	-	23,00	15,05	7,95	65,4	
Ekstrakt odwirowany	0,5	0,2	6,55	2,18	4,37	33,3	
	1	0,2	4,67	0,83	3,84	17,8	
	1x/	0,2	3,33	0,34	2,99	10,2	
	4	0,2	3,46	0,52	2,94	14,9	
	4	0,4	2,19	0,32	1,87	14,6	

x/ z ekstraktu wytrącono osad i ponownie rozpuszczono go w tej samej objętości 0,1 molowego NaOH

Wpływ czasu upływającego pomiędzy dodaniem chlorku sodowego a odwirowaniem ilustruje tablica 4.

Tablica 4

Wpływ czasu przechowywania ekstraktu na zawartość popiołu

Czas w dobach	% popiołu w oczyszczonych kwasach huminowych
1	6,3
2	11,5
3	29,1

Koloidy mineralne po upływie określonego czasu wykazywały najwyraźniej tendencje do wtórnej peptyzacji. Dlatego najwłaściwsze okazało się odwirowanie osadu po nie więcej niż 12 godzinach.

Nieco innym rozwiązaniem metodycznym było zastosowanie roztworów NaOH z dodatkiem NaCl do rozpuszczania kwasów huminowych, uprzednio wytrąconych z surowego ekstraktu rozcieńczonym kwasem solnym. Nawiązywano w ten sposób do poprzednio stwierdzonego pozytywnego wpływu samego wytrącania w kwaśnym środowisku na proces późniejszego usuwania składników popielnych. Odpowiednie wyniki w tablicy 5 wskazują, że zawartość popiołu w kwasach huminowych można obniżyć zarówno stosując roztwory chlorku sodowego w 0,1 molowym, a nawet 0,05 molowym NaOH, jak i przy użyciu roztworów samego NaOH o wyższych stężeniach.

Tablica 5

Czyszczenie produktu ekstrakcji przez rozpuszczanie w roztworach wodorotlenku sodowego o różnych stężeniach

/wyniki w liczbach względnym - masa materiału wyjściowego = 100/

stężenie mol/dm ³			substancje odrzucone				szkasy inulinowe			
NaOH	NaCl	masa całk.	popiół	masa organ.	popiołu	masa całk.	popiół	masa organ.	popiołu	
		-	-	-	-	100,0	69,5	30,5	69,5	
0,1	-	4,4	3,6	0,8	51,8	96,1	62,9	30,3	68,6	
0,2	-	14,1	11,2	2,9	79,4	68,3	56,2	32,1	63,6	
0,5	-	32,5	27,0	15,3	51,4	17,0	5,7	14,1	20,8	
1,0	-	57,9	50,0	17,9	79,6	12,0	1,0	11,0	4,3	
0,1	-	4,7	3,6	1,1	73,0	36,4	64,6	29,6	68,6	
0,1	0,1	5,2	3,9	1,3	75,0	34,6	62,7	21,1	67,2	
0,1	0,2	33,5	32,0	7,5	61,0	59,9	32,9	27,0	34,9	
0,1	0,3	73,7	56,8	16,9	77,1	20,0	11,7	13,3	46,0	
0,1	0,4	84,5	55,2	19,3	77,2	15,6	5,6	10,0	26,5	
0,1	0,5	91,8	63,7	23,1	74,8	3,2	1,0	8,2	10,9	
0,5	-	62,1	57,7	14,4	62,5	16,3	2,5	14,6	19,1	
0,2	0,3	66,0	60,2	12,8	62,8	19,3	3,6	15,7	13,6	
0,1	0,4	87,2	63,7	15,5	73,8	12,8	2,4	10,4	15,8	
0,05	0,45	32,6	63,0	23,6	74,5	6,2	0,5	7,7	6,2	

Interesujące jest, że przy tym samym sumarycznym stężeniu chlorku i wodorotlenku sodowego, uzyskiwano zbliżone efekty niezależnie od ich udziału. Obniżenie stężenia NaOH do $0,5 \text{ mol/dm}^3$ dało nawet lepsze rezultaty jeżeli chodzi o zawartość procentową popiołu w kwasach huminowych powodując jednak równoległe dwukrotne zmniejszenie wydajności, to jest ilości uzyskanej substancji organicznej.

Z tablicy 6 wynika celowość zastosowania dwukrotnej ekstrakcji surowych kwasów huminowych mieszanym roztworem NaOH i NaCl. Ponowne rozpuszczenie produktu, odrzuconego za pierwszym razem przy odwirowywaniu, pozwala na zwiększenie sumarycznej ilości uzyskanych kwasów huminowych nie zmieniając zawartości popiołu. Natomiast zastosowanie rozpuszczalnika po raz trzeci nie dawało już żadnych rezultatów - odrzucany osad okazywał się niemal nierozpuszczalny.

Po ustaleniu toku oczyszczania surowego ekstraktu kwasów huminowych zastosowano go dla trzech różnych gleb. Osad wytrącony przez zakwaszenie ekstraktu rozpuszczano w pięciokrotnie mniejszej objętości $0,1 \text{ molowego NaOH}$ i dodawano taką ilość $2,5 \text{ molowego roztworu NaCl}$ w $0,1 \text{ molowym NaOH}$, aby stężenie chlorku sodowego wyniosło $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Podstawowe wyniki podaje tablica 7.

Wydajność procesu oczyszczania wyrażona w liczbach względnych była najniższa dla czarnej ziemi, gdzie odzyskano nieco mniej niż 7% pierwotnie wyekstrahowanej substancji organicznej. Dla obu pozostałych gleb odzyskiwano około 20%. Najwyższą zawartość popiołu w kwasach huminowych znaleziono dla bogatej w koloidy mineralne gleby B₅ - najniższą dla czarnej ziemi. W

Tablica 6

Utrzymywanie kwasów huminowych przez dwukrotną ekstrakcję surowego produktu 0,1 molowego NaOH z dodatkiem chlorku sodowego / stężenie NaCl - 0,1 molowe/

Rodzaj substancji	masa całkowita g/kg gleby	popiół g/kg gleby	masa organiczna		% popiołu
			g/kg gleby	%	
Surowy produkt ekstr.	86,52	75,45	11,07	100,0	87,2
Substancje odrzucone	84,19	75,39	8,80	79,5	89,6
kwasy huminow -ekstr. I	1,57	0,04	1,33	12,0	2,9
kwasy huminowe-ekstr.II	0,96	0,02	0,94	8,5	2,1
kwasy huminowe razem / I + II/	2,53	0,06	2,27	20,5	2,5

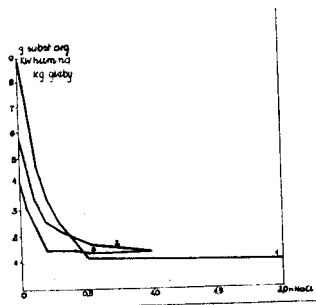
Tablica 7

Wyniki otrzymywania kwasów huminowych z różnych gleb przez ekstrakcję 0,1 molowego NaOH i oczyszczanie chlorkiem sodowym

w g na kg gleby	Symbol gleby		
	G	B ₁₀	B ₅
Ilość kwasów huminowych	1,15	1,97	1,83
Ilość popiołu w kw. huminowych	0,03	0,07	0,08
Ilość substancji organicznych w kwasach huminowych	1,12	1,90	1,75
Ilość substancji organicznych w porównaniu z ilością wyekstrahowaną 0,1n NaOH bez oczyszczania w %	6,6	18,8	22,2
% popiołu w kwasach huminowych	2,8	3,5	4,6

sumie jednak udało się zmniejszyć we wszystkich przypadkach zawartość popiołu poniżej 5 %, podczas gdy oczyszczanie przez trzykrotne wytrącanie, rozpuszczanie w 0,1 molowym NaOH i odwirowywanie obniżało ją zaledwie do 25-35 %.

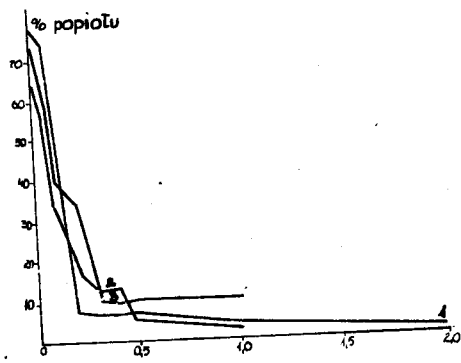
Inny zupełnie, choć prowadzący do tego samego celu, sposób postępowania prezentują rysunki 2 i 3. Zamiast późniejszego oczyszczania za pomocą NaCl, zastosowano bezpośrednią ekstrakcję gleby roztworem chlorku sodowego w 0,1 molowym NaOH. Dla czar-



Rys. 2. Zależność ilości substancji organicznej kwasów huminowych od stężenia NaCl w roztworze ekstrakcyjnym 1-gleba G, 2-gleba B₁₀, 3-gleba B₅

nej ziemi i gleby biellicowej /B₁₀/ zawartość popiołu w kwasach huminowych spadała stopniowo, aż do najwyższych stężeń NaCl, osiągając granicę 2-3 %. Dla gleby glinias- tej /B₅/ udało się uzyskać je- dynie zawartość około 10% już przy zastosowaniu 0,4 molowego NaCl. Jeżeli chodzi o ilość u-

zyskiwanej masy organicznej kwasów huminowych, to obserwowano dla wszystkich gleb wyraźny spadek w miarę wzrostu stężenia chlorku sodowego. Jednakże dla gleby B₅ poczynając już od 0,2 molowego NaCl, a dla gleby G od 0,5 molowego NaCl następowała



Rys. 3. Zależność % popiołu w kw. huminowych od stężenia NaCl w roztworze ekstrakcyjnym 1-gleba G 2-gleba B₁₀ 3-gleba B₅

pewna stabilizacja wydaj- ności ekstrakcji. Przy niż- szych stężeniach wydajność ta malała w szeregu G-B₁₀-B₅, wyrównując się bardziej dla wyższych stężeń chlorku sodo- wego. Przy stężeniach naj- wyższych wydajność dla czar- nej ziemi uległa szczególne- mu obniżeniu, spadając poni- żej poziomu znalezionej dla obu pozostałych gleb. Najwyraż-

niej kwasy huminowe z czarnej ziemi były specjalnie wrażliwe na działanie elektrolitu, co można powiązać z ich wysoką masą mo- lową. Próby podwyższenia sumarycznej wydajności przez zastoso-

wanie dwukrotnej ekstrakcji gleby nie dały zadowalającego rezultatu, gdyż prowadziły do wzrostu zawartości popiołu w kwasach huminowych. Również w tym przypadku wydajność ekstrakcji dla czarnej ziemi była wyraźnie niższa.

W tablicy 8 podano wyniki doświadczeń, w których stosowano nie tylko ekstrakcję gleb, ale i dodatkowe oczyszczanie kwasów huminowych z dodatkiem NaCl, przy stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$. W doświadczeniach tych dla porównania brano również pod uwagę prowadzenie ekstrakcji $0,6$ molowym NaOH, co odpowiadało, jeżeli chodzi o łączne stężenie, roztworowi $0,5$ mola NaCl w $0,1$ molowym NaOH. Oczyszczanie przeprowadzano przez rozpuszczanie osadu wytrąconego po zakwaszeniu odwirowanych ekstraktów glebowych w odpowiednich roztworach.

W zestawieniu z ekstrakcją $0,1$ molowym NaOH, zarówno ekstrakcja $0,6$ molowym NaOH, jak i $0,5$ molowym NaCl w $0,1$ molowym NaOH /łącznie $0,6$ mola/ dała znaczne obniżenie zawartości popiołu w kwasach huminowych, przy czym lepsze działanie wykazał roztwór mieszany. Zastosowanie oczyszczania nie dało istotniejszych efektów dla $0,1$ molowego NaOH, obniżając dalej zawartość popiołu przy stosowaniu innych roztworów.

Ekstrakcja gleby $0,6$ molowym NaOH wykazała znacznie niższą wydajność substancji organicznej, niż dla $0,1$ molowego NaOH / $30 - 40 \%$ /. Dla roztworu mieszanego NaCl i NaOH spadek wydajności był dla gleb G i B₁₀ podobny, a dla gleby B₅ dwukrotnie większy niż przy stosowaniu $0,6$ molowego NaOH. Ponowne rozpuszczanie w trakcie oczyszczania spowodowało dalsze obniżenie ilości uzyskanej substancji organicznej kwasów huminowych, przy czym różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami zastosowanych roztworów nie były zbyt wielkie. Ogólnie można stwierdzić, że

Wyniki ekstrakcji i oczyszczania kwasów huminowych z różnych gleb przy zastosowaniu roztworów NaOH i NaCl

Gleba /Symbol/	Roztwór zastosowany do ekstrakcji				Roztwór zastosowany do oczyszczania		Ilość kwasów humin. g/kg gleby	Ilość subst. organ. g/kg	Ilość w tym popiołu	Ilość kw. huminowych
	C _{NaOH} mol/dm ³	C _{NaCl} mol/dm ³	C _{NaOH} mol/dm ³	C _{NaCl} mol/dm ³	C _{NaOH} mol/dm ³	C _{NaCl} mol/dm ³				
G	0,1	-	-	-	-	-	18,68	10,64	100	57,0
	0,1	-	0,1	-	-	-	11,20	5,93	57	52,1
	0,1	-	0,6	-	-	-	2,56	0,22	29	8,6
	0,1	-	0,1	0,5	-	-	2,13	0,18	24	8,5
	0,6	-	-	-	-	-	5,64	0,88	59	15,5
	0,6	-	0,6	-	-	-	2,25	0,20	25	8,9
	0,1	0,5	-	-	-	-	5,45	0,61	60	11,2
	0,1	0,5	0,1	0,5	-	-	3,15	0,18	37	5,7
B ₁₀	0,1	-	-	-	-	-	11,51	7,27	100	63,2
	0,1	-	0,1	-	-	-	5,50	3,52	49	62,8
	0,1	-	0,6	-	-	-	1,06	0,19	21	17,9
	0,1	-	0,1	0,5	-	-	0,99	0,16	19	16,7
	0,6	-	-	-	-	-	4,55	1,25	78	27,5
	0,6	-	0,6	-	-	-	1,26	0,11	27	8,7
	0,1	0,5	-	-	-	-	3,64	1,06	61	29,1
	0,1	0,5	0,1	0,5	-	-	0,79	0,12	16	15,1
B ₅	0,1	-	-	-	-	-	13,66	9,34	100	68,4
	0,1	-	0,1	-	-	-	4,77	2,94	42	61,6
	0,1	-	0,6	-	-	-	0,89	0,07	19	7,9
	0,1	-	0,1	0,5	-	-	1,14	0,17	22	15,1
	0,6	-	-	-	-	-	5,35	1,22	96	22,7
	0,6	-	0,6	-	-	-	1,01	0,08	22	7,7
	0,1	0,5	-	-	-	-	1,98	0,28	39	14,1
	0,1	0,5	0,1	0,5	-	-	0,60	0,06	13	9,9

z punktu widzenia obniżania zawartości popiołu w kwasach huminowych lepszy efekt dało dwukrotne stosowanie roztworu mieszanego, niż prowadzenie ekstrakcji 0,1 molowym NaOH, a dopiero potem oczyszczanie z dodatkiem chlorku sodowego.

Jak stwierdzono po uzyskaniu z gleby frakcji substancji organicznej rozpuszczalnej w 0,1 molowym roztworze NaOH z dodatkiem NaCl, można na drodze dalszej ekstrakcji czystym 0,1 molowym NaOH uzyskać następną frakcję substancji bogatych w składniki popielne. Suma substancji uzyskanych z obu ekstrakcji odpowiadała w przybliżeniu ilościom wyodrębnionym przy ekstrakcji gleby samym 0,1 molowym NaOH. Możliwe jest również otrzymywanie szeregu kolejnych frakcji przez stopniowanie dodatku NaCl - jak o tym świadczy przykład /tabl.9/ z doświadczenia wykonanego z glebą G /czarna ziemia/.

Tablica 9

Wyniki kolejnej ekstrakcji roztworami NaCl w 0,1 molowym NaOH

	Ilość wyodrębnionej subst. w g/kg gleby	w tym substancji organicz.	% popiołu
Ekstrakcja 1. 2 mol. NaCl w 0,1 mol NaOH	0,93	0,90	3,2
Ekstrakcja 2. 0,2 mol. NaCl w 0,1 mol NaOH	1,65	1,50	9,1
Ekstrakcja 3. 0,1 mol NaOH	15,60	5,32	65,9
Razem	18,18	7,72	-
Ekstrakcja bezpośred. 0,1 mol NaOH	18,70	8,0	57,2

W tablicy 10 podano zawartość składników popielnych w kwasach huminowych, uzyskanych z trzech gleb różnymi metodami, przed dializą i po trwającej trzy doby dializie wobec wody destylowanej. Zmiany po dializie rozpoczynanej w środowisku kwaśnym / pH_3 / nie były zbyt duże i mogły iść zarówno w kierunku spadku, jak i pewnego podniesienia zawartości popiołu. Dializa rozpoczynana w środowisku alkalicznym / pH około 8/ prowadziła natomiast niemal zawsze do wzrostu zawartości popiołu, co wynikało z dość znacznych strat substancji organicznej. Straty te sięgały nawet 20 - 30% - a procent popiołu obliczony dla usuwanych substancji był wyraźnie niższy niż dla pozostających kwasów huminowych. Ciekawy jest fakt, iż obecność znacznej ilości popiołu w materiale poddawanym dializie, występująca np. przy zastosowaniu zwykłej ekstrakcji 0,1 molowym NaOH, chroniła go niejako przed stratami substancji organicznej, które wtedy wynosiły jedynie 1 - 6%. Zestawienie wyników uzyskanych dla gleby gliniastej /B₅/ podano w tablicy 11.

Z całości badań prowadzonych w tym kierunku wynika, że długotrwała dializa nie daje żadnych efektów z punktu widzenia oczyszczania kwasów huminowych od składników popielnych, może natomiast prowadzić do znacznych strat substancji organicznych. Z tego względu stosując ewentualnie dializę dla usunięcia soli /np. chlorku sodowego/ należy rozpoczynać ją raczej w środowisku kwaśnym i ograniczyć jej czas do niezbędnego minimum.

Dla prób kwasów huminowych uzyskanych różnymi metodami i mających tym samym różną zawartość popiołu /podaną w tabl. 10/ wykonano także analizę elementarną. Wyniki, przeliczone na masę bezpopiołową, podaje tablica 12.

Tablica 10
Zawartość popiołu w kwasach huminowych otrzymanych różnymi metodami przed i po dializie
/24 godziny/

Gleba /symbol/	Roztwór zastosowany do ekstrakcji		Roztwór zastosowany do oczyszczania		Przed dializą	Po dializie	
	NaOH mol/dm ³	C _{NaCl} mol/dm ³	C _{NaOH} mol/dm ³	C _{NaCl} mol/dm ³		w środ. kwaśnym	w środ. alkalicz.
U	0,1	-	0,1	-	52,1	52,1	53,0
	0,1	-	0,6	-	8,6	8,7	13,3
	0,1	-	0,1	0,5	8,5	9,5	12,2
	0,6	-	0,6	-	8,9	7,4	10,6
	0,1	0,5	0,1	0,5	5,7	5,7	11,9
B ₁₀	0,1	-	0,1	-	62,8	67,1	63,5
	0,1	-	0,6	-	17,9	13,5	16,9
	0,1	-	0,1	0,5	16,7	13,2	16,4
	0,6	-	0,6	-	8,7	8,7	8,9
	0,1	0,5	0,1	0,5	15,1	14,6	15,9
B ₅	0,1	-	0,1	-	61,6	63,7	62,0
	0,1	-	0,6	-	7,9	7,6	9,5
	0,1	-	0,1	0,5	15,1	17,6	17,7
	0,6	-	0,6	-	7,7	7,8	9,4
	0,1	0,6	0,1	0,5	9,9	12,6	13,8

Tablica 11

Wyniki dializy

% popiołu przed dializą	straty substancji organicz. przy dializie ze środ. alkalicznego
61,6	6,1
15,1	17,1
9,9	31,3

Zawartość węgla wykazywała dla każdej z gleb dość znaczne wahania od 43 - 46 % do 53 %, przy czym brak jest wyraźnie ukierunkowania zależności od sposobu ekstrakcji i oczyszczania. Widoczne jest jedynie, że czarna ziemia wykazuje zmiany zupełnie inne niż dwie pozostałe gleby, dla których wyniki są niemal zbieżne, a niższe zawartości węgla występują dla prób oczyszczanych przy stosowaniu dodatku NaCl. Zwraca natomiast uwagę znacznie wyższa dla wszystkich gleb zawartość wodoru w próbach uzyskanych przy stosowaniu wyłącznie 0,1 molowego NaOH. Wynosi ona 6 - 9%, podczas gdy dla wszystkich innych prób waha się w granicach 4,2 - 5,0 %. Zawartość azotu nie wykazała wyraźnego powiązania ze sposobem otrzymywania kwasów huminowych, jak i z zawartością węgla czy wodoru, mimo dużego zróżnicowania od 2,3 do 4,1 %. Przeciętnie niższą zawartość azotu znaleziono dla ziemi czarnej. Trudno dopatrzeć się również określonych prawidłowości w zawartości tlenu obliczonej jako różnica do 100 %.

Tablica 12

Skład elementarnych kwasów huminowych otrzymanych różnymi metodami

Gleba /symbol/	Roztwór zastosowany do ekstrakcji		Roztwór zastosowany do oczyszczenia		C	H	N	Różnica do 100% /o/
	C_{NaOH} mol/dm ³	C_{NaCl} mol/dm ³	C_{NaOH} mol/dm ³	C_{NaCl} mol/dm ³				
G	0,1	-	0,1	-	43,16	6,24	3,42	47,18
	0,1	-	0,6	-	49,58	4,15	2,82	43,45
	0,1	-	0,1	0,5	53,09	4,83	3,88	38,20
	0,6	-	0,6	-	44,56	4,29	2,91	48,24
	0,1	0,5	0,1	0,5	52,49	4,68	2,36	40,47
B ₁₀	0,1	-	0,1	-	51,59	7,84	3,85	36,72
	0,1	-	0,6	-	52,52	4,47	3,72	39,29
	0,1	-	0,1	0,5	49,09	4,82	3,89	42,20
	0,6	-	0,6	-	53,26	4,83	4,83	37,08
	0,1	0,5	0,1	0,5	46,92	4,28	2,99	45,81
B ₅	0,1	-	0,1	-	52,34	9,19	4,11	34,36
	0,1	-	0,6	-	46,83	4,64	2,90	45,63
	0,1	-	0,1	0,5	46,27	4,56	3,71	45,46
	0,6	-	0,6	-	52,50	5,04	3,63	38,83
	0,1	0,5	0,1	0,5	50,74	4,78	3,90	40,58

Zwraca uwagę jedynie pewna zbieżność wyników dla gleb B₅ i B₁₀ oraz zrozumiała współzależność z zawartością węgla: próby z wyższą zawartością węgla mają ogólnie biorąc niższą zawartość tlenu i odwrotnie.

Trzeba stwierdzić ogólnie, że w składzie elementarnym kwasów huminowych wystąpiły nieoczekiwane duże wahania, przy czym były one największe dla wodoru i azotu, a znacznie mniejsze dla węgla i tlenu. Świadczą one o zróżnicowaniu charakteru prób kwasów huminowych uzyskanych różnymi metodami.

4, Omówienie wyników

Przeprowadzone badania potwierdzają słuszność poglądu, że w naturalnych warunkach glebowych kwasy huminowe występują w postaci trudnych, czy wręcz niemożliwych do rozdzielenia połączeń organo-mineralnych [4,15,18]. Jeżeli nawet udaje się uzyskać kwasy huminowe o niskiej zawartości składników mineralnych, to stanowią one tylko niewielką część w stosunku do całości materii organicznej gleby. Stanowi to oczywistą wadę zastosowania elektrolitów typu chlorku czy siarczanu sodowego do usuwania z produktów ekstrakcji gleby koloidów mineralnych. Z drugiej jednak strony trzeba przypomnieć, że również zastosowanie do oczyszczania kwasów huminowych innych metod nie daje zasadniczo odmiennych rezultatów. Z reguły rozdział nie prowadzi do rozbicia kompleksu substancji glebowych na koloidy organiczne i mineralne, lecz do oddzielenia pewnej ilości substancji organicznych od podstawowej masy połączeń organo-mineralnych. Taki wynik daje np. zastosowanie elektroforezy, a więc procesu, który teoretycznie daje duże szanse rozdziału, ze względu na nie-

wątpliwe różnice w masie molowej i ładunku poszczególnych składników kompleksu organo-mineralnego [7,9,12].

Rozstrzygnięcia wymaga oczywiście podstawowe zagadnienie, w jakim stopniu oddzielana tą czy inną metodą część kwasów huminowych o niskiej zawartości popiołu może reprezentować właściwości całego materiału, a także jakie są ewentualne przyczyny jej luźniejszego powiązania ze składnikami mineralnymi. Nie można jednak z góry wykluczyć, że oddzielane niskopopiołowe kwasy huminowe nie mają zasadniczo odmiennego charakteru, lecz stanowią po prostu swoisty nadmiar pozostający po pełnym nasyceniu zdolności ich wiązania przez obecne w danej glebie koloidy mineralne. Niestety nawet wyniki przeprowadzonych badań podają w wątpliwość to najprostsze i metodycznie najkorzystniejsze wyjaśnienie.

Przeprowadzona analiza elementarna wykazała znaczne różnice w składzie substancji humusowych pozostających w związku z koloidami mineralnymi oraz kwasów huminowych dających się od nich oddzielić. Więcej nawet, różnice wystąpiły w zależności od szczegółów stosowanej metodyki, mimo jej nieskomplikowanego charakteru. Już to wydaje się wskazywać, że uzyskiwane kwasy huminowe o niskiej zawartości popiołu stanowią określoną frakcję, której właściwości powodują słabsze tendencje do wiązania składników mineralnych. Analiza elementarna nie dostarczyła wyraźnych wskazówek co do ich charakteru. W szczególności w niektórych przypadkach cechował je niższy - w innych jednak wyraźnie wyższy stopień karbonizacji. Natomiast substancje humusowe związane silnie z koloidami mineralnymi były z reguły bogatsze w wodór. Nie stwierdzono z kolei żadnych prawidłowości jeżeli chodzi o zawartość azotu.

Powstaje uzasadnione pytanie jaki cel może mieć wyodrębnianie frakcji o niskiej zawartości popiołu, jeżeli obejmuje ona zwykle jedynie 10 - 20% substancji organicznych wydzielanych pierwotnie przez ekstrakcję alkaliczną gleby, a zaledwie 4 - 5% całości próchnicy. Można przyjąć za bardzo prawdopodobne, że frakcja ta stanowi najruchliwszą i najbardziej aktywną część substancji humusowych zawartych w glebie. Jeżeli tak jest, to studia nad nią, z punktu widzenia udziału w biochemicznych procesach glebowych oraz aktywności fizjologicznej w odniesieniu do roślin wyższych i mikroflory, wydają się w pełni uzasadnione. Można natomiast przyjąć, że dla kształtowania właściwości fizycznych i fizykochemicznych gleby bardziej zasadnicze znaczenie może mieć część kwasów huminowych silniej powiązana ze składnikami mineralnymi, czy też wręcz nie ulegające w zasadzie ekstrakcji substancje o charakterze humin. Warto zwrócić uwagę, że oddzielanie przy zastosowaniu chlorku sodowego frakcji ubogiej w składniki popielne wykazuje pełną analogię do otrzymywania frakcji tzw. brunatnych kwasów huminowych 17,20 .

Uzyskane wyniki pozwalają na dokonanie pewnego wyboru zastosowania chlorku sodowego w różnych wariantach, a równorzędnie także siarczanu sodowego do oczyszczania kwasów huminowych. Najprostsze technicznie wydaje się prowadzenie bezpośrednio ekstrakcji roztworami tych związków w rozcieńczonym wodorotlenku sodowego. Korzystne wyniki zapewnia stosowanie 0,5 molowego NaCl w 0,1 molowym NaOH. Wskazane jest przy tym wytrącenie uzyskanego produktu i powtórne rozpuszczenie w tym samym roztworze z usunięciem osadu przez odwirowanie. Natomiast stosowanie dializy dla dodatkowego oczyszczenia od elektrolitów jest o tyle pro -

blematyczne /choć niekiedy konieczne/, że prowadzi z reguły do pewnych strat substancji organicznej. Oczywiście natomiast mogą być korzyści z zastosowania odwirowywania przy wyższej ilości obrotów niż to miało miejsce w przeprowadzonych badaniach /6 tys. obrotów na minutę/. W wykonanych doświadczeniach użyto tylko trzech różnych gleb, a więc uzyskano jedynie niewielki materiał porównawczy. Wystarcza on jednak dla wstępnego zorientowania się co do występowania bardzo dużych różnic w charakterze kwasów huminowych i ich powiązania z koloidami mineralnymi dla poszczególnych gleb.

Z całości przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Zastosowanie chlorku sodowego do oczyszczania kwasów huminowych, względnie prowadzenie ich ekstrakcji alkalicznej z gleby z dodatkiem chlorku sodowego, pozwala na wydatne obniżenie zawartości składników popielnych.
2. Równoległe do obniżenia zawartości składników popielnych spada wydajność ekstrakcji tak, że w rezultacie uzyskuje się jedynie określoną frakcję kwasów huminowych obejmującą zwykle 10 - 20 % ilości ekstrahowanej samym wodorotlenkiem sodowym.
3. Uzyskana frakcja różni się pod względem składu elementarnego od całości kwasów huminowych - i stanowi tę ich część, która z uwagi na swoje właściwości jest najsłabiej powiązana z koloidami mineralnymi gleby.
4. Zastosowanie do oczyszczania kwasów huminowych chlorku i siarczanu sodowego daje podobne wyniki.

5. Dializa nie powoduje istotnych zmian zawartości popiołu w kwasach huminowych, a często zawartość tę nawet podnosi w wyniku strat dializujących składników mineralnych.
6. W naturalnych warunkach glebowych kwasy huminowe występują głównie w postaci trudnych do rozdzielania połączeń organo-mineralnych.

Literatura

1. Aleksandrowa L.N.: Poczwowiedienije 9, 23-24, 1954
2. Aleksandrowa L.N.: Trans. 7-Int. Congr. Soil. Sci., t.II, 74-81, 1960.
3. Aleksandrowa L.N.: Poczwowidienije 7, 61-70, 1967.
4. Aleksandrowa L.N.: Poczwowiedienije 10, 21-27, 1958
5. Boratyński K., Wilk K.: Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 40a, 157-170, 1963.
6. Bremner I., Less H.: J. Agric. Sci. 39, 274-280, 1949.
7. Burges A.: Trans. 7-Int. Congr. Soil. Sci., t.II, 128-133, 1960.
8. Chan D.W.: Poczwowiedienije 1, 10-18, 1959.
9. Flaig W., Scheffer R., Klamroth B.: Ztschr. Planzener. Düng. Bodenk., 71, 83-89, 1955.
10. Freytag H.G.: Ztschr. Pflanzenern. Düng. Bodenk., 71, 67-82, 1955.

11. Kononowa M.M., Bieliczikowa N.P.: Poczwowiedienije, 10 1961.
12. Kononowa M.M. Titowa N.A.: Poczwowiedienije 11, 81-88, 1961.
13. Kozakiewicz A.: Roczn. Glebozn., 16, 113-130, 1966.
14. Łoginow W.: Pamiętnik Puławski - Prace IUNG, 2, 131-153, 1961.
15. Misterski W., Łoginow W.: Roczn. Nauk Roln., 79, A-3 743-770, 1950.
16. Ponomariewa W.W.: Poczwowiedienije, 8, 66-72, 1957.
17. Reimann B., Mucha W., Łachowski H.: Roczn. Gleb., 15 /dod./ 223-228, 1965.
18. Scharpenseel H.W.: Studies on formation of complexes of clay and humic acids using radiometric precipitation and hydrothermal synthesis. Isotop. and Radiat. in Soil Org. Matter Studies, 7, 13-22, Vienna, 1968.
19. Scheffer F., Ziechmann W., Schlueter H.: Ztschr. Pflanzenern. Düng. Boenk., 85, 32-40, 1959.
20. Springer U.: Ztschr. Pflanzenern. Düng. Bodenk., B 6, 51-58, 1938.
21. Stevenson F. Marks Y., Varner Y, Martin W.: Soic. Sci. Am. Proc., 16, 69-75, 1952.
22. Titowa N.A.: Poczwowidienie 12, 1962
23. Tiurin I.W.: Trudy Poczv. Inst. Dokuczajewa, 38, 5-21, 1951.

RESEARCH ON APPLICATION OF SODA CHLORIDE FOR OBTAINING
OF HUMIN ACIDS OF LOW ASHES CONTENTS FROM SOIL

Summary

Thorough examinations have been carried out and it has been discovered, that addition of soda chloride for obtaining of humin acids extract from soil causes a substance precipitation of very high mineral components contents. In the solution there remains the humin acids fraction of low ashes contents. A similar result can be obtained by adding soda chloride already to NaOH solution by which the extraction is carried out. Parallel to contents reduction of ashy however the extraction efficiency is dropping. Finally only 10 - 12 % of quantity, gained from extraction carried out by means of clean soda hydroxide, has been obtained.

Application of dialysis for additional cleaning of humin acids can cause even an increase of ashes contents because of considerable loss of organic substances of lower gramme-molecular masses.

Humin acids show considerable differentiation in elementary composition. There is much to be said for it, that in each case a somewhat different fraction is obtained. Natural shape of appearance of most humin acids in soil are organic and mineral combinations.

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИДА НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ПОЧВЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С НЕБОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

Резюме

Проведены тщательные исследования в результате которых установлено, что добавка хлорида натрия к полученному из почвы экстракта гуминовых кислот приводит к выделению веществ с очень большим содержанием минеральных элементов. В растворе остаётся фракция гуминовых кислот с небольшим содержанием воды. Похожий результат можно получить прибавляя хлорид натрия уже в раствор NaOH, которым проводится экстракция.

Одновременно с понижением содержания элементов воды понижается всё таки производительность экстракции. В результате получаем только 10 - 20% количества полученного экстракцией чистым раствором гидроокиси натрия.

Применение диализа для дополнительного очищения гуминовых кислот может вызвать даже увеличение содержания воды в связи со значительной потерей органических веществ с низкими молярными массами.

Гуминовые кислоты в зависимости от принятой методики экстракции и очищения показывают большую дифференциацию в элементарном составе. Это свидетельствует о том, что в каждом случае получаем несколько иную фракцию. Естественной формой выступления большинства гуминовых кислот в почве являются органическо-минеральные соединения.

Halina Marzec

Irena Synakiewicz

Wojciech Wiśniewski

PRÓBA UPROSZCZENIA OZNACZANIA OŁOWIU W GLEBIE
POPURZEB EKSTRAKCJĘ KWASEM AZOTOWYM

Opracowano prostą i szybką metodę ekstrakcji ołowiu z gleby za pomocą kwasu azotowego. Wyodrębnione w ten sposób związki ołowiu oznaczono metodą ditizonową, zaadaptowaną do silnie kwaśnego ekstraktu.

Przebadano zaproponowaną metodą gleby o różnym skażeniu ołowiem pochodzącym ze spalin silników trakcyjnych napędzanych benzyną etylizowaną.

1. Wstęp

Ołów jest jednym ze składników zatruwających naturalne środowisko człowieka. Głównym jego źródłem są gazy spalinowe i wycieki z silników napędzanych benzyną tzw. etylinową, zawierającą czteroetylek ołowiu jako środek antydetonacyjny. W dobie rozwoju motoryzacji zanieczyszczenie powietrza, gleby i roślin związkami ołowiu stanowi bardzo poważny problem, który wymaga jak najszybszego zastosowania skutecznych środków zaradczych.

Już od szeregu lat prowadzono badania nad zawartością ołowiu w glebach. Zawartość ta była bardzo różna, przy czym największe stężenie wykazywały warstwy powierzchniowe /Ao/ gleb bielicowych. Stwierdzono również, że ilość ołowiu w glebie maleje wraz z głębokością. Prowadzone są również badania nad pobieraniem przez rośliny związków ołowiu z gleby i ich zawartością, szczególnie w roślinach przeznaczonych do żywienia ludzi i zwierząt. Oznaczana zawartość w zbożach, warzywach i trawach wynosiła 0,1 - 1,0 ppm Pb w wysuszonym materiale roślinnym i 2 - 20 ppm w popiele, a w drzewach była nieco wyższa i wynosiła 2,5 ppm w wysuszonych liściach i 50 ppm w popiele [2,3]. Warren i Delavault [3] stwierdzili, że rośliny narażone na atmosferyczne zanieczyszczenia lub rosnące na glebach o dużej zawartości ołowiu, mogą zawierać go 10 - krotnie więcej. Doświadczenia amerykańskie wykazały, że zawartość ołowiu w roślinach rosnących przy często uczęszczanych autostradach, może dochodzić do kilkuset ppm Pb [2,4].

Ołów i jego związki zawarte w glebie i roślinach analizowano w różny sposób. Stosowano rozkład gleb i roślin metodą mineralizacji, metodą rozkładu za pomocą mieszaniny kwasów /nadchlorowym i solnym, nadchlorowym i azotowym oraz nadchlorowym, siarkowym i azotowym/ [5,6] lub wmywano ołów z gleby roztworem octanu amonowego i chlorku wapniowego [7].

Wydzielone z gleby lub roślin związki ołowiu oznaczano różnymi metodami. Najczęściej stosowano metodę ditizonową [5,6, 8,9]. Znane są różne modyfikacje tej metody, m.in. przeprowadzono spektrofotometryczne miareczkowanie ołowiu ditizonem [10], stosowano różne odczynniki maskujące, rozpuszczalniki ditizonu itd. Mikrogramowe ilości ołowiu oznaczano również metodą ab-

sorpcji atomowej [7] oraz metodą polarograficzną [11].

Wszystkie te metody dawały wyniki o dużej rozbieżności, a przede wszystkim były bardzo pracochłonne, wymagały specjalnych odczynników bądź skomplikowanej aparatury pomiarowej. Złożone i bardzo zróżnicowane były w szczególności sposoby ekstrakcji ołowiu z analizowanego materiału, a różnorodność metod nie dawała gwarancji porównywalności wyników.

Stosunkowo duża toksyczność związków ołowiu zmusza do stałej kontroli jego zawartości: we wszelkich produktach przeznaczonych do spożycia lub na paszę, a także do kontroli wszelkich źródeł oraz sposobu rozprzestrzeniania się ołowiu wydalanego z silników benzynowych oraz emitowanego przez zakłady przemysłowe. Stąd znajomość migracji ołowiu w glebie, jego pobieranie przez rośliny jak i zmiany stężenia w glebie w zależności od odległości źródeł zakażenia, jest zagadnieniem, które powinno podlegać stałej kontroli.

W niniejszej pracy za cel postawiono sobie opracowanie prostej i szybkiej metody przygotowania prób glebowych do oznaczania w nich ołowiu.

Po całym szeregu prób wstępnych, jako substancję wymywiająca wybrano kwas azotowy, za pomocą którego stosunkowo łatwo można przeprowadzić różne związki ołowiu w formę dobrze rozpuszczalną w wodzie. Sposób ten dawał najwyższe wyniki. Metodę didizonową zaadaptowano do analizy silnie kwaśnego ekstraktu.

Metodyka badań

Przygotowanie prób gleby

Próby pobierano z warstwy ornej pola przyległego do ruchliwej

szosy Bydgoszcz - Gdańsk /gleba A/, z obszaru jezdni na ulicy Bernardyńskiej w Bydgoszczy /gleba B/ oraz z terenu stacji benzynowej na tej ulicy /gleba C/. Poza tym, tzw. próbę zerową /gleba O/ pobrano z pola odległego od ciągów komunikacyjnych. Powietrznie suchą glebę przesiewano przez sito 3 mm w celu usunięcia z niej kamieni, a następnie rozdrabniano w moździerzu agatowym aż do uzyskania rozdrobnienia przechodzącego przez sito 0,38 mm [12].

W celu ustalenia dogodnej metodyki ekstrakcji i analizy gleby na zawartość ołowiu przyjęto następujące założenia wstępne:

- a/ ekstrakcja ołowiu z gleby powinna być możliwie prosta, tzn. poprzez zastosowanie jednego rozpuszczalnika, który równocześnie mineralizowałby ewentualne organiczne związki ołowiu,
- b/ metoda powinna nadawać się do przeprowadzania masowych oznaczeń w przeciętnie wyposażonym laboratorium. Sama analiza wyekstrahowanego materiału powinna opierać się na jednej ze stosowanych metod oznaczania ołowiu, przez zmodyfikowanie jej i zaadaptowanie do kwaśnych wyciągów glebowych.

Wychodząc z tych założeń, po przeprowadzeniu całego szeregu prób wstępnych, mających na celu wybór odpowiedniego związku do ekstrakcji, a przede wszystkim jej parametrów, takich jak temperatura, czas i stężenie - zastosowano kwas azotowy i przebadano jego przydatność do tych celów w różnych warunkach wymienionych parametrów.

Z przygotowanej wyżej opisaną metodą gleby sporządzano 5-cio gramowe odważki i zalewano je kwasem azotowym o stężeniu 2 + 1 w ilości 50 cm³ w temperaturze wrzącej łaźni wodnej.

Próby sączono po dwóch godzinach ogrzewania przez lejki Schotta G-4 a przesącz zbierano w kolbach miarowych, płukano na lejku i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 100 mm³. Do analizy pobierano po 25 cm³ przesączu.

Do badanego roztworu dodawano 5 cm³ 1 molowego kwasu winowego oraz 2 krople błękitu tymolowego, a następnie doprowadzono odczyn roztworu do pH = 2 za pomocą stężonego amoniaku. Po ochłodzeniu roztworu dodawano 200 mg stałego kwasu askorbinowego, a następnie 5 molowego roztworu amoniaku do pH = 8 /pH roztworu mierzono za pomocą pH-metru/. Dalej roztwór traktowano 5 cm³ 1 molowego KCN i również przy użyciu pH-metru doprowadzono pH roztworu do 9,1 stosując 5 molowy roztwór amoniaku.

Roztwór przenoszono ilościowo do rozdzielacza o pojemności 100 cm³ i przeprowadzano ekstrakcję jonu ołowiowego roztworem ditizonu w CCl₄ w porcjach 5 cm³, a następnie 2cm³. Ekstrakcję kończono w chwili, gdy faza organiczna pozostawała zielona, co miało miejsce po około 3-4 krotnym przemywaniu.

Ditizonian ołowiawy zbierano w kolbach miarowych na 25 cm³ i uzupełniano do kreski czterochlorkiem węgla. Następnie ekstrakt przemywano kilkakrotnie porcjami po 5 cm³ roztworu przemywającego /KCN + NH₄Cl/ w celu usunięcia nadmiaru ditizonu. W oczyszczonym w ten sposób roztworze oznaczano absorpcję na spektrofotometrze "Spekol" przy długości fali $\lambda = 546$ nm, stosując jako roztwór odniesienia CCl₄. Zawartość ołowiu odczytywano z krzywej wzorcowej. Krzywą wzorcową przygotowano dla przewidywanego zakresu stężeń ołowiu.

2. Stosowane odczynniki

- a/ Dition - 0,0002 molowy roztwór w CCl_4 , oczyszczany wg A.Kolke [4].
- b/ Roztwór wzorcowy ołowiu do wykreślenia krzywej wzorcowej przyrządzano z $\text{Pb}/\text{NO}_3/2$ cz.d.d.;
- c/ Kwas winowy cz.d.a. - 1 molowy roztwór oczyszczany wg Minczewskiego [9];
- d/ Cyjanek potasowy cz.d.a. - 1 molowy roztwór, oczyszczany jak wyżej;
- e/ Roztwór przemywający - 1 g KCN i 0,1 g NH_4Cl rozpuszczano w wodzie i uzupełniano do objętości 100 cm^3 [4].
- f/ Kwas askorbinowy stały cz.d.a.;
- g/ Kwas azotowy stężony cz.d.a. /nie dający reakcji na Pb z ditionem/;
- h/ Roztwór błękitu tymolowego - 100 mg błękitu tymolowego rozpuszczano w $10,8 \text{ cm}^3$ 0,2 molowego NaOH i dopełniano wodą destylowaną do 100 cm^3 [4];
- i/ Czerochlorek węgla cz.d.a. oczyszczany wg Minczewskiego [9];
- j/ Amoniak - 25 % roztwór, 5 molowy roztwór, 0,005 molowy roztwór.

Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicach 1-4.

3. Omówienie wyników

Tablica zawiera wyniki uzyskane przy ekstrakcji pięciogramowych odważek glebowych różnymi ilościami kwasu azotowego o różnych stężeniach. Jak widać, nie tylko stężenie kwasu, ale również jego ilości w stosunku do użytej gleby wpływa do pew-

nego stopnia na uzyskany wynik, przy czym dziesięciokrotna ilość kwasu w stosunku do gleby daje maksymalny rezultat, a dalsze zwiększanie ilości czynnika ekstrahującego, nie wpływa już na jego podwyższenie /tabl. 1/.

Podobny wpływ na ilość wyekstrahowanego ołowiu wykazywało stężenie dodawanego kwasu, gdzie różnica między kwasem rozcieńczonym $1 + 2 / 23 \%$, a $2 + 1 / 45 \%$, wahała się od 8 - 12 % . Wzrost stężenia kwasu powodował, w tych samych warunkach proporcjonalne zwiększenie /do pewnej granicy/ wyników zawartości ołowiu, przy czym stężenie kwasu $2 + 1 / 45 \%$ dawało odczyt maksymalny. Stosowanie większych stężeń kwasu okazało się niecelowe również z tego względu, że przesącze uzyskiwane w tych warunkach nie były klarowne i dalsze postępowanie wymagało dodatkowych operacji sączenia lub nawet wirowania.

Zebrane w tabelicy 1 wyniki, uzyskane dla gleb pobranych z różnych środowisk ilustrują przy okazji, jak wielkie i różne mogą być zawartości ołowiu w zależności od wpływu działalności człowieka.

W tabelicy 2 zestawiono wyniki zawartości ołowiu w glebie A w zależności od czasu działania na nią kwasem azotowym o różnym stężeniu w temperaturze pokojowej. Zastosowano przy tym optymalny stosunek kwasu do gleby $1/10 : 1/$, co zostało ustalone w poprzednich doświadczeniach.

Gleba A użyta w przedstawionym przykładzie jest średnią próbką pobraną z warstwy ornej pola leżącego poza administracyjną granicą miasta Bydgoszczy przy trasie E-83 w odległości 25 m od środka drogi. Identyczne próby przeprowadzono z gleba-

Tablica 2

Stężenie ołowiu /w ppm/ w glebie A w zależności od czasu wymywania

Objętość HNO_3 - 50 cm^3 , stężenie 1 + 1 i 2 + 1.

Temperatura pokojowa

czas ekstrakcji	24 godz.	6 godz.	2 godz.	1 godz.	0,5 godz.
stężenie HNO_3					
HNO_3 1 - 1 /34 % obj./	27,4	27,4	27,3	26,7	23,2
HNO_3 2 - 1 /45 % obj./	28,2	28,1	28,2	27,6	24,0

bami B,C i 0 uzyskując analogiczne wyniki.

Uzyskane rezultaty potwierdzają zasadność użycia kwasu o stężeniu 45 % jako dającego wyniki najwyższe, przy czym optymalny czas ekstrakcji w tych warunkach wynosił 2 godziny. Przedłużenie czasu ekstrakcji nie miało już znaczącego wpływu na rezultaty analizy.

Tablica 3 ilustruje wyniki uzyskane przy zastosowaniu do ekstrakcji kwasu azotowego na gorąco. Podwyższenie temperatury ekstrakcji powoduje wyraźne zwiększenie uzyskiwanych wyników, przy czym czas dłuższy niż dwie godziny nie wpływa już na zmianę odczytu.

Wyższe wyniki uzyskane wskutek działania kwasu azotowego na gorąco wydają się potwierdzać występowanie ołowiu w formie połączeń organicznych, które przed oznaczeniem należy poddać mineralizacji.

Stosowanie wyższych temperatur przy użyciu łaźni olejowych czy piaskowych lub wręcz ogrzewanie płomieniem gazowym, nie dawało innych wyników, powodując tylko silne wrzenie kwasu /co zmuszało do instalacji chłodnic zwrotnych/ oraz jego wzmożony rozkład.

Tablica 4 zawiera średnie wyniki zawartości ołowiu w glebach pobranych z różnych rejonów, otrzymane przez zastosowanie ustalonych doświadczalnie, optymalnych warunków ekstrakcji. Pozostała po takiej ekstrakcji gleba nie wykazywała po ponownym wymywaniu tą metodą, jak również w próbach ilościowych, śladów ołowiu.

Prócz opisanej już gleby A, analizowano glebę B pobraną ze skweru w centrum miasta Bydgoszczy, glebę C pobraną w bezpośrednim pobliżu /5 m/ stacji benzynowej w mieście oraz glebę

Tablica 3

Stężenie ołowiu /wppm/ w glebie A w zależności od czasu wymywania kwasem azotowym na wrzącej łaźni wodnej

Objętość HNO_3 - 50 cm^3 , stężenie 1 - 1 i 2 - 1.

czas ekstrakcji	3 godz.	2 godz.	1 godz.	0,5 godz.
stężenie HNO_3				
HNO_3 2 : 1 /34 % obj.	32,4	32,4	31,0	26,0
HNO_3 2 : 1 /45 % obj./	34,0	34,0	32,0	26,7

O pobraną z pola poza miastem w odległości 2 km od najbliższej drogi.

Jak widać, skażenie ołowiem gleby C, jest blisko ośmiokrotnie większe od i tak dość znacznego skażenia gleby kontrolnej D.

Tablica 4

Stężenie Pb /w ppm/ w glebach A, B, C, O dla optymalnych, doświadczalnie dobranych parametrów

Objętość HNO_3 - 50 cm^3 na 5 g gleby, stężenie 2 - 1

Czas wymywania - 2 godziny.

Temperatura wrzącej łaźni wodnej.

gleba A	gleba B	gleba C	gleba O
34,0	37,5	62,2	7,8

4. Wnioski

1. Opracowana, stosunkowo prosta metoda ekstrakcji ołowiu z gleby, nadająca się do oznaczeń masowych i do wykonania nawet w bardzo skromnie wyposażonym laboratorium chemicznym dostarczyć może interesujących danych o stopniu skażenia gleby.

Otrzymane w ten sposób dane mogą być wykorzystane do stworzenia jak najkorzystniejszych warunków dla ochrony naturalnego środowiska.

2. Przebadanie różnych wariantów i parametrów ekstrakcji ołowiu z gleby wykazało, że najkorzystniejsze jest stosowanie kwasu azotowego o stężeniu około 45 %, stosowanego w ilości 10 : 1 w stosunku do gleby przez okres dwóch godzin w tem -

peraturze wrzącej łaźni wodnej.

- 3/ Zastosowanie proponowanej metody umożliwi ujednoczenie prowadzonych w tym kierunku badań przez wiele terenowych laboratoriów chemiczno - rolniczych, co z kolei pozwoli na poznanie rozmieszczenia ołowiu w glebie, jak i jego migrację.
4. Duże korzyści mogłaby oddać proponowana metoda w badaniach nad inkorporacją ołowiu z gleby przez uprawiane rośliny w zależności od warunków biologicznych, środowiskowych i stężenia ołowiu w glebie.

Literatura

1. Wright J.R., Levick R., Alkinson H.J.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 19, 340-344, 1955.
2. Marten G.C., Delavault R.E.: Agr. Jour. 5, 553-554, 1966.
3. Warren H.V., Delavault R.E.: J. Sci. Food and Agr. 13, 98-98, 1962.
4. Kloke A., Reibartsch K.: Naturwissenschaften, 51, 367-368, 1964.
5. Sendel E.B.: Colorimetric determination of traces of metals, Ed. 2., Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.
6. Hibbard P.L.: Soil Sci., 59, 77, 1945.
7. Mac Lean A.J., Halstead R.L., Finn B.J.: Canad J. Soil J. 49, 327-334, 1969.
8. Reibartsch R., Grottschalki G.: Z. Anal. Chem. 214, /3/ , 179-185, 1965.

9. Miniczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, Warszawa, 613-616, 1965.
10. Jones R.A., Szutka A.: Analyt. Chem. 38 /6/, 779-781, 1966.
11. Sacharow A.A.: Poczwoedienje, 1, 107-110, 1967.
12. Loginow W.: Zeszyty Naukowe PAN Instytut Ekologii 5, 137-141, 1972.

SIMPLIFIED METHOD OF FIXING LEAD IN SOIL MEANS OF EXTRACTING IT WITH NITRIC ACID

Summary

A simple and quick method of extracting lead from soil with help of nitric acid has been worked out. The compounds of lead got in this way were then fixed with dithizon method, adapted for strongly acidic extract.

The method was used in examining soils poisoned with lead in various degrees. The lead came from the fumes of internal combustion engines in which ethylized benzine was used.

УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ОБОЗНАЧЕНИЯ СВИНЦА В ПОЧВЕ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Был разработан быстрый и простой метод экстракции свинца из почвы с помощью азотной кислоты. Полученные таким образом соединения свинца были обозначены дитизионным методом, адаптированным для сильно кислого экстракта.

При помощи предлагаемого метода были исследованы почвы в разной степени заражённые свинцом образованным от выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в которых применялся этилизованный бензин.

Henryk Masłowski

Kazimierz Kozłowski

METODY SYNTEZY IZOCYJANIANÓW

Przedstawiony artykuł jest ogólnym omówieniem znanych i opisanych metod syntezy izocyjanianów, ważnych półproduktów w syntezie tworzyw sztucznych. Ilustrując przykładami opisanymi następujące syntezy izocyjanianów: fosgenowanie amin, katalitycznej redukcji nitrozwiązków, metody z zastosowaniem kwasu cyjanowego lub jego soli, przegrupowania, rozkładu termicznego odpowiednich związków i szereg innych reakcji, w wyniku których powstają izocyjaniany. Poszczególne metody zilustrowano ciekawymi przykładami charakteryzującymi jednocześnie możliwości zastosowania danej metody.

1. Wstęp

W związku ze wzrastającym ogólnym popytem na tworzywa sztuczne w gospodarce poszczególnych państw wzrasta zainteresowanie tworzywami poliuretanowymi. Jednym z surowców do produkcji tworzyw

poliuretanowych są izocyjaniany. Przewidywany poważny rozwój produkcji poliuretanów w Polsce i na świecie pociągnie za sobą poważną intensyfikację produkcji izocyjanianów [1,2].

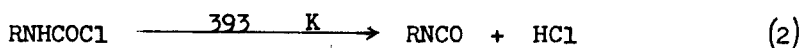
Znanych jest szereg metod otrzymywania izocyjanianów, ale tylko niektóre z nich nadają się do stosowania na skalę przemysłową. W chwili obecnej zdecydowana większość izocyjanianów produkowana jest metodą fosgenową. Jedną z głównych wad tej metody jest stosowanie toksycznego fosgenu. W świecie prowadzi się intensywne badania nad nowymi metodami syntezy izocyjanianów bez użycia fosgenu. Prace badawcze prowadzone są w dwóch kierunkach:

- 1/bezpośrednia, jednoetapowa synteza izocyjanianów na drodze redukcji nitrozwiązków tlenkiem węgla w obecności katalizatorów i pod zwiększonym ciśnieniem,
- 2/wprowadzenie grupy -NCO bezpośrednio do węglowodoru lub jego chlorowcopodobnej za pomocą kwasu izocyjanowego lub cyjanianów metali.

W dalszej części naszego opracowania podajemy przegląd znanych metod syntezy izocyjanianów z odsyłaczami do literatury źródłowej. Przytaczamy i opisujemy ciekawsze modyfikacje lub zastosowania znanych metod syntezy izocyjanianów. Informacje o poszczególnych metodach syntezy ze względu na dużą objętość materiału podajemy w sposób zwięzły bez wnikania w szczegóły jako pewną sygnalizację o metodzie lub jej modyfikacji. Podstawowe wiadomości z zakresu chemii poliuretanów są syntetycznie ujęte w opracowaniach Olczyka i Saundersa [3,4]. Brak jest jednak opracowania w języku polskim dotyczącego wszystkich znanych metod syntezy izocyjanianów. Praca nasza jest próbą wypełnienia tej luki.

2. Metoda fosgenowa otrzymywania izocyjanianów

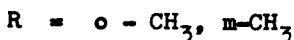
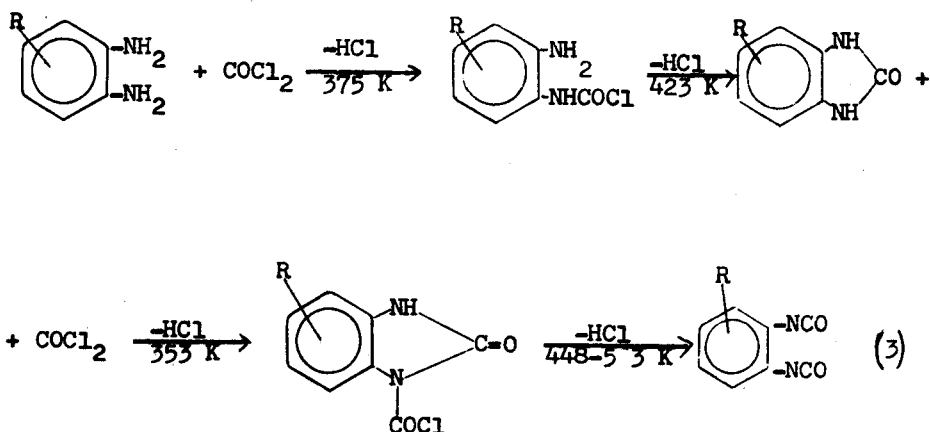
Metoda fosgenowa otrzymywania izocyjanianów jest obecnie powszechnie stosowana na skalę przemysłową. Izocyjaniany otrzymać można przez fosgenowanie amin lub ich chlorowodorków, amidów kwasów karboksylowych, sulfamidów, mocznika i jego pochodnych bądź soli kwasu karbaminowego. W technice największe znaczenie posiada fosgenowanie amin, które przeprowadza się w fazie ciekłej lub gazowej. Stosuje się nadmiar fosgenu i o ogólny schemat reakcji przedstawia się następująco:



Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku obojętnym w fazie ciekłej w temperaturze od 273 K do 433 K [5,6,8] albo w fazie gazowej w temperaturze od 423 K do 573 K [7]. W fazie gazowej można stosować rozcieńczanie par substratów parami rozpuszczalnika obojętnego. Fosgenowanie amin można prowadzić w obecności zasad nieorganicznych [9,10], karbaminianów o wzorze ogólnym $\text{RR}'\text{NCOOR}''$ [6], amin drugorzędowych [11] i sit molekularnych [12]. W celu uniknięcia strat spowodowanych polimeryzacją izocyjanianów dodaje się związków aminowych lub ich soli [11,13], np. dwubutyloaminy, N,N'-karbonylodwupiperidyny itp. Izocyjaniany otrzymuje się również fosgenując chlorowodorki lub węglany amin [14,15]. Metoda fosgenowa otrzymywania izocyjanianów stosowana jest do amin alifatycznych jak również do amin aromatycznych. Znanych jest szereg ciekawych rozwiązań technolo-

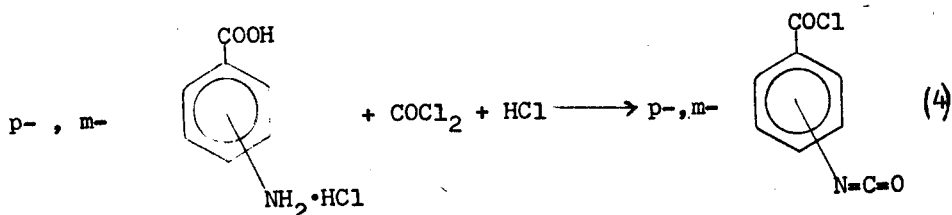
gicznych tej metody np. przeprowadzenie aminy w przeciwprądzie z fosgenem w reaktorze podzielonym na strefy o różnej temperaturze [16]. W celu lepszego poznania mechanizmu reakcji prowadzono również badania stanu równowagi chlorek karbonylu - izocyjanian [17,18]. Ze względu na dużą objętość materiału metodę postanowiliśmy zilustrować podanymi niżej przykładami.

Przez fosgenowanie orto-dwuamin aromatycznych otrzymuje się benzoimidazolany, które fosgenowane dalej w podwyższonej temperaturze tworzą odpowiednie orto-dwuizocyjaniany aromatyczne [19].

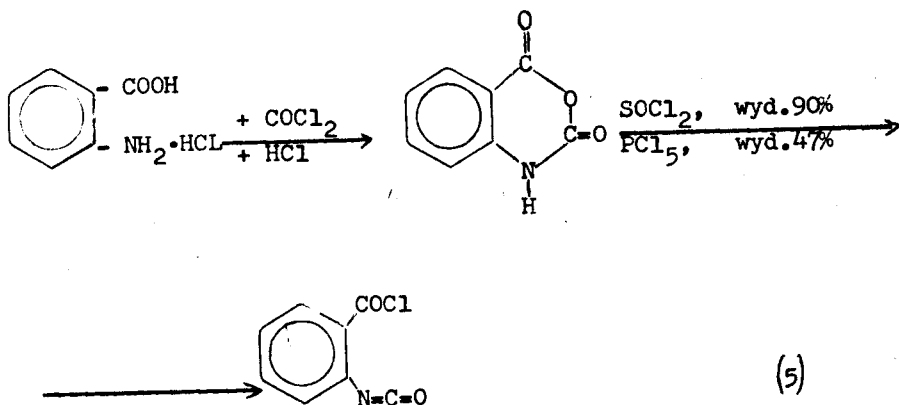


Benzoimidazolany można też fosgenować w temperaturze 423 K i otrzymać bezpośrednio orto-dwuizocyjaniany.

Kwasy para- i meta-aminobenzoesowy albo ich chlorowodorki w dioksanie tworzą z fosgenami i chlorowodorem odpowiednie chlorki izocyjanianobenzoilowe.

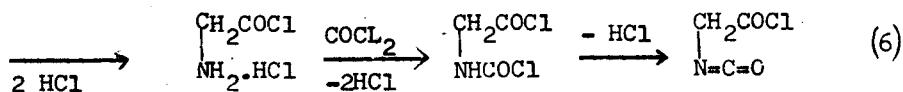
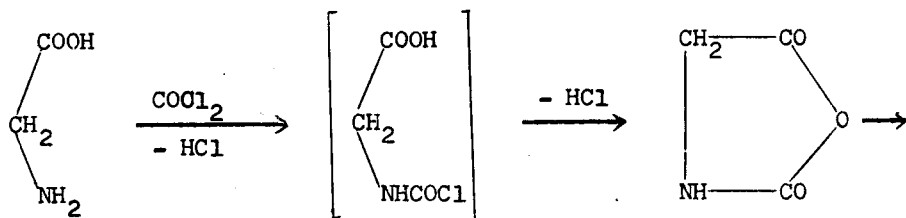


W przypadku izomeru orto w reakcji z fosgenem powstaje cykliczny bezwodnik mieszany. Bezwodnik ten w reakcji z roztworami chlorku tionylu lub pięciochlorku fosforu w pirydynie tworzy chlorek o-izocyjanianobenzoilowy.

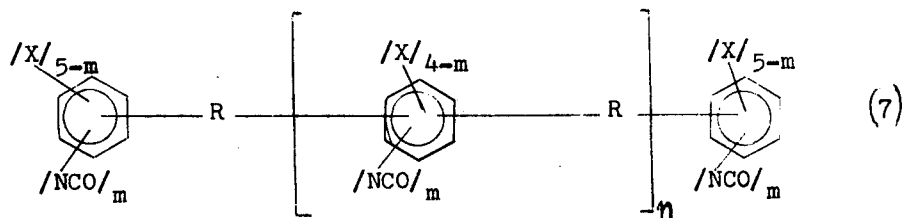


W ten sposób otrzymuje się również chlorki kwasów 3-, 5- i 6-izocyjanianoalkanokarboksylowych [20].

α- Aminokwasy reagują z fosgenem i chlorowodem w rozpuszczalniku obojętnym z utworzeniem chlorków 2-izocyjanianoacylowych [21].



W produkcji pianek poliuretanowych znalazły szerokie zastosowanie poliizocyjaniany poliarylenoalkilenowe [22, 23, 24]. Poliizocyjaniany te otrzymywane są przez fosgenowanie amin otrzymanych w reakcji kondensacji amin aromatycznych z aldehydami lub ketonami w środowisku kwasu mineralnego.

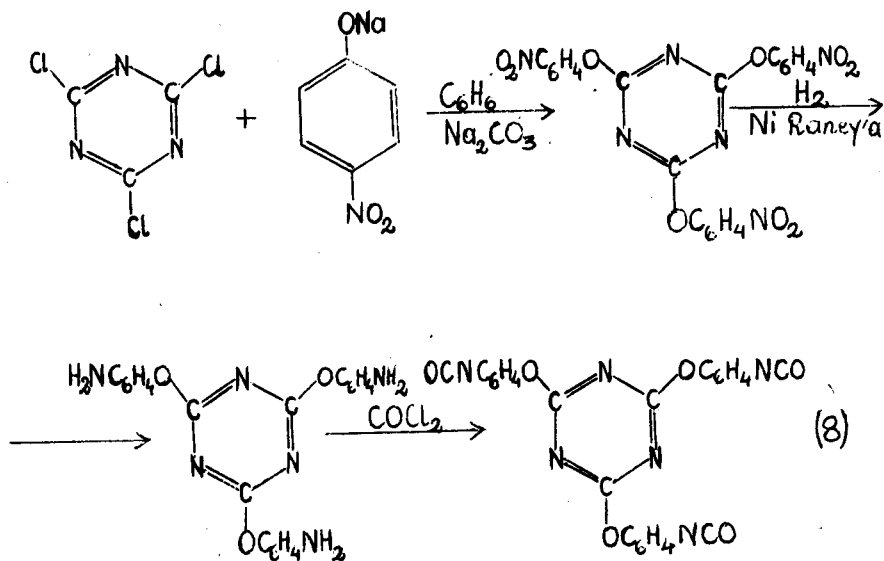


R - rodnik organiczny głównie alifatyczny powstały po oddzieleniu tlenu karbonylowego pochodzący z: formaldehydu, aldehydu octowego, aldehydu propionowego, aldehydu masłowego, benzaldehydu, acetonu, ketonu metylowoetylowego, benzofenonu, ketonu dwuetylowego itp.

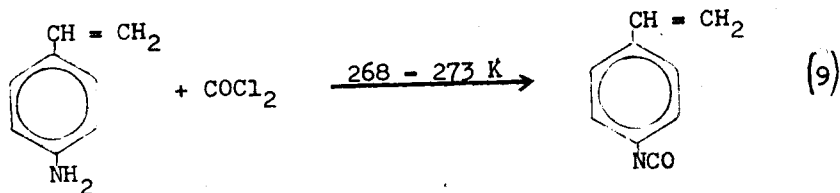
X - halogen, niższy alkil lub wodór

m = 1, 2, n = 0, 1, 2, 3

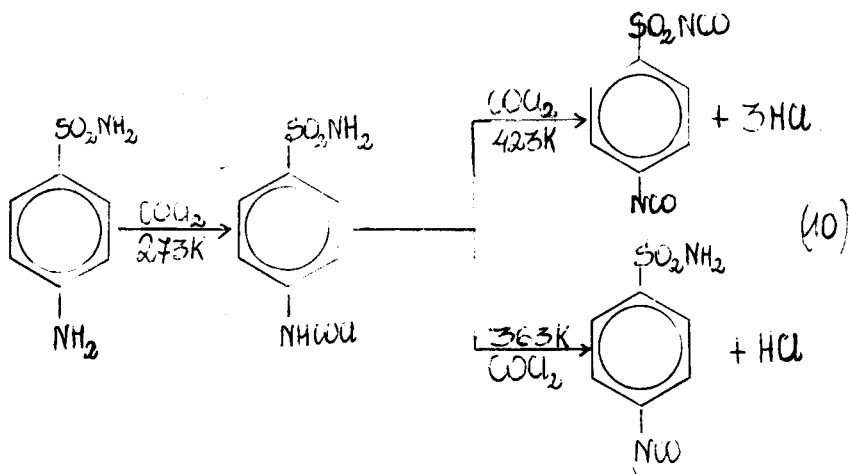
Przez kondensację chlorku cyjanurowego z p-nitrofenolanem sodu otrzymuje się ciekawy związek, który po redukcji wodorem nad niklem Raney'a i reakcji z fosgenem tworzy ciekawy izocyjanian z układem sym. - trójzajyny.



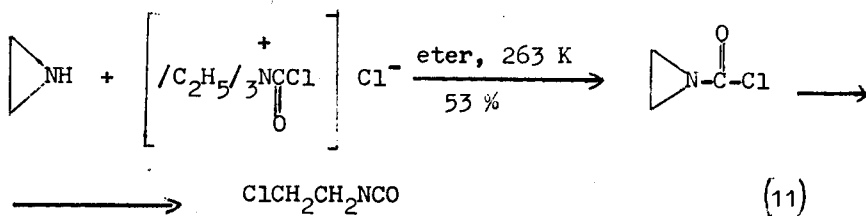
p-winylofenyloizocyjanian otrzymano w reakcji p-aminostyrenu lub jego chlorowodoru z fosgenem z wydajnością 80 - 82 % [26]



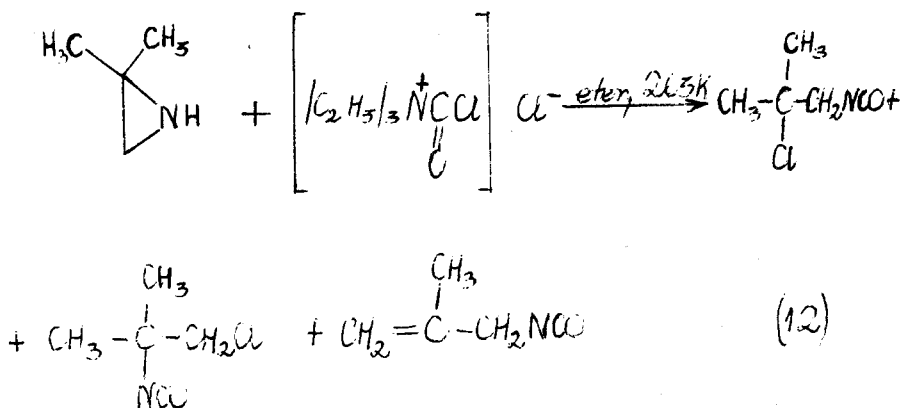
Przez fosgenowanie p-aminobenzenosulfonamidu w odpowiedniej temperaturze otrzymuje się izocyjanian p-izocyjanianobenzenosulfonylowy [27].



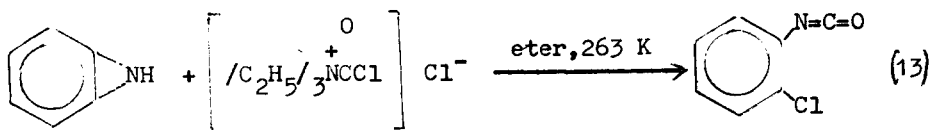
W wyniku reakcji azyrydyny z fosgenem w obecności trójetyloaminy powstaje izocyjanian 2-chloroetylowy



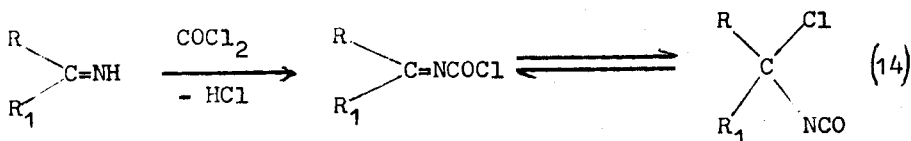
Podobnie reagują podstawione azyrydyny np. w reakcji fosgenu z 2,2-dwumetyloazyrydyną otrzymuje się: izocyjanian 2-chloro-2-metylo-propylowy, 1-chloro-2-izocyjaniano-2-metylo-propan i 3-izocyjaniano-2-metylo-propen-1



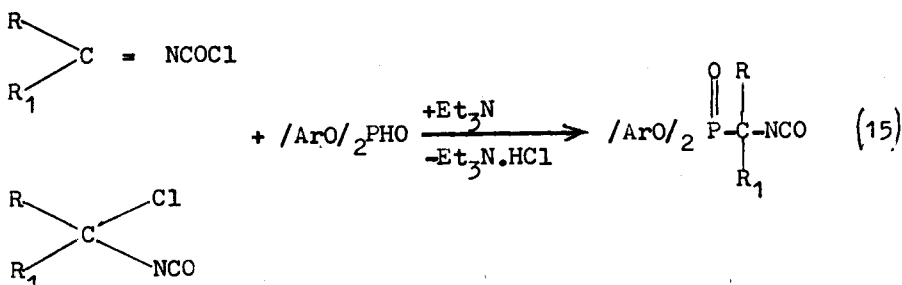
Fenylenoimina w reakcji z fosgenem tworzy o-chlorofenylizocyjanian z wydajnością 63% [28,29]



Ketoiminy reagują z fosgenem z utworzeniem N-chlorokarbonylo-ketoiminy, która w wielu przypadkach współistnieje w równowadze tautomerycznej z α -chloroalkilozocyjanianem.

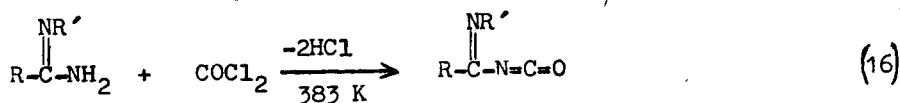


Powyższe związki tautomeryczne reagują z dwuarylofosforanami tworząc izocyjaniany mieszane [30].

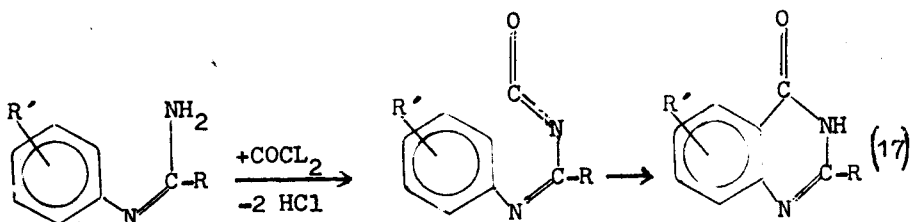


Działając fosgenem na ketoiminy zawierające atom wodoru w położeniu beta w stosunku do atomu azotu, otrzymuje się α -alkeniloizocyjaniany [31].

N-arylo- i N-acyloamidyny lub ich chlorowodorki w reakcji z fosgenem tworzą iminoacyloizocyjaniany.

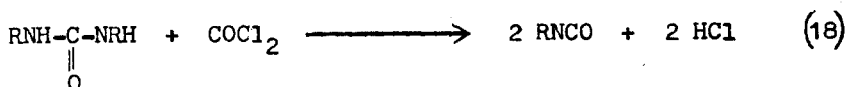


N-aryloamidyny, które nie posiadają w położeniu 2 i 6 podstawnika w grupie aryłowej, reagują z fosgenem z utworzeniem N-aryloiminoacyloizocyjanianów cyklizujących w momencie tworzenia się do chinazolonów -4 [32].



Grupa azydowa związana bezpośrednio z pierścieniem aminy aromatycznej nie inhibituje reakcji grupy aminowej z fosgenem [33,34].

Izocyjaniany można otrzymać w reakcji N-sulfinyloamin lub N-sulfinylosulfonamidów z fosgenem we wrzącym benzenie w obecności pirydyny lub dwumetyloformamidu [35]. N,N'-dwaalkilomoczniki w reakcji z fosgenem w stosunku molowym 1 : 1 tworzą izocyjaniany [36,37].

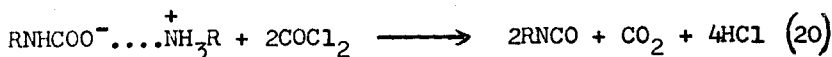


Metodą fosgenową otrzymuje się szereg ciekawych izocyjanianów polifluorowanych przez fosgenowanie odpowiednich polifluorowanych amin [38,39], fosgenowanie monoooksynitryli [40] itp.

Przez fosgenowanie soli zespolonych kwasu karbaminowego otrzymuje się również izocyjaniany [41]. Sole zespolone kwasów karbaminowych otrzymuje się przez wprowadzenie suchego dwutlenku węgla do aminy rozpuszczonej w rozpuszczalniku, w którym przeprowadza się również fosgenowanie. Wprowadzony dwutlenek węgla do roztworu aminy reaguje z nią egzotermicznie tworząc sól zespoloną kwasu karbaminowego



która następnie poddawana jest reakcji z fosgenem



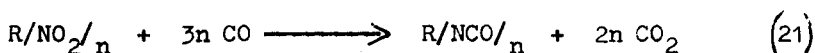
Acyloizocyjaniany można również otrzymać metodą fosgenowania amidów kwasowych [46]. Sulfonyloizocyjaniany otrzymuje się przez fosgenowanie sulfonamidów. Reakcję przeprowadza się na ogół w rozpuszczalniku o temperaturze od 373 do 473 K [42,43].

Przytoczone przykłady ilustrują możliwość stosowania metody fosgenowej. Metodą tą otrzymywać można izocyjaniany alifatyczne, aromatyczne i inne np. izocyjaniany mieszane - otrzymane przez fosgenowanie pierwszorzędowych grup aminowych występujących w związkach fosforoorganicznych [44], krzemorganicznych [45] itp.

3. Katalityczne karbonylowanie nitrozwiązków

Izocyjaniany alifatyczne i aromatyczne otrzymać można przez redukcję odpowiednich związków nitrowych tlenkiem węgla pod ciśnieniem kilkuset atmosfer w obecności katalizatora w temperaturze 373 - 523 K. Jest to być może metoda przyszłości. W ostatnich latach prowadzono dużo prac badawczych poświęconych tej metodzie syntezy izocyjanianów.

Wcześniejszym pracom dotyczącym redukcji nitrozwiązków tlenkiem węgla poświęcił swój artykuł Wirpsza [47]. Ograniczymy się przede wszystkim do omówienia prac później publikowanych. Wszelkie modyfikacje metody dotyczą głównie doboru układu katalitycznego. Reakcja główna przebiega zgodnie z równaniem:



Tlenku węgla używa się w nadmiarze do 50 moli na jedną grupę nitrową przy ilości stechiometrycznej 3 mole tlenku węgla na

gdzie:

$X = O, S$

Y = wodór, alkil, aryl, alkiloaryl, halogen, NR'R lub SR

R i R' - alkil, wodór, aryl, alkiloaryl, aryloalkil,

e/ węglanów organicznych [53],

f/ cyjanków alkilowych [54,56],

g/ sulfonów, sulfotlenków, siarczków, estrów kwasów sulfonowych [57],

h/ tlenków metali z grupy Vb i VIb układu okresowego [58,59, 60] z dodatkiem chlorku kwasowego [61] lub związków kobaltu, krzemu, niklu [62],

i/ tlenków metali z grup Vb i VIb z zasadami Lewisa głównie związkami heteroaromatycznymi zawierającymi w pierścieniu oprócz atomów węgla azot, siarkę lub tlen [63-68, 73,74],

j/ nitrozwiązków [69],

k/ molibdenianów, polimolibdenianów: żelaza /III/, manganu /II/ i manganu /IV/ [70,72],

l/ arylohalogenozwiązków metali z grup IIb, IIIb, IVb układu okresowego [71],

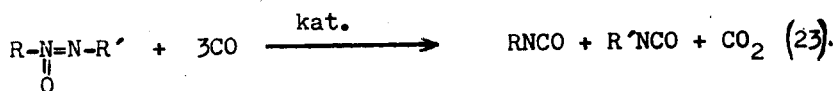
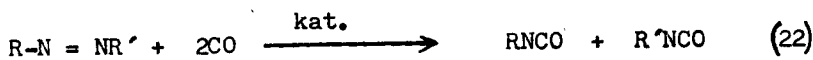
Do redukcji nitrozwiązków tlenkiem węgla używa się katalizatorów specjalnie przygotowanych opartych na wodorotlenkach, węglanach, fosforanach lub ich mieszaninie [75,55], bądź katalizatora otrzymanego przez redukcję formaldehydem nadmanganianu potasu [76].

Związki nitrowe reagują z tlenkiem węgla w obecności układu katalitycznego składającego się z halogenku metalu szlachetnego i związku wzoru ogólnego $R/N=X=Y/n$ gdzie: R = aryl ,

$X = C$ lub S , $Y = O$, S lub NR , $n = 1, 2$, jeśli $Y = S$ to $X = C$ [77].

W reakcji tlenku węgla z nitrozwiązkami w obecności katalizatora i związku alifatycznego lub aromatycznego zawierającego grupę hydroksylową otrzymuje się uretany [78,79]. Powstający w reakcji tlenku węgla z nitrozwiązkami izocyjanian, reaguje niezwłocznie z obecnym i w środowisku reakcji związkami typu: alkohol, fenol. Reakcję tę prowadzi się w obecności wyżej opisanych katalizatorów w temperaturze 333 - 423 K i przy ciśnieniu 2,7 - 6800 atm.

Izocyjaniany można również otrzymać w reakcji tlenku węgla z organicznymi azozwiązkami i azoksyzwiązkami w temperaturze 373 - 523 K i pod ciśnieniem 2 - 700 atm w obecności katalizatorów [80,81]. Zalecane są temperatury powyżej 413 K i ciśnienia 68 atm [80]. Ogólny schemat reakcji:



W podobnych warunkach z nitrozwiązkami i tlenku węgla otrzymuje się izocyjaniany [55,82].

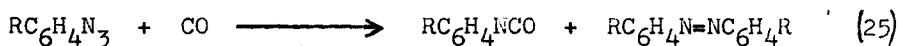
Tlenek węgla reaguje w fazie ciekłej lub gazowej z aminami tworząc izocyjaniany. Reakcja przebiega według następującego schematu:



gdzie: $n = 1, 2, 3 \dots$

Katalizatorem reakcji jest chlorek palladowy. Reakcję prowadzi się przy nadmiarze tlenu węgla powyżej 100 % w temperaturze 273 - 573 K i ciśnieniu 1 - 350 atm [83,84]. W przypadku prowadzenia reakcji w roztworze jako rozpuszczalniki stosuje się: acetonitryl, benzen, toluen, dwumetylosulfotlenek, 1,2-dwumetoksyetan, czterowodorofuran itp.

Azydki związków aromatycznych reagują z tlenkiem węgla pod ciśnieniem 25 - 400 atm w temperaturze 453 K tworząc izocyjaniany [56,85,86].



Metoda karbonylowania nitro-, azo-, azoksy-, nitrozwiązków i amin do izocyjanianów może być stosowana w przypadku związków alifatycznych, aromatycznych i cykloalifatycznych.

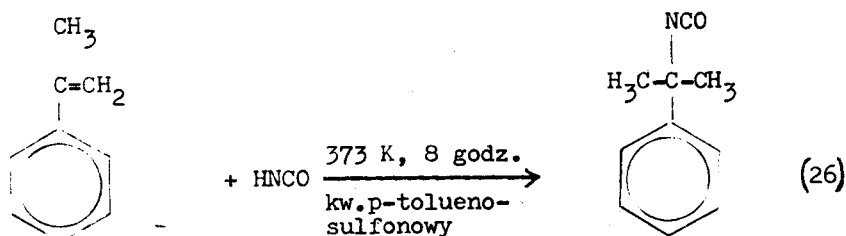
4. Metody syntezy izocyjanianów z zastosowaniem kwasu izocyjanowego

Używany do syntezy izocyjanianów kwas izocyjanowy najczęściej otrzymywany jest z mocznika [87] lub przez termiczny rozkład kwasu cyjanurowego [88,108]. Czysty kwas izocyjanowy jest związkiem nietrwałym o dużej skłonności do polimeryzacji [87].

Mała stabilność kwasu izocyjanowego stwarza konieczność budowania instalacji do otrzymywania kwasu izocyjanowego jednocześnie z instalacjami do syntezy izocyjanianów [89]. Kwas izocyjanianowy może reagować z oddaniem protonu co w konsekwencji prowadzi do otrzymania izocyjanianów. Izocyjaniany o -

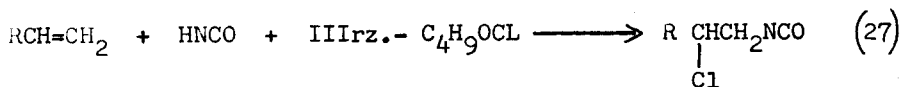
trzymuje się w reakcji kwasu izocyjanowego z olefinami, eterami winylowymi, ketonami, aldehydami i odpowiednimi chlorowcopochodnymi [87,90,91].

Reakcja pomiędzy kwasem izocyjanowym a olefinami przebiega w temperaturze 298 - 473 K w obecności katalizatorów kwasowych. Najbardziej reaktywne są olefiny posiadające na końcu łańcucha wiązanie podwójne przy czwartorzędowym atomie węgla [92,93].

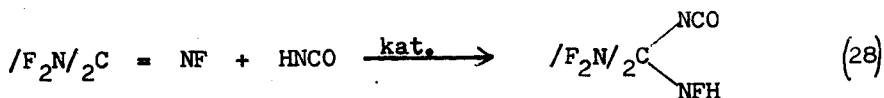


Kwas izocyjanowy reaguje wobec katalizatorów z olefinami również w fazie gazowej w temperaturze 573 - 673 K tworząc odpowiednie izocyjaniany [95].

W reakcji olefin z kwasem izocyjanowym w obecności podchlorku trzeciorzędowego butylu otrzymuje się β -chloroizocyjaniany [95,96].



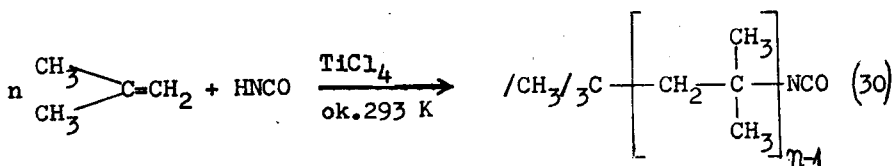
β -Chloroizocyjaniany można również otrzymać w reakcji olefin z kwasem izocyjanowym i chlorem w temperaturze poniżej 303 K w obecności związków jodoarylowych [97]. Addycja kwasu izocyjanowego do pentafluoroguanidyny w obecności katalizatora prowadzi do bis-/dwufluoroamino/fluoroaminoetylo-izocyjanianu [98].



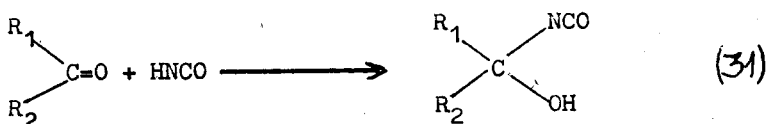
Etery winylowe reagują z kwasem izocyjanowym w temperaturze 313 K. Reakcja ta jest reakcją egzotermiczną prowadzoną najczęściej w roztworach rozcieńczonych [99,100,93]. Ogólny przebieg reakcji można zapisać następującym równaniem:



Przez teleomeryzację olefin z kwasem izocyjanowym w obecności kwasów Lewisa w temperaturze nie przekraczającej 293 K otrzymuje się alifatyczne izocyjaniany teleomeryczne o dowolnym ciężarze cząsteczkowym [91,235].

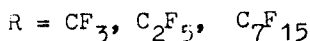
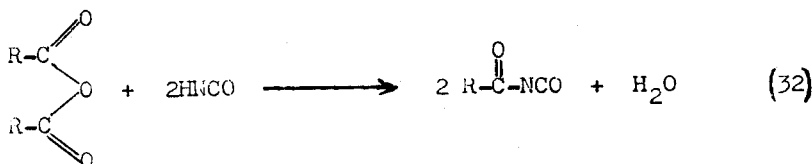


Kwas izocyjanianowy reaguje w niskiej temperaturze z aldehydami i ketonami z utworzeniem hydroksyizocyjanianów

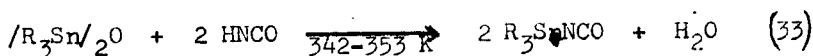


Formaldehid reaguje z kwasem izocyjanowym w temperaturze 195 K z utworzeniem hydroksymetyloizocyjanianu, który można wyizolować w postaci adduktu z α, β -nienasyconymi eterami jak: dwuwodoropiran, eter butylo-winylowy [101,87].

Izocyjaniany perfluoracylowe otrzymuje się z perfluorowanymi bezwodnikami kwasów karboksylowych i kwasu izocyjanowego [102].



W reakcji kwasu izocyjanowego z hydroksyzwiązkami metaloorganicznymi lub tlenkami metaloorganicznymi pierwiastków IV i V grupy układu okresowego otrzymuje się izocyjaniany organometaliczne o wzorze ogólnym $\text{R}_3\text{M}/\text{NCO}/_{n-3}$ [103,104]



dla $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ wyd. ok. 90 %

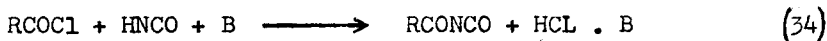
R - alkil $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, aryl $\text{C}_6\text{-C}_{18}$

M - metal np. Si, Ge, Pb, Sn, Sb, Bi

n - wartościowość metalu.

Reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku obojętnym umożliwiającym destylację azeotropową wody ze środowiska reakcji.

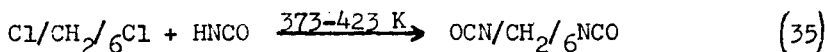
Chlorki kwasowe reagują z kwasem izocyjanowym w obecności amin trzeciorzędowych tworząc acyloizocyjaniary [90,91,105]



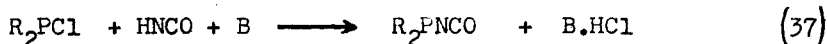
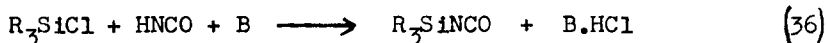
R - alkil $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, nitrofenyl, naftyl, rodnik heterocykliczny lub alicykliczny,

B - zasada /trzeciorzędowa amina/.

Alkiloizocyjaniary otrzymuje się również w reakcji chlorków alkilowych z kwasem izocyjanowym [106]



W podobny sposób otrzymać można izocyjaniary mieszane przez wymianę chloru związanego z krzemem, fosforem [90,91]

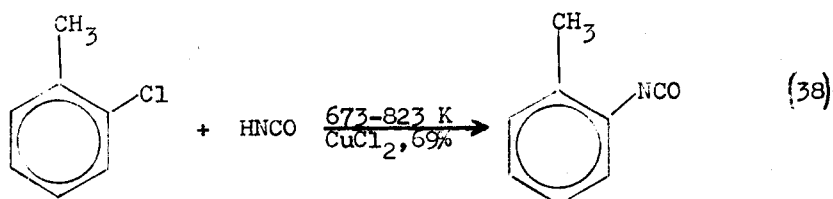


R - alkil, aryl

B - zasada.

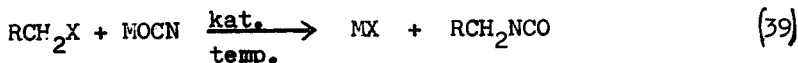
Izocyjaniary te otrzymuje się z dobrą wydajnością w rozpuszczalniku obojętnym.

Istnieje również możliwość wymiany chloru na grupę izocyjanową w pierścieniu aromatycznym na drodze reakcji związku chloroaromatycznego z kwasem izocyjanowym w obecności katalizatora [107]



5. Synteza izocyjanianów z halogenków organicznych i cyjanianów metali

W rozpuszczalnikach polarnych aprotycznych halogenki alki-
lowe lub aryloalkilowe reagują z cyjanianami metali alkalicz-
nych /Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba i NH_4^+ /. Syntezę prowadzi się
w roztworach wysokowrzących rozpuszczalników o wysokiej polar-
ności np. N,N- podstawione amidy, węglany, ketony, sulfotlenki,
sulfony, moczniki, nityle, nitrozwiązki i N,N- podstawione a-
midy kwasu fosforowego. Często do przeprowadzenia syntezy używa
się mieszaniny rozpuszczalników o wysokiej polarności z roz-
puszczalnikami o niskiej polarności z grup: węglowodory aro-
matyczne, alifatyczne, cykloalifatyczne i aryloalifatyczne. Re-
akcję prowadzi się w temperaturze 293 - 523 K w obecności katali-
zatorów. Jako katalizatorów używa się jodu, bromu, chlorków
jodu, bromków i jodków metali alkalicznych i ziem alkalicznych
oraz soli miedzi. Niekiedy jako katalizatory stosuje się rów-
nież kwasy mineralne i kwasy sulfonowe organiczne [109-116].
Należy również zwrócić uwagę na zdolność katalizowania przez cy-
janiany metali w temperaturze reakcji trimeryzacji izocyjania-
nów. Szereg problemów związanych z tą metodą syntezy z przyto-
czeniem literatury opisał Wirpsza [117]. Reakcja przebiega w
następujący sposób:



gdzie:

R - alkil lub aryl

M - metal, X - F, Cl, Br lub J.

Metodą tą otrzymuje się ksylenodwuzocyjaniany z dwuchlorków ksylenu [109, 110], bis/izocyjanianometylo/-duren i izocyjanian benzylu [11, 112, 115, 116] a także α -izocyjanianoalkiloareny [118].

Bardzo reaktywne są etery chlorometylowe, które już w temperaturze pokojowej reagują z cyjanianami metali tworząc izocyjaniany [117, 119, 114]



R -alkil lub aryl, M-metal.

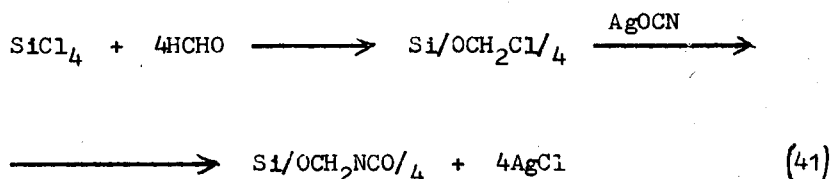
Chlorki kwasów karboksylowych reagują z cyjanianami metali tworząc izocyjaniany acylowe mało trwałe termicznie [117, 120, 46].

Izocyjaniany sulfonylowe trwalsze od izocyjanianów acylowych otrzymuje się z cyjanianów metali i z sulfochlorków [117, 121]. W podobny sposób można otrzymać p- toluenosulfinyloizocyjanian [122].

W reakcji cyjanianu metalu z odpowiednimi halogenkami otrzymać można izocyjaniany mieszane fosforu, krzemu, germanu i siarki. Fosforotrójizocyjanian otrzymać można w reakcji cyjanianu sodu z trójchlorkiem fosforu w rozpuszczalniku w obecności katalizatora nisko cząsteczkowego nitrylu alifatycznego [123].

Trójchlorek fosforu wcześniej może być poddany reakcji kondensacji z glikolem i otrzymany produkt w reakcji z cyjanianem metalu tworzy izocyjanian, którego używa się do produkcji pianek poliuretanowych ognioodpornych [124]. Znane są też izocyjaniany amidofosforowe otrzymane tą metodą [125].

Czterochlorek krzemu w reakcji z formaldehydem tworzy związek, który reaguje z cyjanianem srebra z utworzeniem izocyjanianu zgodnie z równaniem [126]



N-chlorometyloamidy również reagują z cyjanianami metali tworząc odpowiednie N-izocyjanianometyloamidy, które szybko polimeryzują [127].

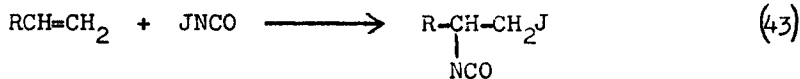


R = CF₃, CCl₃, C₆H₅, p-ClC₆H₄ itp.

Izocyjaniany organiczne otrzymać można w reakcji cyjanianu metalu z węglowodorem alifatycznym lub cykloalifatycznym, zawierającym jedno lub więcej wiązań podwójnych, w temperaturze 323-423 K w obecności stechiometrycznych ilości związków palladu lub platyny [128].

W reakcji jodu z cyjanianem srebra w niskiej temperaturze otrzymuje się jodoizocyjanian, który przyłącza się do olefin

już w temperaturze pokojowej [129-131]



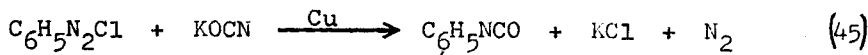
R - alkil, aryl, cykloalkil.

Ogólną metodykę addycji jodoizocyjanianu do olefin z podaniem szeregu przykładów opisuje w sposób przejrzysty praca Hassnera [129,236].

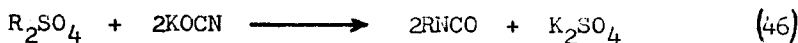
Omawiając syntezy izocyjanianów z cyjanianów metali na drodze wymiany grupy izocyjanowej, można wymienić obecnie znane metody, które nie mają większego znaczenia praktycznego. Jedną z nich jest historycznie pierwsza metoda Wurtza [3] otrzymywania izocyjanianów w reakcji soli kwasu alkilosiarkowego z cyjanianami metali alkalicznych



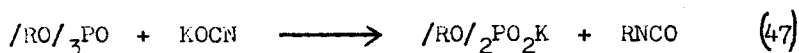
Metoda Gattermanna - Cantzlera polega na reakcji soli dwuazotowych związków arylowych z cyjanianem potasowym w obecności miedzi [3]



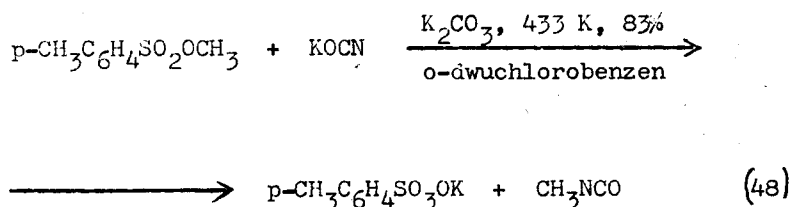
Wariant Slottaya i Lorenza dotyczy syntezy izocyjanianów z estrów obojętnych kwasu siarkowego i cyjanianu metalu [4]



Holm i Wentrup zamiast estrów kwasu siarkowego zastosowali estry kwasu fosforowego [132]

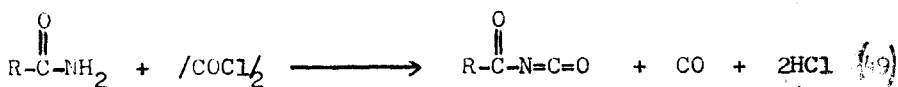


Reakcja halogenków organicznych z cyjanianem metalu w rozpuszczalniku dipolarnym aromatycznym w obecności alkoholu prowadzi do powstania uretanów [133]. Izocyjaniany alkilowe otrzymuje się również w reakcji cyjanianów metali z estrami alkilowymi kwasów arylosulfonowych w rozpuszczalniku obojętnym w obecności węglanów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych [134]

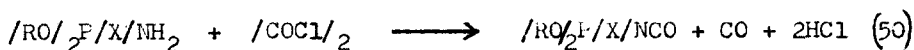


6. Otrzymywanie izocyjanianów w reakcji amin z chlorkiem oksalilu

Izocyjaniany chiononów, pirydyny, pirymidyny i pirazyny otrzymuje się z odpowiednich amin i chlorku oksalilu [135]. W reakcji amidów z chlorkiem oksalilu otrzymuje się acyloizocyjaniany [46, 136, 137]

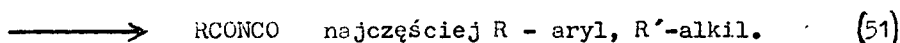
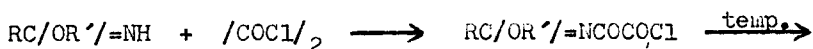


Chlorek oksalilu reaguje z sulfamidami tworząc odpowiednie sulfoizocyjaniany [46], a z mono-amidami estrów dwualkilowych kwasu fosforowego i trójfosforowego tworzy odpowiednie izocyjaniany mieszane [138]



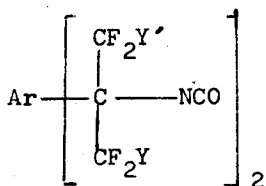
X = O, S, R = alkil.

Iminoestry reagują z chlorkiem oksalilu tworząc estry N chlo-rooksaliloiminowe kwasów karboksylowych termicznie nietrwałe i rozkładające się do izocyjanianów [139]



Izocyjaniany fluoroalkiloimidozolin otrzymuje się również w reakcji odpowiednich aminoimidazolin i chlorku oksalilu w temperaturze 298 - 373 K [140].

α, α -dwufluoroalkiloarylometyloizocyjaniany o wzorze ogólnym



Y, Y' = F, Cl

Ar = C₅H₄, C₁₀H₆

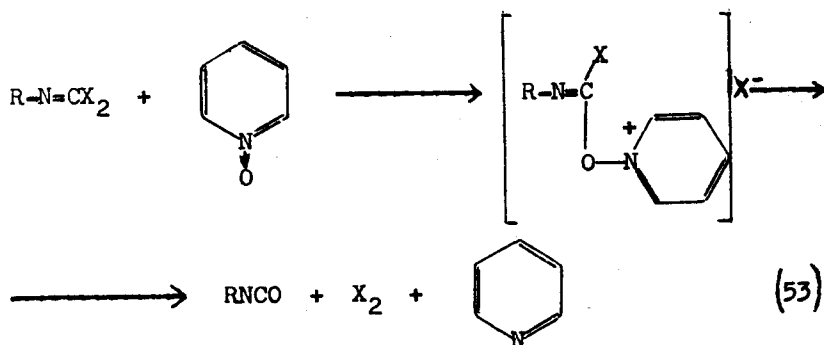
otrzymuje się w reakcji odpowiednich amin z chlorkiem oksalilu [141].

7. Utlenianie izonitryli do izocyjanianów

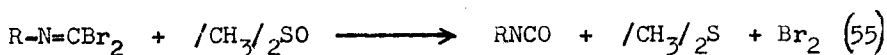
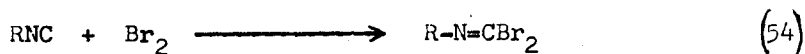
Najpowszechniej stosowaną metodą utleniania izonitryli jest utlenianie czystym tlenem lub powietrzem bez dostępu wilgoci. W patencie japońskim zaleca się utlenianie izonitryli tlenem w obecności związków kompleksowych niklu lub kobaltu jako katalizatorów [142]. Utlenianie izonitryli powietrzem w temperaturze 273 - 353 K w obecności związków rtęci jako katalizatora reakcji prowadzi również do izocyjanianów [143]. Znana jest metoda utleniania izonitryli przy pomocy tlenku azotu /NO/ i podtlenku azotu /N₂O/ pod zwiększonym ciśnieniem [144].

Johnson w swej pracy opisał metodę utleniania izonitryli tlenkiem pirydyny [146]. Reakcja utleniania katalizowana jest przez brom, jod i przypisuje się jej następujący przebieg:

X = J, Br



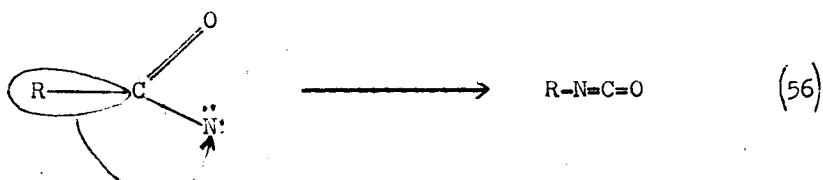
W obecności katalitycznych ilości bromu izonitryle można utlenić do izocyjanianów dwumetylosulfotlenkiem [145]



O utlenianiu izonitryli alifatycznych podchlorynami lub N-bromoamidami wspomina w swej pracy Lesiak [147] a o utlenianiu ozonem Feuer [148]. Ozaki w pracy poświęconej izocyjanianom przytacza ciekawy schemat ilustrujący utlenianie izonitryli w obecności kompleksów niklu [86].

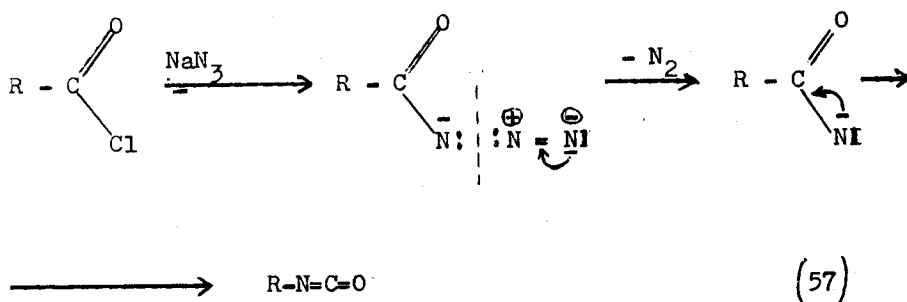
8. Przegrupowania prowadzące do izocyjanianów

Powszechnie znane wewnątrzcząsteczkowe przegrupowania do amin Curtiusa, Lossena i Hofmanna przebiegają z pośrednim etapem tworzenia izocyjanianu. Wszystkie trzy wymienione przegrupowania umożliwiają zastąpienie grupy karboksylowej grupą aminową. Kwasy karboksylowe acykliczne i aromatyczne przekształcają się w aminy poprzez ich pochodne azotowe: azydy w przegrupowaniu Curtiusa, kwasy hydroksamowe - Lossena i amidy w przegrupowaniu Hoffmanna [149]. Wspólną cechą tych reakcji jest przegrupowanie powstającego nitrenu acylowego do izocyjanianu, które ilustruje następujący schemat:



W przegrupowaniu tym rodnik acykliczny lub aromatyczny wędruje od węgla grupy karboksylowej do atomu azotu. Powstający izocyjanian w warunkach reakcji ulega hydrolizie do amin.

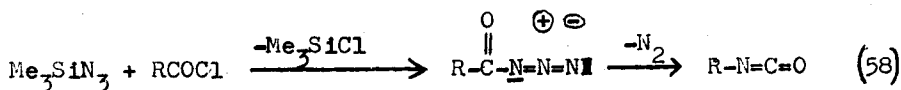
Przegrupowanie Curtiusa jest przegrupowaniem wewnątrzcząsteczkowym, nukleofilowym przebiegającym w pierwszym etapie z wydzieleniem azotu i następnym przegrupowaniem do izocyjanianu, który może być wyodrębniony:



Dzięki dużej reaktywności azydków kwasowych ich rozpad termiczny odbywa się łatwo i przeprowadza się go najczęściej w rozpuszczalniku organicznym obojętnym. Potrzebne azydki otrzymuje się znanymi metodami z chlorków kwasowych i azydku sodu lub hydrazydów w reakcji z kwasem azotowym.

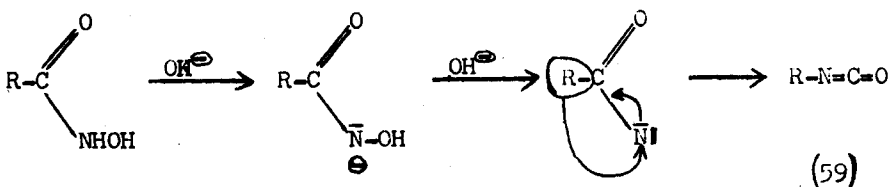
Metoda ta znalazła zastosowanie do syntezy izocyjanianów acyklicznych np. heptadecylu [150], izocyjanianów aromatycznych [151], izocyjanianów pochodnych kwasów tłuszczowych [152-154].

Washburne i Peterson [153, 154, 155] opracowali ciekawą modyfikację przegrupowania z zastosowaniem azydku trójmetylokrzemowego, który może reagować z chlorkiem kwasowym lub bezwodnikami:



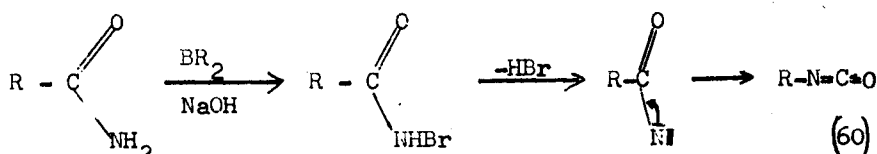
Opracowano metodę jednostopniową syntezy izocyjanianów opartą na przegrupowaniu Curtiusa z zastosowaniem związku powodującego rozkład azydu w momencie tworzenia, zmniejszając jednocześnie związane z prowadzeniem tych reakcji niebezpieczeństwo gwałtownego rozkładu nagromadzonego azydu [156-158].

Przegrupowanie Lossena jest również przegrupowaniem wewnątrzcząsteczkowym, nukleofilowym polegającym na wędrowce grupy alkilowej lub arylovej do atomu azotu. Kwasy hydroksamowe są mniej reaktywne i przegrupowanie zachodzi w obecności silnych zasad:



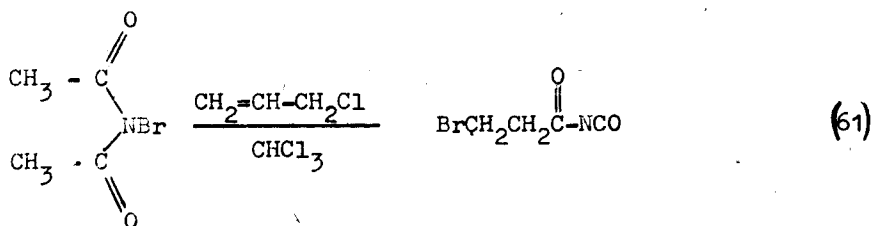
W praktyce zamiast wolnych kwasów stosuje się raczej ich pochodne orto-acylowe, orto-benzoilowe reagujące łatwiej i z lepszymi wydajnościami, o wzorze ogólnym $\text{RCO-NHOCOR}'$ [159]. Szczególnie gdy R jest grupą fenylową wzrasta zdolność migracyjna w związku przejściowym. Przegrupowanie może być katalizowane przez jony alkoksylowe pochodzące np. z metanolanu sodu [160]. Daniher [161] opisał inną wersję przegrupowania w obecności kompleksu amin trzeciorzędowych z trójtlenkiem siarki. Praktycznie metoda ta nie posiada większego znaczenia ze względu na istniejące jeszcze problemy związane z syntezą.

Przegrupowanie Hoffmana należy do przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych, nukleofilowych. Polega na działaniu na amidy kwasowe acykliczne lub aromatyczne bromem lub chlorem w środowisku zasadowym [149]



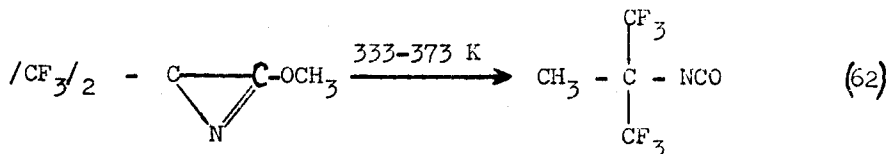
N-bromoamidy są połączeniami znanymi i trwałymi w nieobecności silnych zasad. Znany i opisany jest rozkład takich połączeń do izocyjanianów [162]. Praktycznie otrzymanie tą metodą izocyjanianu jest trudne do opanowania ze względu na szybką hydrolizę do aminy w warunkach reakcji.

Izocyjanian β -bromopropionylu otrzymuje się drogą przegrupowania N-bromoimidu kwasu bursztynowego [46, 163]

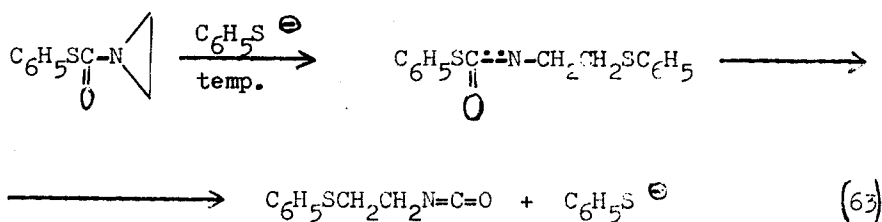


Reakcja zachodzi tylko w obecności chloroformu lub bromoformu i niektórych halogenoolefin np. chlorek albo bromek allilu. Halogenoolefiny używa się w ilościach równomolowych z N-bromoimidem kwasu bursztynowego i prowadzi się reakcję w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika.

Fluorowane izocyjaniany otrzymuje się w przegrupowaniu przebiegającym w rozpuszczalnikach aprotycznych [164]



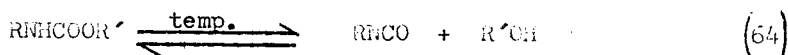
Przez ogrzewanie 1-/tioarylokarbonylo/azyrydyny w obecności katalizatorów jak trójetyloamina, tiofenolany otrzymuje się 2-tioaryloalkiloizocyjaniany [165]



Przez ogrzewanie β -laktamów podstawionych przy atomie azotu chlorem lub bromem w obecności inicjatorów rodnikowych otrzymuje się z dobrą wydajnością β -haloalkiloizocyjaniany [166].

9. Otrzymywanie izocyjanianów na drodze rozkładu termicznego odpowiednich związków

Termiczny rozkład uretanów do izocyjanianów w temperaturze 373 - 773 K przebiega według równania:



Ze względu na odwracalny charakter reakcji jeden z produktów musi być usuwany ze środowiska reakcji. Usuwanie jednego z produktów reakcji ze środowiska może polegać na wiązaniu przez odpowiedni związek chemiczny /np. P_2O_5 / powstającego alkoholu. Często też wykorzystuje się znaczną różnicę w temperaturach wrzenia produktów rozkładu. Rozkładowi termicznemu uretanów poświęcono szereg prac, w których starano się ustalić parametry i produkty rozkładu aby łatwiej było wybrać warunki optymalne [167-172].

Reakcję rozkładu uretanów przeprowadza się w obecności katalizatorów soli miedziowych lub cynkowych kwasu organicznego [173], lub soli kwasu alifatycznego względnie aromatycznego metali alkalicznych i ziem alkalicznych [174] otrzymując w temperaturze 373 - 413 K izocyjanian i związek z grupą hydroksylową. Izocyjaniany można otrzymywać przez rozkład uretanów w temperaturze 613 - 873 K w obecności katalizatorów kwasów Lewisa [175, 181]. N-krzemouretany o wzorze ogólnym $RN/R_3'Si/COOR'$ podczas pirolizy w temperaturze 425 - 483 K tworzą izocyjaniany [176].

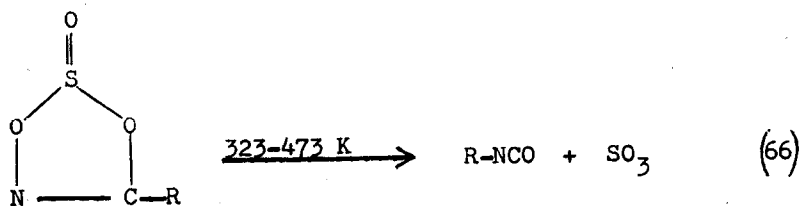
Tięciochlorok fosforu katalizuje również rozkład uretanów do izocyjanianów pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturze do 573 K [177 - 179].

Aromatyczne mono- i dwuizocyjaniany otrzymać można w reakcji N-monopodstawionych moczników z dwutlenkiem azotu w temperaturze 203 - 198 K w środowisku rozpuszczalnika obojętnego.



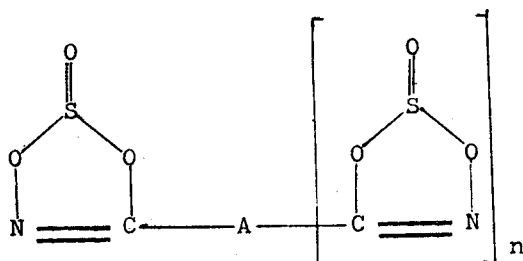
Reakcja katalizowana jest przez tlenki, wodorotlenki i węglany metali alkalicznych i ziem alkalicznych [180]. Podstawione moczniki z fosgenem tworzą również izocyjaniany [37].

Piroliza sym.-tlenków podstawionego 1,3,2,4-dwuoksytiazolu prowadzi do izocyjanianów [182]. Monoizocyjaniany alifatyczne i aromatyczne otrzymuje się przez pirolizę odpowiednio mononitrylosiarczynów [183,184] lub polinitrylosiarczynów [185, 186,188].



mononitrylosiarczyn

R - nasycony lub nienasycony rodnik węglowodorowy

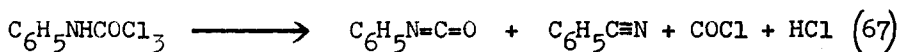


polinitrylo siarczyn, $n = 1-3$, A - wielowartościowa reszta węglowodorowa.

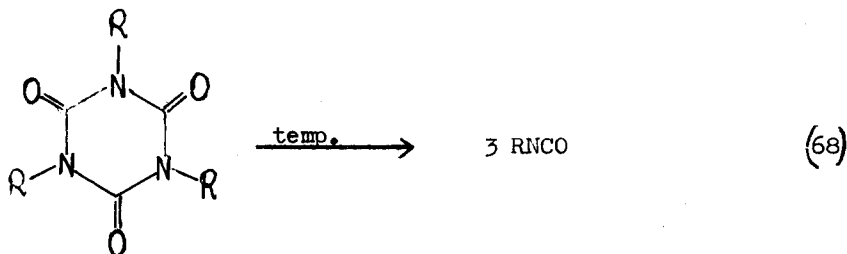
Nitrylo siarczyny powstają w reakcji kwasów hydroksamowych z chlorem tionyłu. W reakcji fosgeny z kwasami hydroksamowymi

powstają nitrowęglany, które rozkładają się w temperaturze 423 - 598 K tworząc izocyjaniany [187].

Izocyjaniany otrzymać można przez pirolizę N- podstawionych amidów w temperaturze 623 - 1013 K np. α -trójchloroacetanilidu do fenylizocyjanianu, benzonitrylu, chlorowodoru i fosgenu [189]



Podczas rozkładu termicznego izocyjanianów w fazie gazowej w temperaturze 873 - 1013 K pod zmniejszonym ciśnieniem 0,01 - 10 mm Hg otrzymuje się izocyjaniany [190]

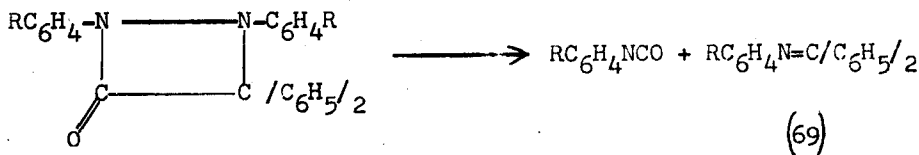


Przez pirolizę kwasu trójchloroizocyjanurowego otrzymuje się chloroizocyjanian [191,192]. Rozkład termiczny kwasu trójchloroizocyjanurowego w temperaturze 473 - 673 K w atmosferze gazu obojętnego prowadzi do karbonylodwuzocyjanianu [193].

Karbodwumidy o wzorze $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ w reakcji z tlenkiem węgla lub dwutlenkiem węgla w obecności katalizatorów przy podwyższonym ciśnieniu i w temperaturze 298 - 523 K tworzą izocyjaniany [194].

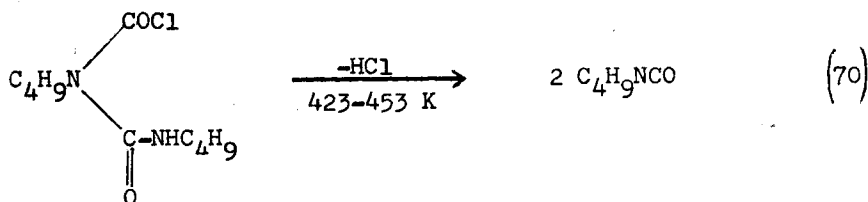
Czteroarylo-1, 2-dwuazetidiony, otrzymane w reakcji dwufenyloketenu z cis-p,p'-dwupodstawionymi azobenzenami, ulegają

rozkładowi podczas ogrzewania w benzenie do izocyjanianu i ketoniny [195]

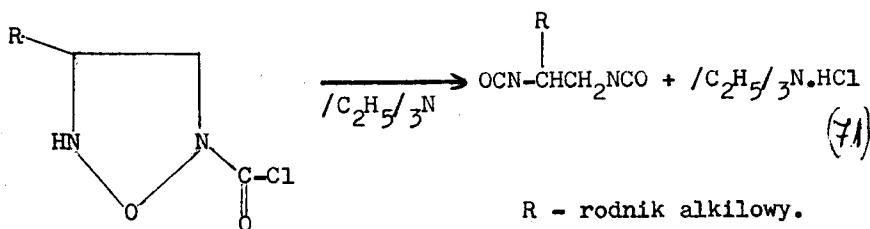


R : O-Cl, p,-OCH₃, p-Br, m-Br ...

Termiczne odchlorowodorowanie chlorków N,N'-dualkiloalofonylowych prowadzi do izocyjanianów.



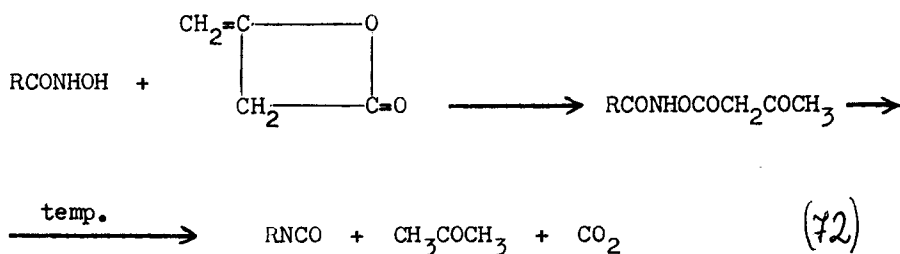
Odchlorowodorowanie cyklicznych chlorków alofanylowych prowadzi do otrzymania odpowiednich dwuizocyjanianów



Reakcja przebiega w temperaturze 303—313K w obecności katalizatorów amin trzeciorzędowych, chlorku żelazowego i koli-

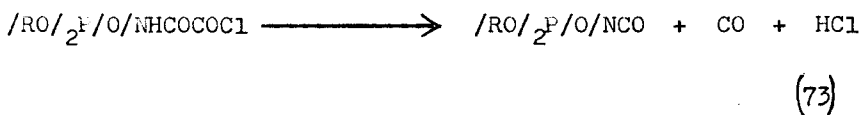
dyny [196].

Kwas hydroksamowy w reakcji z dimerem ketonu tworzy acetoacetylohydroksamian, który w temperaturze 623 - 673 K pod zmniejszonym ciśnieniem ulega rozkładowi z dobrą wydajnością do odpowiedniego izocyjanianu, acetonu i dwutlenku węgla [197]



Izocyjaniany otrzymuje się również w reakcji kwasów hydroksamowych z kompleksami trójtlenku siarki z aminami trzeciorzędowymi [198]. Alkiloizocyjaniany otrzymuje się przez odchlorowodorowanie chlorków alkilokarbamylowych w temperaturze 348 - 393 K w obecności czteroalkilomocznika w ilości 1,5 - 2,5 mola na 1 mol chlorku alkilokarbamylowego [199].

Podczas ogrzewania do temperatury 343 K związków o wzorze ogólnym $\text{/RO/}_2\text{P/O/NHCOCOC1}$ otrzymuje się ilościowo dwuester kwasu izocyjanianofosforowego, tlenku węgla i chlorowódór [200]



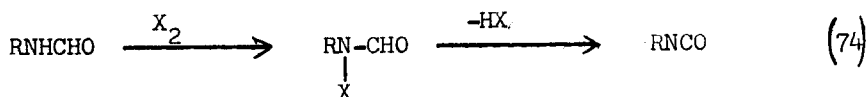
W termicznej destrukcji arylo-N-alkilokarbaminianów [229] i N, N'-dwualkilomoczników [230] w obecności węglianów dwuarylowych-

w temperaturze powyżej 473 K otrzymuje się izocyjaniany alki-
we z dobrymi wydajnościami.

10. Inne metody syntezy izocyjanianów

Izocyjaniany można otrzymać również przez elektrolizę roz-
tworów zawierających sól kwasu cyjanowego i związek organiczny.
Związek aromatyczny powinien zawierać przynajmniej jeden atom
wodoru w pierścieniu. Jako elektrod używa się anody węglowej i
platynowej katody [201,202].

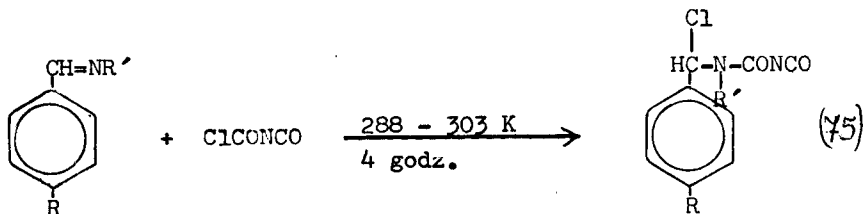
Otrzymywanie izocyjanianów alifatycznych z N-alkiloformami-
dów metodą dwuetapową omawia praca Lesiaka [147] poświęcona me-
todom syntezy izocyjanianów alifatycznych

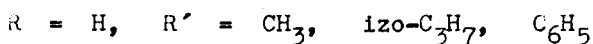


X = Cl, Br.

Uczeni radzieccy otrzymali acetyloizocyjanian w reakcji bromku
acetyleny z izocyjanianem trójetylocyny [203].

Hagemann [204] sygnalizuje metodę syntezy nowych izocyja-
nianów w reakcji azometin z N-chlorokarbonyloizocyjanianem.

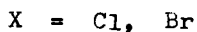
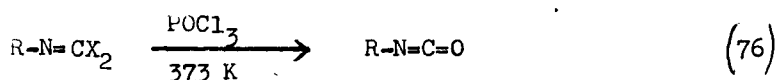




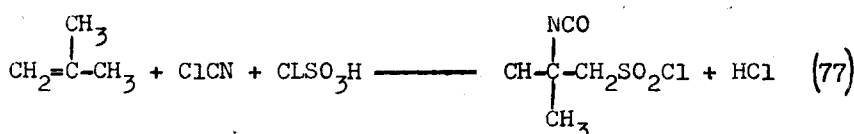
Chemii chloroizocyjanianu i chlorokarbonyloizocyjanianu poświęcono oddzielne prace [205,206]. Aromatyczne sulfonyloizocyjaniany otrzymać można w reakcji węglowodorów aromatycznych z chlorosulfonyloizocyjanianem $ClSO_2NCO$. Metodą tą otrzymuje się β -naftalenosulfonyloizocyjanian w temperaturze 423 K w atmosferze azotu i po 26 godzinach z wydajnością 55 % [207].

W reakcji alifatycznych, aromatycznych lub karbocyklicznych chlorków karbonylowych z N,N-dwupodstawionymi amidami w temperaturze 293 - 313 K w rozpuszczalniku obojętnym otrzymuje się izocyjaniany [208].

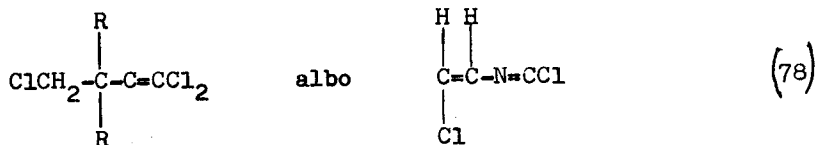
Alkiloizocyjaniany otrzymuje się z chlorków alkilokarbonylowych przez ogrzewanie z czteroalkilomocznikiem [199]. Dwuhalogenki izocyjaników alifatycznych albo aromatycznych reagują z bezwodnikami silnych kwasów lub silnymi kwasami tworząc izocyjaniany [209,210,211]



Izocyjaniany otrzymać można w reakcji izobutyleny z chlorocyjanianem i kwasem chlorosulfonowym albo trójtlenkiem siarki [207]



Chlorosulfonylowinyloizocyjaniany otrzymuje się w reakcji związków o wzorze

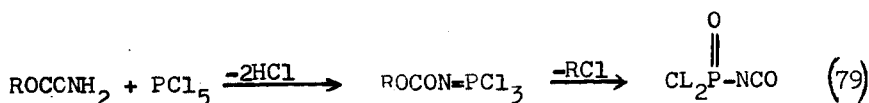


z kwasem chlorosulfonowym [213].

Przez alkilowanie związków chlorocyjanu chlorkami alkilowymi w obecności FeCl_3 otrzymano związek o wzorze $\text{RN}=\text{CCl}_2/\text{m} / \text{FeCl}_3/ \text{n}$ $\text{m} = 1, 2, 3$; $\text{n} = 1, 2$, który w temperaturze 273 K reaguje z tlenkiem cynku tworząc odpowiedni izocyjanian [214].

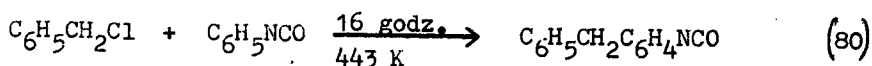
Izocyjaniany otrzymuje się również w reakcji związków karbonylowych z halogenocyjanem w obecności fluorków metali w rozpuszczalniku polarnym aprotycznym [215].

Uretany reagują z pięciochlorkiem fosforu z utworzeniem estrów alkilowych, które pod wpływem fosforu rozkładają się do chlorku alkilu i izocyjanianu mieszanego [216]



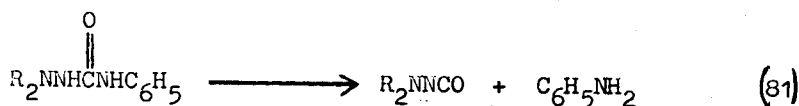
W reakcji węglanu fenylu $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/_2\text{CO}$ z alifatycznymi lub aromatycznymi aminami pierwszorzędowymi w temperaturze 323 - 623 K otrzymuje się izocyjaniany [217, 231].

Chlorek benzylu w obecności bezwodnego trójchlorku żelazowego w temperaturze 443 K reaguje z izocyjanianem tworząc nowy izocyjanian 4-izocyjanianodwufenylometan [218]

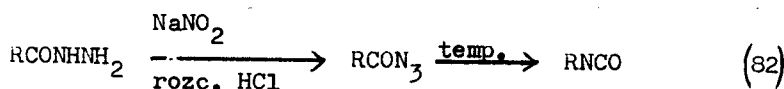


Poliizocyjaniany aromatyczne można chlorować w temperaturze 373 - 523 K w obecności 0,1 - 2,0 % wagowych katalizatora np. FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_3 otrzymując tym samym chlorowane izocyjaniany [219,220]. W pierścieniu aromatycznym wszystkie atomy wodoru występujące obok grup izocyjanianowych można podstawić chlorem [220]. 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan można bromować w temperaturze 283 - 303 K w obecności jodu [221].

Dwualkiloaminoizocyjaniany otrzymać można przez ogrzewanie dwualkilofenylosemikarbazydów [222]



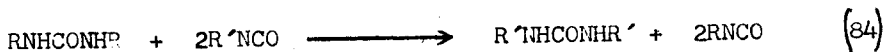
Związki organiczne zawierające w cząsteczce ugrupowanie karbonylohydrazydowe - CONHNH_2 reagują z rozcieńczonym kwasem solnym i azotynem sodu, a następnie wygrzewane w bezwodnym rozpuszczalniku i w atmosferze azotu tworzą izocyjaniany [223]



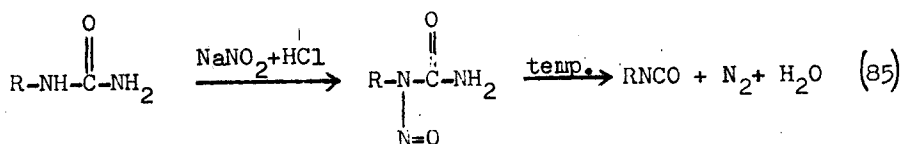
Izocyjaniany otrzymuje się również w reakcji termicznej wymiany pomiędzy izocyjanianem a N-podstawioną iminą z utworzeniem nowego izocyjanianu i nowej iminy [224]



lub przez wymianę grup alkilowych w reakcji pomiędzy N,N-dwi-alkilomocznikami i izocyjanianami [225]

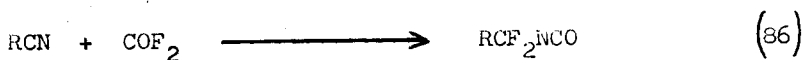


Znana jest metoda otrzymywania izocyjanianów z N-monopodstawionego mocznika w reakcji z azotym sodu i późniejszym rozkładem termicznym N-nitrozomocznika do izocyjanianu



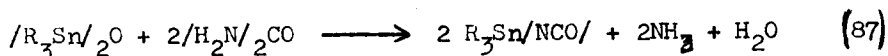
Wydajność izocyjanianu jest niska ze względu na jego hydrolizę. Na tej podstawie opracowano metodę syntezy izocyjanianów w reakcji aromatycznych mono- lub dwupodstawionych moczników z tlenkami azotu w temperaturze 203 - 298 K i w rozpuszczalniku obojętnym [226].

α, α -Dwufluoroalkiloizocyjaniany otrzymuje się w reakcji stechiometrycznych ilości związków RCN z COF_2 w środowisku rozpuszczalnika organicznego obojętnego zawierającego katalityczne ilości HF w temperaturze 273 - 358 K [227]

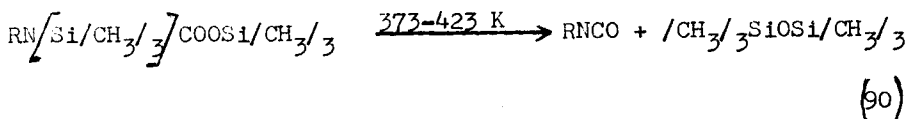
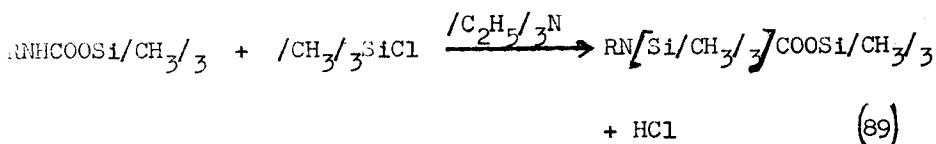
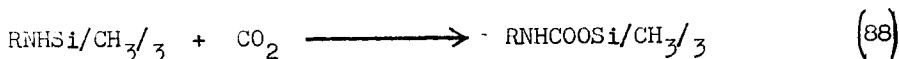


W reakcji izocyjanianu metaloorganicznego o wzorze R_3SnNCO z halogenkiem kwasowym w temperaturze 323 - 373 K lub halogenkiem kwasu sulfonowego w temperaturze 393 - 453 K otrzymuje się acyloizocyjaniany lub sulfonyloizocyjaniany [228].

Tlenki organocynowe ogrzewane z mocznikiem w temperaturze 403K reagują z wydzieleniem amoniaku i utworzeniem izocyjanianu [104]



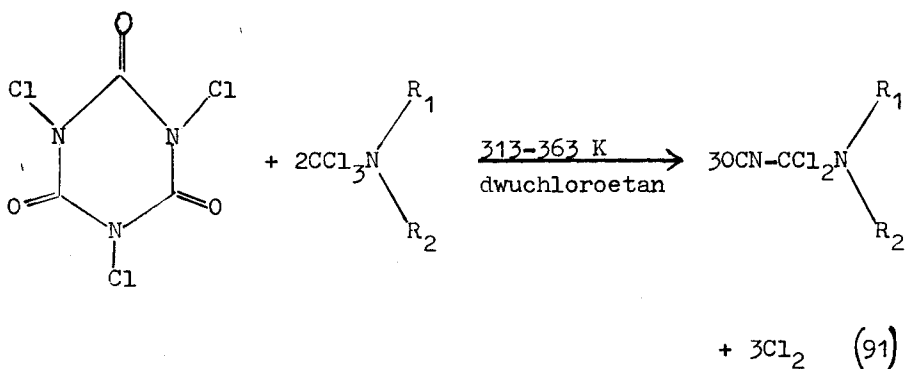
Stwierdzono, że krzemioaminy w reakcji z dwutlenkiem węgla tworzą uretany reagujące dalej z trójmetylochlorosilanem w obecności trójetyloaminy. Produkt reakcji jest związkiem termicznie nietrwałym ulegającym rozkładowi w temperaturze 373 - 423 K do izocyjanianu [232]



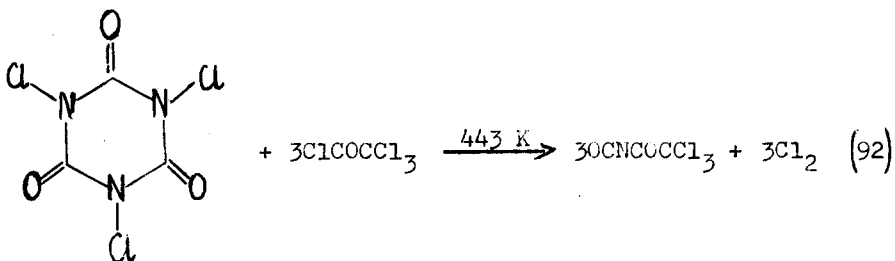
R = CH_3 , $CH_2=CH-CH_2$, n - C_4H_9 .

Kwas N,N',N''-trójchloro-izocyjanurowy reaguje w temperaturze 313 - 363 K z 1,1,1-trójchlorometylo-dwualkiloaminami dając

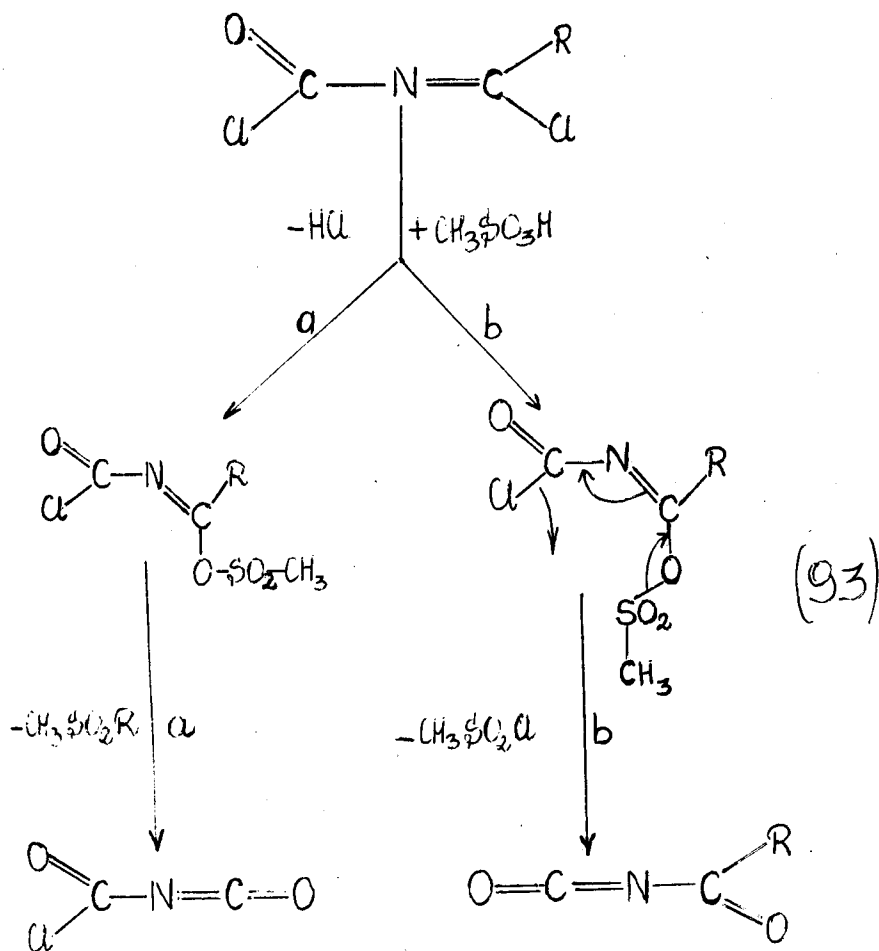
dwualkiloaminodwuchlorometyloizocyjanian



W reakcji kwasu trójchloroizocyjanurowego z chlorkiem trójchloroacetylu powstaje trójchloroacetyloizocyjanian [233]



Acyloizocyjaniany otrzymać można z chlorków kwasów N-chlorokarbonyloimidowych w reakcji z kwasem metanosulfonowym [234] w podwyższonej temperaturze



a: R = Cl,

b: R = C₆H₅, C₆H₅S,

-CC₆H₄C(CH₃)₃

Literatura

1. Wirpsza Z.: Polimery 1973, 18, 6, 274
2. Paul P.: Polimery 1973, 18, 6, 273
3. Olczyk W.: Poliuretany, Warszawa, WNT, 1968, 16-19
4. Saunders J.H., Frisch K.C.: Polyurethanes Chemistry and Technology: Part I. Chemistry New York, London 1962; Part II. Technology New York, London 1964.
5. Imperial Chemical Inds Ltd; pat.bryt. 1140145 /1969/.
6. Imperial Chemical Inds Ltd; pta, bryt, 1067316 /1967/.
7. Imperial Chemical Inds Ltd; pat.bryt. 1165831 /1969/.
8. E.I. do Pont de Nemours and Co; pat USA 3729386 /1973/.
9. Farbenfabriken A.-G.; pat. NRD 76913 /1970/.
10. Bayer A.-G.; pat RFN 1668109 /1973/.
11. Zakłady Chemiczne Bydgoszcz; pat. PRL 67678 /1973/.
12. The Upjohn Co.; pat. USA 3697570 /1972/.
13. Zakłady Chemiczne Bydgoszcz; pat. PRL 51813 /1966/.
14. Rohm and Haas Co.; pat. USA 3705189 /1972/.
15. Pat. jap. 48-4768 /1973/; Ref. Zur Chim. 1974, 1k69
16. Zakłady Chemiczne Bydgoszcz; pat. PRL 50295 /1965/.
17. Konecny J.: Helv. Chim. acta 1970, 53, 2, 361-363.
18. Bacaloglu R., Bunton C.: Tetrahedron, 1973, 29, 18, 2721 - 2723.
19. Schnabel W.J., Kober E.: J. Org. Chem. 1969, 34, 1162-65.
20. Iwakura Y., Uno K., Kang S.: J. Org. Chem. 1966, 31, 142.
21. Iwakura Y., Uno K., Kang S.: J. Org. Chem. 1965, 1158-61.
22. Mobay Chemical Company; pat. USA 3455850 /1969/.

23. Mobay Chemical Company; pat. USA 3492251 /1970/.
24. The Upjohn Company; pat. USA 3471543 /1969/.
25. Ghate N.D., Yadav S.D.: Makromol. Chem. 1969, 124, 167 - 171.
26. Siniawskij W.T., Kowaliewa W.F.: Żurn. Org. Chim. 1969, 5, 1888.
27. Smith J., Brotherton T.K. Lynn J.W.: J. Org. Chem. 1965, 30, 1260-62
28. Tomalia D.A.: J. Heterocycl. Chem. 1967, 4, 178.
29. Johnson C.K.: J. Org. Chem. 1967, 32, 1508-10.
30. Gorbatienco W.J. Kruglik L.J., Samaraj L.J.: Ż. Obszcz. Chim. 1973, 43, 5, 1043-1047.
31. Samaraj L.I. Wiszniewskij O.W., Derkacz G.J.: Ż. Obszcz. Chim. 1970, 6, 3, 468-472.
32. Samaraj L.J., Bondar W.A., Derkacz G.J.: Ż. Org. Chim. 1969, 5, 119.
33. Oertel G., Holtschmidt H.: Plym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1968, 9, 1520.
34. Holtschmidt H.: Makromol. Chem. 1967, 101, 271.
35. Ulrich H., Tucker B., Sayigh A.A.R.: J. Org. Chem. 1969, 34, 3200-3201.
36. Sayigh A.A.R., Tilley J.N., Ulrich H.: J. Org. Chem. 1964, 29, 3344-3347.
37. Sayigh A.A.R. et al: J. Org. Chem. 1966, 31, 2658.
38. Maliczenko B.F., Jazłowickij A.W.: pat. ZSRR 241428 /1968/.
39. E.I. du Pont de Nemours Co., pat. USA 3468924 /1969/.
40. General Mills Inc.: pat. USA 3644465 /1972/.
41. Ciba-Geigy A.G.: pat Szwajc. 508633 /1971/.
42. Philips Petroleum Co.: pat. USA 3869549 /1972/.
43. Krzikalla H.: pat. niem. 817602; C.A. 1965, 47, 2206

44. Union Carbide Corp.: Pat. USA 3470271 /1969/
45. Mironow W.F., Koziukow W.P.: Pat. ZBRR 374 317 /1973/
46. Muridżanian K.A.: Usp. Chim. 1970, 39, 2, 259-257
47. Wirpsza Z.: Polimery 1972, 17, 7, 360-361.
48. Olin Corporation: pat. USA 3600419 /1971/.
49. Olin Corporation: pat. USA 3523962
50. Olin Corporation: pat. USA 3644462 /1972/.
51. Olin Corporation: pat. USA 3597466 /1971/.
52. Olin Corporation: pat. USA 3637785 /1972/.
53. Olin Corporation: pat. USA 3657308 /1972/.
54. E.I. du Pont de Nemours: pat. USA 3576836 /1971/.
55. Imperial Chemical Inds. Ltd: pat. bryt. 1 315 813 /1973/.
56. Weigert F.J.: J. Org. Chem. 1973, 38, 7 1316-1319
57. Olin Corporation: Pat. US. 3636029 /1972/
58. Olin Corporation: pat. USA 3523963 /1970/
59. Olin Corporation: pat. USA 3523964 /1970/
60. olin Corporation: pat. USA 3714216 /1973/.
61. Olin Corporation: pat. USA 3523965 /1970/
62. Olin Corporation: pat. USA 3523966 /1970/
63. Olin Corporation: pat. USA 1931212 /1970/
64. Olin Corporation: pat. USA 1966434 /1973/
65. Olin Corporation: pat. US. 3674027 /1972/
66. Olin Corporation: pat. USA 3636027 /1972/
67. Olin Corporation: pat. USA 3636028 /1972/
68. Olin Corporation: pat. USA 3576835 /1971/
69. Olin Corporation: pat. USA 3576835 /1971/
70. Shell Internationale: pat. RPN 2165355 /1973/

71. Olin Corporation: pat. USA 3644460 /1972/
72. Shell Oil Co.: pat. USA 3739005 /1973/.
73. Shell Oil Co.: pat. USA 3719699 /1973/.
74. Olin Corporation: pat. USA 3728370 /1973/.
75. Imperial Chemical Inds. Ltd.: pat. bryt 1205521 /1970/.
- 76 Imperial Chemical Inds. Ltd.: pat. bryt 1259504 /1972/.
77. Olin Corporation: pat USA 3689520 /1972/.
78. American Cyanamid Company: pat. USA 3467694 /1969/.
79. American Cyanamid Company: pat. USA 3531512 /1970/.
80. American Cyanamid Company: pat. USA 3467688 /1969/.
81. Olin Corporation: pat. USA 3660458 /1972/.
82. American Cyanamid Company: pat. USA 3467687 /1969/.
83. Pullman Incorporated: pat. USA 3405156 /1968/.
84. Hercules Incorporated: pat. USA 3641092 /1972/.
85. Giuseppe C., Giuseppe P., Giampiero B.: Chim. Ind. /Milan/
1968, 50, 1200.
86. Ozaki S.: Chem Revs. 1972, 72, 5, 457-496.
87. Wirpsza Z.: Przem. Chem. 1967, 46, 7, 374.
88. Billeter O.: Ber. 1903, 36, 3213
89. Combinatul petrochimic.: pat.rum. 52019 /1969/
90. Steyermark P.R.: J.Org.Chem. 1963, 28, 586
91. Wirpsza Z.: Przem.Chem. 1970, 49, 7, 427
92. E.I. du Pont de Nemours: pat.bryt. 991110 /1965/
93. Hoover F.W., Rothrock H.S.:J.Org.Chem. 1964, 29, 143-145
94. Mobay Chemical Co.: pat. USA 3471542 /1969/
95. W.R.Grace Co.: pat.USA 3483175 /1969/
96. W.R. Grace Co.: pat. USA 3483243 /1969/
97. W.R. Grace Co.: pat. USA 3574694 /1971/
98. Firth W.C., Frank S., Schriffert E.J.: J.Org.Chem. 1973,

38, 6, 1080-83

99. Me Clanhan J.L.: Chem. Ind. 1963, 31, 1280
100. Hoover F.W., Rothrock H.S.: J.Org. Chem. 1963, 28, 2082-85
101. Hoover F.W., Stevenson H.B., Rothrock H.S.: J.Org. Chem. 1963, 28, 1825-30
102. American Cyanamid Co.: pat. USA 3541120 /1970/
103. Stamm w.: pat. USA 3417115 /1968/
104. Stamm W.: J. Org. Chem. 1965, 30, 693-695
105. W.R.Grace Co.: pat. USA 3155700 /1964/
106. Mobay Chemical Co.: pat. kanad. 805181 /1969/
107. United States Corp.: pat. USA 3201433 /1965/
108. Carbogen Corp.: pat. RFN 1 159 411 /1963/
109. Wyandotte Chemicals Corp.: pat. USA 3440269 /1969/
110. Wyandotte Chemicals Corp.: pat. USA 3440270 /1969/
111. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. RFN 2031289 /1971/
112. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. RFN 2031291 /1970/
113. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. bryt. 1316951 /1973/
114. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. bryt. 131 6952 /1973/
115. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. bryt. 1316953 /1973/
116. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. bryt. 1324635 /1973/
117. Wirpsza Z.: Polimery 1973, 18, 8, 393-396
118. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. bryt. 1284340 /1972/
119. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat. RFN 1205087 /1966/
120. Arcus C.J., Prydal B.S.: J.Chem.Soc. 1954, 4018
121. Billeter O.C.: Ber. 1904, 37, 690
122. Jähnchen G., Westphal G.: Z. Chem. 1969, 2, 8, 305.
123. Farbwerke Hoechst A.G.: pat. RFN 1285988 /1969/.
124. Nitto Chemical Ind. Co.: pat. USA 3456040 /1969/.

125. Tomaszewski G., Kühn G.: Z.Chem. 1972, 12, 11, 418-419.
126. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat.bryt. 968109 /1962/., C.A.
127 1964, 61, 14 864e.
127. Dracz B.S., Swiridow E.P., Kirsanow A.W.: Ż.Org.Chim. 1972,
8, 9, 1825-1827.
128. Imperial Chemical Inds Ltd.: pat. Bryt. 1142 991 /1969/.
129. Hassner A., Lorber M.E., Heathrock C.: J.Org.Chem. 1967,
32, 540.
130. Hassner A., Heathrock C.: J.Org.Chem. 1965, 30, 1748-52.
131. Hassner A.: Angew. Chem. 1965, 77, 355.
132. Holm A., Wentrup C.: Acta Chem. Scand. 1966, 20, 2123.
133. Argabright P.A., Rider H.D., Sieck R.: J.Org.Chem. 1965,
30, 3317-21.
134. Pat.jap. 1651 /1973/; Ref.Żur.Chimii 1974, 3H85.
135. Von Giżycki U.: Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 1971, 10, 402, 403
136. Speziale A.J., Smith L.R.: J.Org.Chem. 1963, 28, 1805.
137. Goerdeler J., Schenk H.: Chember. 1966, 98, 2954.
138. Samaraj L.I., Derkacz T.I.: Ż.Obszcz.Chim. 1966, 38, 1433.
139. Samaraj L.J. i współpracownicy: Ż.Org.Chim. 1970, 6, 1,
85-88.
140. E.I. do Pont de Nemours and Co.: pat USA 3410866 /1968.
141. E.I. du Pont de Nemours and Co.: pat.USA 3468924 /1969/.
142. Pat.jap. 19884 /1970/; Ref.Żur.Chim. 1971, 15H119.
143. Uniwersal Oil Products Co.: pat.USA 3493596 /1970/.
144. Saegusa Takeo, Kabayashi Shiro, Ito Yoshihiko: Bull. Chem.
Soc.Jap. 1970, 43, 1, 275-276.
145. Johnson H.W., Daugheter P.H.: J.Org.Chem. 1964, 29, 246-247.
146. Johnson H.W., Krutzsch H.: J.Org.Chem. 1967, 32, 1939.
147. Lesiak T., Kupis B.: Chemik 1973, 26, 5, 174-178.
148. Feuer H., Rubinstein H., Nielsen A.T.: J.Org.Chem. 1958, 23,
1107.

149. Mastalerz P.: Mechanizmy reakcji w chemii organicznej, WNT, Warszawa 1970, 190-192.
150. Lesiak T., Głowiński P., Iwaszkiewicz J.: Roczn.Chem. 1972, 46, 717.
151. Ulrich H., Richter R.: J.Org.Chem. 1973, 38, 14, 2557-58.
152. General Mills Inc.: pat.szwedzki 339467 /1971/; ref. Żur. Chimi 1972, 15C465.
153. Washburne S.S., Fererson W.R.: J.AmerOil Chem. Soc. 1972, 49, nr 12, 694-5.
154. Washburne S.S., Peterson W.R.: Synth.Commun. 1972, 2, 4, 227-230.
155. Mac Millan J.H., Washburne S.S.: J.Org.Chem. 1973, 38, 17, 2982-2984.
156. General Mills Chemicals Inc.: pat.USA 2707495 /1972/.
157. General Mills Chemicals Inc.: pat.USA 3707496 /1972/.
158. General Mills Chemicals Inc.: pat.USA 3725450 /1973/.
159. Allied Chemical Corp.: pat.USA 3456024 /1969/.
160. Tserng K., Bauer L.: J.Org.Chem. 1973, 38, 20, 3498-3502.
161. Daniher F.A.: J.Org.Chem. 1969, 34, 2908.
162. Allied Chemical Corp.: pat.USA 3483242 /1969/.
163. Johnson H.W., Kreysler H.A., Neddles H.L.: J.Org.Chem. 1960, 25, 279-281.
164. Krespan C.G.: J.Org.Chem. 1969, 34, 1278-81.
165. Tomalia D.A., Sheetz D.P., Ham G.E.: J.Org.Chem. 1970, 35, 47-52.
166. Kampe K.D.: Tatrahedron Lett. 1969, 177.
167. Abbate F.W., Farrisey W.J., Sayigh A.A.R.: J.Appl.Polym. Sci. 1972, 16, 5, 1213-1234.
168. Antipowa W.H., Pietrow G.N., Rappoport L.J.: Ż.Org.Chim. 1973, 9, 1, 211.
169. Hegarty A.F., Frost L.N.: J.Chem.Soc.Perkin Trans. II 1973, 12, 1719.

170. Ashcroft S.J., Thorne M.P.: CanJ.Chem. 1972, 50, 21, 3478-87; Ref.Żur.Chimii 1973, 9 897
171. Bułygin B.M., Bułygin E.A.: Plastik. massy 1973, 8, 49-52.
172. Matuszak M.L., Frisch K.C.: J.Polym.Sci: Polym.Chem.Ed. 1973, 11, 3, 637-648.
173. Pat.jap. 18016 /1971/; Ref.Żur.Chimii 1972, 2H101.
174. Pat.jap. 11644 /1971/; Ref.Żur.Chimii 1972, 2H121.
175. American Cyanamid Company: pat.RFN 1944719 /1970/.
176. Mironow W.F., Koziukow W.P., Szełudiakow W.D., Chatuncew G.R. pat.ZSRR 239945 /1969/.
177. Dracz B.S., Kirsanow A.W.: Ż.Org.Chim. 1969, 5, 2117.
178. Dracz B.S., Swiridow E.P.: Ż.Org.Chim. 1973, 9, 5, 1074-75.
179. Balon J.G., Paraniuk W.E.: Ż.Org.Chim. 1973, 9, 11, 2424 - 25.
180. Allied Chemical Corp.: pat.USA 3465025 /1969/.
181. American Cyanamid Company: pat.USA 3734941 /1973/.
182. Bruk. E.H., Carlos D.D.: J.Heterocycl.Chem. 6, 1970, 7, 1, /177-179/ 177-179.
183. Sinclair Research Inc.: pat.USA 3423448 /1969/.
184. Sinclair Research Inc.: pat.USA 3423447 /1969/.
185. Sinclair Research Inc.: pat.USA 3423449 /1969/.
186. Sinclair Research Inc.: pat.USA 3423450 /1969/.
187. Sinclair Research Inc.: pat.USA 3307900 /1970/.
188. Atlantic Richfield Co.: pat.USA 3570003 /1972/.
189. Mukaiyama T., Tokizawa M., Nohira H., Takei H.: J.Org.Chem. 1961, 26, 4381-84.
190. The Dow Chemical Co: pat.RFN 1952811 /1971/; pat.USA 347022B /1969/; pat.franc. 2050902 /1971/; pat.holend. 135297 /1972/.
191. Gottardi V.: Monatsh.Chem. 1971, 102, 264.
192. Eysel H., Nachbauer E.: Z.Anorg.Allg.Chem. 1971, 381, 71-75.

193. Nachbauer E.: pat.RFN 1266288 /1970/.
194. Olin Corporation: pat.USA 3632620 /1972/.
195. Hall J.H., Kellogg R.: J.Org.Chem. 1966, 31, 1079-82.
196. Sayigh A.A.R., Tilley J.N., Ulrich H.: J.Org.Chem. 1964, 29, 3344-47.
197. Mukaiyama T., Nohira H.: J.Org.Chem. 1961, 26, 782-784.
198. Daniher F.A.: J.Org.Chem. 1969, 34, 2908-11.
199. Thepft Chemical Co.: pat.USA 3644461 /1972/.
200. Samaraj L.I., Derkacz T.I.: Ż.Obszcz.Chim. 1965, 35, 755.
201. Imperial Chemical Inds.: pat.bryt. 1141638 /1969/.
202. Parker V.D., Burgert B.E.: Tetrahedron Lett. 1968, 3341.
203. Czauzow W.A., Baukow J.I.: Ż.Obszcz.Chim. 1972, 42, 8, 1868-96.
204. Hagemann H., Ley K.: Angew.Chem. 1972, 84, 21, 1062-1063.
205. Gottardi W., Henn D.: Monatsh.Chem. 1969, 100, 6, 1860-67.
206. Gottardi W., Henn D.: Monatsh.Chem. 1970, 101, 1, 11-18.
207. Farbwerke Hoechst A.-G.: pat.RFN 1289526 /1969/.
208. Stauffer Chemical Co.: pat.USA 3440268 /1969/.
209. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat.bryt 1174871 /1969/.
210. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat.RFN 1294369 /1969/.
211. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat.franc. 2006011 /1969/.
212. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat.franc. 1570995 /1969/.
213. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat. franc. 2010305 /1970/.
214. Fuks R., Hartemink M.: Tetrahedron 1974, 29, 2, 297-299.
215. Allied Chemical Corp.: pat.USA 3705917 /1972/.
216. Derkacz T.I.: Sintez i fizyko-chimija poliuretanow. "Naukowa dumka" Kiew 1967, 19.
217. Olin Corporation: pat.USA 3366662 /1968/.
218. E.I. du Pont de Nemours Co.: pat.franc. 1377888 /1964/.
219. Olin Corporation: pat:USA 3497542 /1970/.

220. Holschmidt H., Bayer O., Degener E.: pat.RFN 1157601 /1963/
221. F.W.Berk Co. Ltd.: pat.bryt. 971168 /1964/.
222. Larson C. et al: Acta Chem.Scand. 1969, 23, 322.
223. Dyer E., Nycz T.: J.Heterocycl.Chem. 1972, 9, nr 6 1267-1273.
224. Farbenfabriken Bayer A.G.: pat.RFN 1222042 /1966/.
225. Bunge W.: Angew.Chem. 1960, 72, 1002.
226. Allied Chemical Corp.: pat.USA 3465025 /1969/.
227. United States Atomic Energy Commission: pat.USA 3666784 /1972/.
228. Pat.jap. 9568 /1972/; Ref.Żur.Chim. 1973. 6H203.
229. Pat.jap. 1653 /1973/; Ref.Żur.Chim. 1974, 2H87.
230. Pat.jap. 1652 /1973/; Ref.Żur.Chim. 1974, 3H86.
231. Pat.jap. 48-20534 /1973/; Ref.Żur.Chim. 1974, 12H100.
232. Mironow W.F., Koziukow W.P., Buiatow W.P.: Ż.Obszcz.Chim. 1973, 43, 9, 2089-90.
233. Kuchar W.P., Szewczenko M.W., Kirsanowa N.A.: Ż.Org.Chim. 1973, 9, 9, 1815-1818.
234. Hagemann H.: AngewChem. 1973, 85, 23, 1058-1059.
235. Wirpsza Z. Rocz.Chem. 1972, 46, 15-19.
236. Hassner A., Hoblitt R., Heathrock C., Kropp J.: J.Amer. Chem.Soc. 1970, 92, 5, 1326-1332.

METHODS OF ISOCYANATES SYNTHESIS

Summary

This review includes the description of known methods for preparation of isocyanates. Many examples of isocyanates synthesis as: phosgenation of amines; catalytic carbonylation of nitro compounds, reactions of organic compounds with cyanic acid or cyanates, rearrangements, thermal decomposition suitable compounds and other methods for preparation of aliphatic or aromatic isocyanates have been described. The cited references covered patents and reviews which have been published till August 1974.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ИЗОЦИАНАТОВ

Резюме

В сокращенном виде представлены все описанные в доступной авторам химической литературе методы получения изоцианатов. Представлены примеры синтеза разных изоцианатов различными путями. Приведены примеры и описаны методы: фосгеновый, каталитического восстановления нитросоединений окисью углерода, методы с циановой кислотой или цианатами, перегруппировки, термического разложения соответствующих соединений и много других методов синтеза.

Работа предназначена, в первую очередь, для польского читателя.

Jan Skraga

Andrzej Czajkowski

Halina Gierach

WPLYW SUBSTANCJI ORGANICZNYCH NA SKURCZ
I DWOJŁOMNOŚĆ WŁOKIEN Z POLITEREFTALANU
ETYLENOWEGO

Przebadano wpływ chlorku metylenu, chloroformu, czterochlorku węgla, trójchloroetyleny, acetonu i cykloheksanolu na skurcz z zmiany dwójłomności zorientowanego włókna TORLEN typu "błysk" 140/24. Stwierdzono, że skurcz i obniżenie dwójłomności włókna występuje w ciągu 10-ciu minut działania chlorku metylenu, natomiast po upływie 15-tu minut pod wpływem chloroformu. Pozostałe substancje powodują coraz mniejsze zmiany dwójłomności i skurczu w kolejności: aceton, trójchloroetylen, czterochlorek węgla i cykloheksanol.

Dwójłomność zorientowanego włókna jest funkcją skurczu w przypadku włókna poddanego działaniu chlorku metylenu lub chloroformu. Mierzone wielkości powiązано równaniem:

$$\Delta n = \Delta n_0 (1 - k \cdot S)$$

gdzie:

Δn - dwójłomność włókna

Δn_0 - dwójłomność początkowa włókna

S - skurcz włókna w %

k - stała, dla chlorku metylenu 1,548,
dla chloroformu 1,58

Stwierdzono dobrą zgodność danych doświadczalnych z wynikami obliczeń dla chlorku metylenu i dość dobrą dla chloroformu.

1. Wstęp

Pęcznienie związków wielkocząsteczkowych jest zwykle związane ze wzrostem rozmiarów polimeru. Polimery nie zorientowane /izotropowe/ zwiększają swoje rozmiary równomiernie we wszystkich kierunkach, aż do momentu rozpuszczania [1]. Poliestry wielkocząsteczkowe a szczególnie politereftalan etylowy /PTE/, są nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników. Jednakże PTE pod wpływem działania wielu substancji ulega pęcznieniu. Stopień pęcznienia w acetonie i metanolu jest zależny od struktury PTE, a więc także od jego uprzedniej obróbki cieplnej [2,3,4]. Np. PTE bezpostaciowy osiąga w metanolu stopień równowagowego pęcznienia 4,4 %, a krystaliczny 2,3 % /stopień krystaliczności próbki oznaczony rentgenograficznie 38 %/. W acetonie stopień pęcznienia PTE wynosi odpowiednio 11,3 % i 8,1 % [3].

Pęcznienie bezpostaciowego PTE w acetonie jest związane z krystalizacją polimeru. Przy tym krystalizacja zachodzi przed osiągnięciem równowagowego stopnia pęcznienia, nawet w przypadku użycia do badań próbek polimeru o dość silnie rozwiniętej powierzchni [2]. W czasie spęczniania osiąga się stopień krystaliczności około 23 % /oznaczony rentgenograficznie/, czyli taki sam jak podczas długotrwałej krystalizacji PTE w temperaturze 373 K /100°C/. Krystalizacja PTE pod wpływem substancji

spęczniających uwarunkowana jest początkowym spęcznianiem obszarów bezpostaciowych, a następnie ich krystalizacją. Na podstawie badań własności mechanicznych PTE spęcznianego w acetonie stwierdzono obniżenie temperatury zeszklenia o 60 K [4,5].

Proces krystalizacji PTE podczas spęczniania należy tłumaczyć obniżeniem temperatury zeszklenia do temperatury umożliwiającej przegrupowania poszczególnych segmentów makrocząsteczek. W miarę wzrostu stopnia uporządkowania makrocząsteczek zmniejsza się ruchliwość segmentów, aż do całkowitego zahamowania. W przypadku spęczniania obszarów krystalicznych nie obserwuje się istotnych przegrupowań segmentów, mogą natomiast ulec przegrupowaniu poszczególne struktury nadcząsteczkowe.

Pęcznienie bezpostaciowego PTE w metanolu nie powoduje krystalizacji aż do temperatury 303 K / 30°C, powyżej zaś może zachodzić krystalizacja [3]. Przyrost gęstości polimeru niekrystalicznego jest proporcjonalny do stopnia pęcznienia, przy czym gęstość powinna być mierzona po usunięciu środka spęczniającego [2,6]. Stopień krystaliczności PTE uzyskany w wyniku obróbki cieplnej nie ulega zmianie podczas spęczniania. Pęcznienie krystalicznych próbek PTE może wpływać m.in. na zmianę naprężeń fragmentów łańcuchów makrocząsteczek znajdujących się w obszarach bezpostaciowych. Substancje spęczniające wpływają na zmniejszenie energii wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych i powodują zmniejszenie, a nawet zanik, naprężeń wewnętrznych [4,7,8,9]. Zmniejszenie naprężeń wewnętrznych w polimerach anizotropowych przejawia się makroskopowo jako wykurczanie [10,12]. Anizotropowość uzyskują polimery podczas procesów deformacji, które towarzyszą operacjom jednostkowym zwią-

zanym z otrzymaniem np. włókien syntetycznych [11].

Większość opublikowanych wyników badań skurczu włókien poświęcona jest badaniom skurczu termicznego, ze względu na stosowanie obróbki termicznej jako procesu zapewniającego wyrobom włókienniczym trwałość kształtu. Taka obróbka termiczna włókien nazywana jest stabilizacją termiczną. Mechanizm zjawisk zachodzących podczas stabilizacji termicznej włókien został opisany przez Kozłowskiego [10].

Zagadnieniem istotnym z punktu widzenia użytkownika wyrobów włókienniczych jest skuteczność zastosowanej stabilizacji termicznej. Miarą skuteczności stabilizacji termicznej jest pomiar skurczu włókna [13]. Poznanie zjawisk towarzyszących skurczowi włókien syntetycznych jest zagadnieniem ważnym także ze względu na podjęcie w skali technicznej produkcji włókien wysokokurczliwych [14].

Celem pracy było przebadanie zmian orientacji anizotropowego włókna poliestrowego podczas skurczu wywołanego oddziaływaniem substancji spęczniających.

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań było włókno z politereftalanu etylenowego /PTE/, typu "błysk" o handlowej nazwie TORLEN 140/24, wyprodukowane przez Zakłady Chemitex-Elana w Toruniu.

Podstawowe dane włókna:

naprężenie zrywające - 6,1G/dtex

wydłużenie zrywające - 14,6 %

grubość nitki - 127 dtex

ilość włókienek elementarnych - 24

skurcz we wrzącej wodzie - 5 - 8 %.

Włókno nawinięte na szpuli kopsowej przechowywano w woreczku z polietylenu w temperaturze pokojowej. Włókno to poddano działaniu następujących cieczy organicznych: czterochlorek węgla, chloroform, chlorek metylenu, trójchloroetylen, aceton i cykloheksanol. Przeprowadzono pomiary dwójłomności i skurczu badanych włókien zanurzonych bezpośrednio do wyżej wymienionych cieczy. Pomiary wykonywano w funkcji czasu działania cieczy organicznych na badane włókno.

2.1. Pomiary skurczu włókna

Do pomiaru skurczu badanych włókien zastosowano metodę dynamiczną liniową [10,13]. Na nitce składającej się z 24 elementarnych włókienek o długości 80 cm zawieszano odważnik o masie 1 g, który powodował tylko wyprostowanie się nitki, nie wpływając na jej orientację [10,14,16]. Po zmierzeniu długości początkowej, włókno umieszczano w pionowych szklanych rurach napełnionych cieczą oddziałującą na włókno. Pomiary długości próbek przeprowadzano co 10 minut w ciągu dwu godzin, a później co 20 minut. Pomiary skurczu i dwójłomności powtarzano aż do uzyskania zgodności z trzech kolejnych serii pomiarów dla każdej z badanych cieczy. Na wykresach podano wartości średnie.

2.2. Pomiary dwójłomności

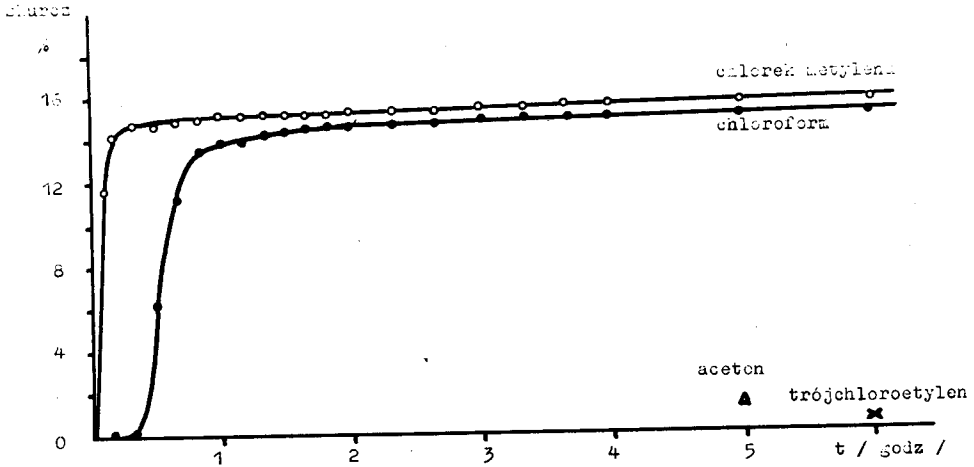
Pomiaru dwójłomności włókna poliestrowego dokonano przy użyciu mikroskopu interferencyjno - polaryzacyjnego typu MP13 produkcji PZO. Zastosowano metodę interferencyjną, mierząc dwój-

łomność włókna w polu prążkowym [17-20]. Ustalono średnią dwójłomność i średnią grubość włókienek elementarnych tworzących badaną nitkę. Do pomiarów dwójłomności stosowano tylko takie włókienka elementarne, które posiadały początkową grubość i dwójłomność równą uprzednio ustalonej średniej. Do pomiarów zastosowano okular 12,5x i obiektyw 40x, bez pryzmatu powodującego duże rozdwojenie obrazu.

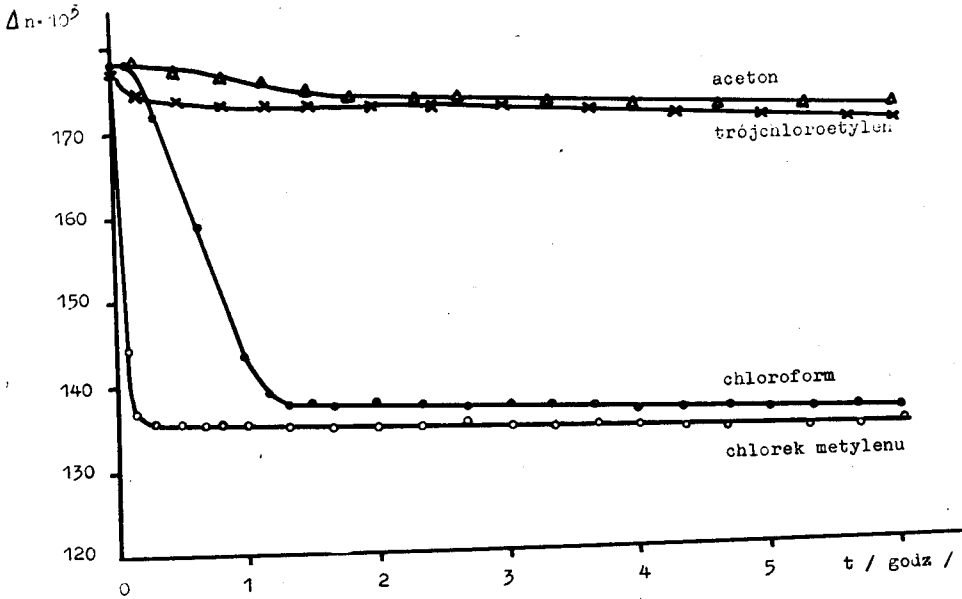
Wyselekcjonowane włókienka, w ilości 3 do 5 o długości około 2 cm, układano równolegle na szkiełku podstawkowym i po przykryciu szkiełkiem przykrywkowym zalewano kilkoma kroplami stosowanej cieczy. Celem uniknięcia szybkiego odparowania lotnych substancji organicznych, krawędzie szkiełka przykrywkowego uszczelniano smarem silikonowym firmy Bayer, typu "Hohwiskos". Przygotowany w ten sposób preparat służył do pomiarów dwójłomności włókna. Częstotliwość pomiarów zastosowano identyczną jak podczas pomiarów skurczu. Wyniki pomiarów umieszczono na wykresach nr 1 - 3.

3. Omówienie wyników pomiarów

Porównując przebieg zmian dwójłomności i skurczu włókna zorientowanego typu "błysk" 140/24 w zależności od czasu działania na włókno zastosowanych cieczy organicznych można zauważyć pewne analogie /rys. 1 i 2/. Kształt krzywych przedstawiających przebieg skurczu włókna /rys.1/ jest zbliżony do kształtu krzywych przedstawiających zmiany dwójłomności /rys.2/. Największy skurcz włókna jak i obniżenie dwójłomności zaobserwowano w przypadku działania na włókno chlorku metylenu i chloroformu.



Rys.1. Zależność skurczu włókna poliestrowego od czasu działania cieczy organicznych



Rys.2. Zależność dwójłomności włókna poliestrowego od czasu działania cieczy organicznych

Chlorek metylenu w ciągu pierwszych 10-ciu minut powoduje skurcz włókna o 12 % i obniżenie dwójłomności od $178 \cdot 10^{-3}$ do $137 \cdot 10^{-3}$. Po 20-tu minutach działania chlorku metylenu na włókno, skurcz oraz dwójłomność włókna ulegają już nieznacznym zmianom i po sześciu godzinach osiągają wartości odpowiednio 15,6 % i $134 \cdot 10^{-3}$.

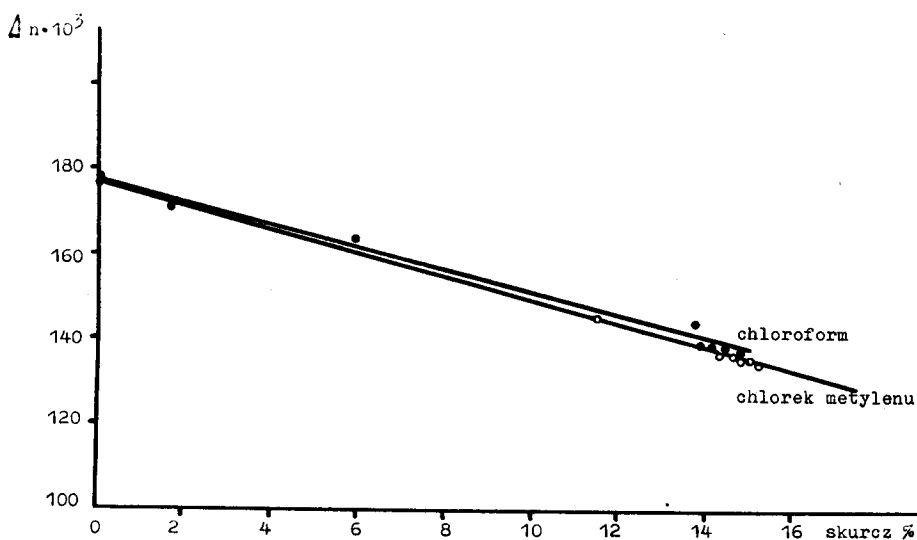
W przypadku działania chloroformu w ciągu pierwszych 10-ciu minut dwójłomność oraz skurcz włókna prawie nie ulegają zmianom i dopiero po 15-tu minutach obserwuje się wzrost skurczu oraz obniżanie dwójłomności włókna. Szybkość zmian mierzonych parametrów włókna jest jednak znacznie mniejsza pod wpływem chloroformu niż pod wpływem chlorku metylenu. Skurcz włókna o 13,6 % zaobserwowano pomiędzy 20-tą a 60-tą minutą działania chloroformu. Dwójłomność włókna ulega zmianom od $178 \cdot 10^{-3}$ do $139 \cdot 10^{-3}$ pomiędzy 10-tą a 70-tą minutą działania chloroformu. Szybkość wykurczania się włókna pod wpływem chloroformu jest nieco większa niż szybkość występowania zmian dwójłomności. Jednakże zarówno skurcz jak i dwójłomność włókna po upływie 80-ciu minut działania chloroformu ulegają już nieznacznym zmianom. Po 6-ciu godzinach skurcz i dwójłomność włókna zanurzonego w chloroformie wynoszą odpowiednio 15 % i $135,5 \cdot 10^{-3}$.

Końcowe wartości skurczu i dwójłomności włókna są zbliżone, jeżeli włókno jest zanurzone w chlorku metylenu albo w chloroformie.

Trójchloroetylen i aceton powodują niewielki skurcz włókna, którego końcowa wartość wynosi odpowiednio 1,2 % i 0,5%. Zmiany dwójłomności włókna w tych cieczach są również niewielkie i wynoszą odpowiednio $7 \cdot 10^{-3}$ i $8 \cdot 10^{-3}$ /rys.1 i 2/.

Czterochlorek węgla i cykloheksanol w minimalnym stopniu wpływają na skurcz i zmiany dwójłomności włókna, z tego też powodu nie umieszczono na wykresach wyników pomiarów. Skurcz włókien jest mniejszy niż 0,2 %, a obniżenie dwójłomności wynosi dla czterochloru węgla $2 \cdot 10^{-3}$ oraz dla cykloheksanolu $0,5 \cdot 10^{-3}$.

Rysunek 3 przedstawia wartość dwójłomności w zależności od skurczu włókna zanurzonego w chlorku metylenu oraz w chlo-



rys.3. Zależność dwójłomności włókna poliestrowego od skurczu spowodowanego zanurzeniem włókna w chlorku metylenu lub chloroformie

roformie. Stwierdzono, że dwójłomność włókna politereftalanu e-tylenowego jest funkcją skurczu w przypadku włókna poddanego działaniu chlorku metylenu lub chloroformu. Mierzone wielkości można powiązać równaniem:

$$\Delta n = \Delta n_0 / (1 - k \cdot S)$$

gdzie:

Δn - dwójłomność włókna badanego

Δn_0 - dwójłomność początkowa włókna

s - skurcz włókna w procentach

k - stała dla chlorku metylenu - 1,548

dla chloroformu - 1,58

Stwierdzono dobrą zgodność wyników doświadczalnych z obliczeniami według powyższego wzoru dla chlorku metylenu i dość dobrą dla chloroformu.

Podobieństwo kształtu krzywych przedstawiających skurcz włókna poliestrowego oraz dwójłomność w funkcji czasu działania chlorku metylenu a nawet chloroformu pozwala przypuszczać, że obydwie efekty zachodzą pod wpływem tych samych czynników.

Szybkie następowanie procesów relaksacyjnych we włóknie pod wpływem chlorku metylenu umożliwia stosunkowo proste określenie skurczu włókna albo też zmian dwójłomności dla oceny skuteczności stabilizacji termicznej. Do otrzymywania gotowych wyrobów włókienniczych stosuje się najczęściej kompozycje kilku różnych gatunków włókien. Włókno poliestrowe w takim wyrobie zwykle decyduje o jego własnościach mechanicznych. Skurcz wyrobu włókienniczego jest wypadkową skurczów elementarnych włókienek. Zastosowana metoda badania zmian dwójłomności w funkcji skurczu stwarza możliwość oceny skuteczności stabilizacji termicznej włókien poliestrowych stanowiących składnik wyrobu włókienniczego.

Literatura

1. Praca zbiorowa: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej związków wielkocząsteczkowych, wyd UMK Toruń, 1972.
2. Zachmann H.G.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 189, 67, /1963/.
3. Zachmann H.G., Schermann W.: kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 916, /1970/.
4. Eichdorf U., Zachmann H.G.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250, 989 /1972/.
5. Schermann W., Zachmann H.G.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 241, 221 /1970/.
6. Rosner T., Wójcikiewicz H.: Włókna syntetyczne" WNT W-wa, 1969.
7. Markowski G., Stuart H.A., Jeschke D.: Materialprüfung 6, 236 /1964/.
8. Stuard H.A., Markowski G., Jeschke D.: Kunststoffe 54, 618 /1964/.
9. Bonart R., Schultze-Gebhart F.: Angew. makromol. Chem. 22, 41 /1972/.
10. Kozłowski W.: Przegląd włókienniczy 23, 3, 130 /1969/.
11. Ziabicki A.: Fizyka procesów formowania włókna WNT W-wa 1970.
12. Geller W.S., Pietuchow B.W., Wysockaja Z.P.: Chim. wołok. 1, 47 /1968/.
13. Włodarski G., Krozowski R., Kozłowski W., Balcerzyk E.: Przegląd włókienniczy 23, 7-8, 345 /1969/.
14. Berg H.: Chemiefasern /Textil - Ind. 22/ 74, 3, 215, /1972/.
15. R.J. Samuels: J. Polym. Sci A2, 5, 781 /1972/.
16. Lunenschloss J., Iyer C., Maidel H.: Chemiefasern, 9, 794, /1972/, 10 922 /1972/, 11, 1010 /1972/, 12, 1095 /1972/.

17. Pluta M.: Mikroskopia fazowo-kontrastowa i interferencyjna, PWN W-wa 1966.
18. Pluta M.: Przegląd włókienniczy: 25, 3, 137 /1971/.
19. Włochowicz A., Terepał T.: Przegląd włókienniczy, 26, 7, 355 /1972/.
20. Hannes H.: Kolloid-Z. u. Z.P. 250, 765 /1972/.

EFFECT OF ORGANIC SUBSTANCES ON SHRINKING AND CHANGE
OF BIREFRINGENCE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE DRAWNS

Summary

Dependance between shrinking and change of birefringence of polyethylene therephthalate drawns after swell operation in methylene chloride and chloroform have been studied. The quantitative dependence between shrinking and change of birefringence was discovered.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА УСАДКУ И
ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ
ВОЛОКОН**

Резюме

Исследована зависимость между усадкой и двулучепреломлением набухшего в хлороформе и метиленхлориде волокна из полиэтилентерефталата. Доказано существование количественной зависимости между усадкой и двулучепреломлением исследованного волокна.

Jan Skraga

Kazimierz Piszczek

Stanisław Zajchowski

6167-3: 616 04

WPLYW CHARAKTERU ZIAREN SUSPENSyjNEGO POLICHLORKU
WINYLU NA PROCES PĘCZNIEŃIA WE FTALANIE DWUOKTYLU

Do badań użyto dwóch partii produkcyjnych suspensyjnego polichloroku winylu "Tarwinyl" różniących się zasadniczym typem uziarnienia. Przeprowadzono frakcjonowanie tych partii metodą wywiewania ze złoza fluidalnego na cztery frakcje ziarnowe. Oznaczono średnice, gęstości i powierzchnie ziaren otrzymanych frakcji, przeprowadzono obserwacje pod mikroskopem optycznym i elektronowym. Przebadano proces pęcznienia ziaren we ftalanie dwuoktylu i stwierdzono odmienny jego przebieg dla ziaren o różnej budowie morfologicznej. Szczególnie odporne na działanie plastyfikatora są duże, jednorodne ziarna o gładkiej powierzchni. Można też stwierdzić, że dopiero pod działaniem plastyfikatora ujawnia się głębsza niejednorodność struktury ziaren, często niemożliwa do zaobserwowania innymi metodami.

1. Wstęp.

Suspensyjny polichlorek winylu /PCW-S/ otrzymywany jest na skalę przemysłową w postaci proszku o ziarnach, których wielkość waha się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset mikronów. Ziarna PCWS tworzą się na skutek agregacji globul powstających w procesie polimeryzacji. Stopień i sposób agregacji globul zależą od warunków prowadzenia polimeryzacji, a szczególnie od sposobu mieszania reagujących składników i rodzaju koloidu ochronnego [1,2].

Utworzone ziarna PCW-S mogą posiadać jedną z niżej podanych struktur:

- porowatą, o bardzo rozwiniętej powierzchni /ziarna typu "śnieżnej kuli"/;
- jednolitą, o gładkiej powierzchni, pozbawioną porów / ziarna typu "szklistej perełki"/;
- pośrednią, o porach zamkniętych lub bardzo małych / ziarna przejściowe/ [3,4].

Według Borta, rolę porów w ziarnach PCW-S spełniają przestrzenie międzyglobularne powstałe w procesie polimeryzacji [1]. Od ilości i rodzaju porów zależy struktura morfologiczna ziaren PCW-S oraz ich własności [5 - 9]. Do badań struktury ziaren stosuje się najczęściej różne metody pośrednie, jak określanie ciężaru nasypowego, powierzchni właściwej, gęstości, absorpcji plastyfikatorów, mikroskopię optyczną, elektronową itp. Budowa ziaren PCW-S ma szczególnie duży wpływ na chłonność plastyfikatorów i decyduje o zastosowaniu odpowiedniej metody i warunków przetwórstwa [10,11].

W temperaturze pokojowej, po zmieszaniu ziaren porowatych typu "śnieżnej kuli" może nastąpić jedynie kapilarne wnikiwanie plastyfikatora do przestrzeni międzyglobularnych. Ogrzewanie sprzyja dyfuzji plastyfikatora do wnętrza globul. Duże otwarte pory ułatwiają proces dyfuzji plastyfikatora. Powierzchnia zetknięcia plastyfikatora z polimerem jest więc zależna w zasadzie od porowatości ziaren. Natomiast w ziarnach typu "szklistej perełki" powierzchnia zetknięcia plastyfikatora z polimerem jest proporcjonalna jedynie do wielkości ziaren. Wnikanie plastyfikatora w głąb tych ziaren jest utrudnione z powodu braku porów otwartych, dostępnych dla plastyfikatora. Tak więc dla polimerów o zbliżonym stopniu polimeryzacji chłonność plastyfikatorów i szybkość ich wnikania do ziaren typu porowatego jest większa niż w przypadku ziaren typu szklistego [12]. Z powyższego wynika, że dla pełnej charakterystyki struktury ziaren PCW-S niezbędne jest między innymi przebadanie procesu pęcznienia w plastyfikatorze.

Celem pracy było zbadanie wpływu charakteru struktury ziaren PCW-S na proces pęcznienia we ftalanie dwuoktylu:

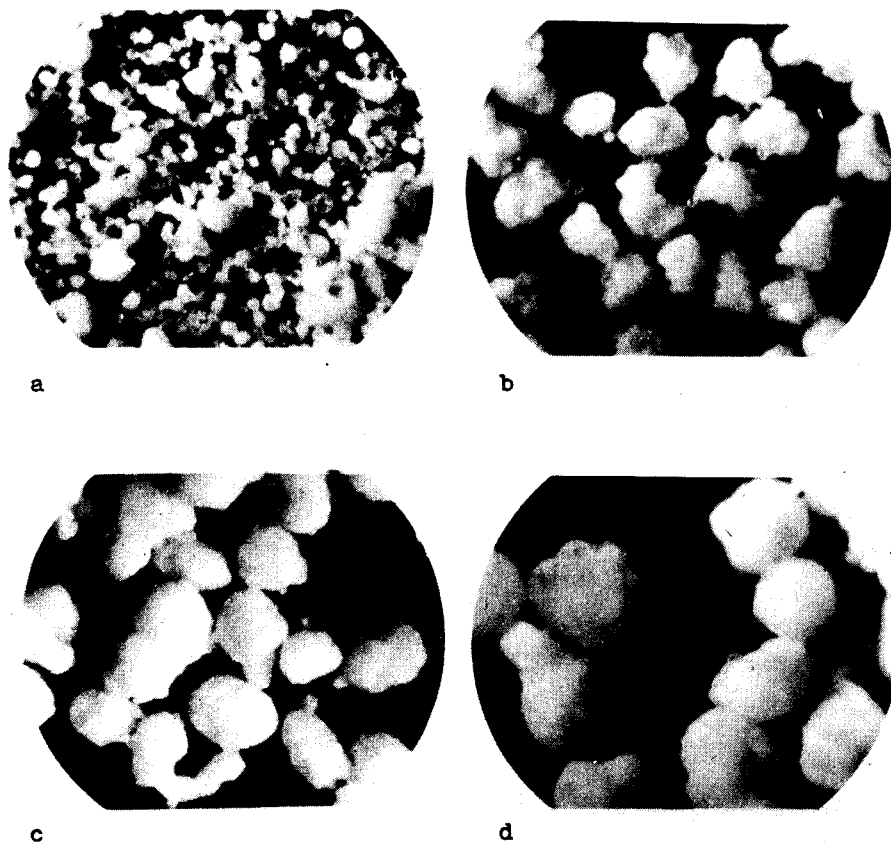
2. Metodyka badań

Do badań użyto dwóch partii suspensyjnego polichlorku winylu produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie. W obu partiach występowały ziarna o odmiennej strukturze. W partii I występowały przeważnie ziarna porowate, a w partii II głównie ziarna szkliste. W celu wyodrębnienia ziaren o zbliżonej budowie poddano obie partie frakcjonowaniu ziarnowemu stosując metodę wywiewania ze złoża fluidalnego. Uzyskano po cztery frakcje ziar-

nowe z każdej rozwiewanej partii PCW-S. Ziarna wszystkich otrzymanych frakcji poddano następującym badaniom: wielkości rozmiarów ziaren metodą mikroskopową, gęstości metodą piknometryczną oraz rozwinięcia powierzchni metodą izotermy sorpcji par argonu. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy. Obserwację mikroskopową otrzymanych frakcji ziarnowych przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego MIN - 8 w świetle odbitym. W celu dokładniejszej analizy struktury wewnętrznej ziaren wykonano obserwacje elektronomikroskopowe ultraścinków ziaren za pomocą mikroskopu elektronowego BS - 613. Jako nośnika do wykonania ultraścinków użyto alkoholu poliwinylowego. Przeprowadzono obserwacje procesu pęcznienia ziaren PCW-S we ftalanie dwuoktylu /DOF/ pod mikroskopem optycznym MIN - 8 w świetle przechodzącym. W tym celu badane ziarna nanoszono wraz z plastyfikatorem na szkiełka przedmiotowe, a następnie ogrzewano z szybkością 2 K/min. za pomocą stolika Boetiusa. Obserwacje przeprowadzono również w stałej temperaturze 388 K, aż do zaniku konturów ziaren. Poszczególne etapy procesu pęcznienia utrwalono w postaci zdjęć stosując aparat Exa 500, obiektyw 9,5 x i okular 10 x. Na podstawie otrzymanych zdjęć wykonano pomiary zmian wymiarów ziaren w czasie ogrzewania i przedstawiono je w postaci wykresów.

3. Zestawienie i omówienie wyników

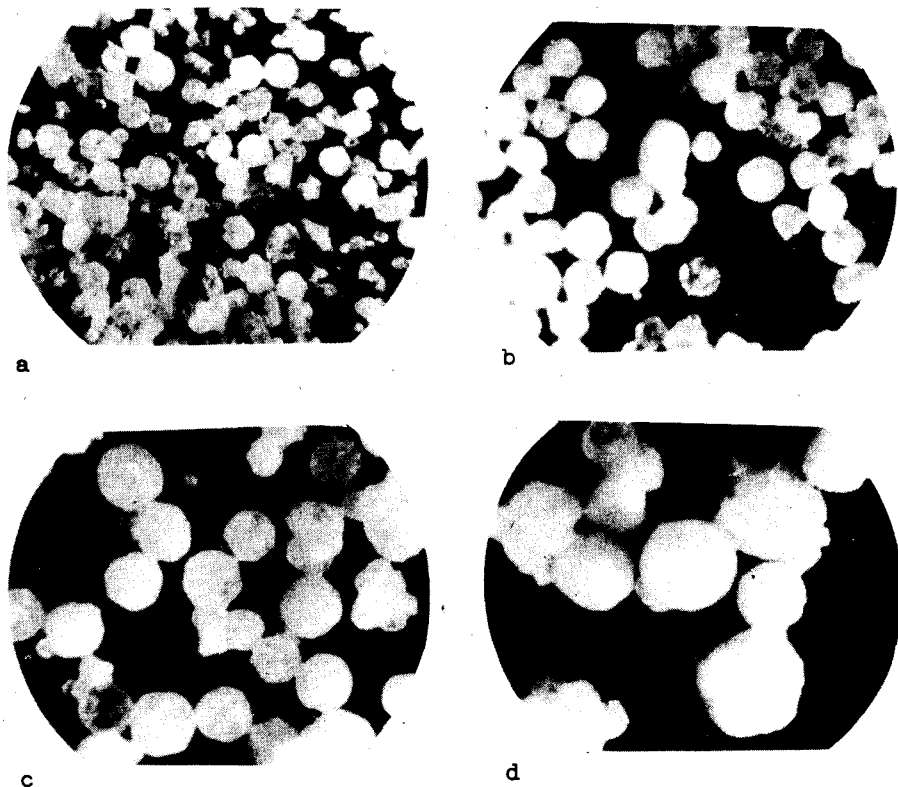
Obrazy mikroskopowe otrzymanych frakcji ziarnowych przedstawiono na rysunku 1 i 2. Podczas obserwacji mikroskopowej ziaren poszczególnych frakcji stwierdzono, że w partii I występowały głównie ziarna porowate, natomiast w partii II ziarna



Rys. 1. Obraz mikroskopowy ziaren frakcji I partii PCW-S, pow. 100 x, światło odbite;
a - 1 frakcja, b - 2 frakcja, c - 3 frakcja, d - 4 frakcja

szkliste. W skład kolejnych frakcji obu partii PSW-S wchodziły ziarna o wzrastających rozmiarach. Charakterystykę ziaren poszczególnych frakcji przedstawiono w tabelicy 1.

Z porównania danych przedstawionych w tabelicy wynika, że mimo zbliżonych rozmiarów ziaren odpowiadających sobie frakcji partii I i II, ziarna frakcji partii I charakteryzują się więk-



Rys. 2. Obraz mikroskopowy ziaren frakcji II partii PCW-S, pow. 100 x, światło odbite;
 a - 1 frakcja, b - 2 frakcja, c - 3 frakcja, d - 4 frakcja

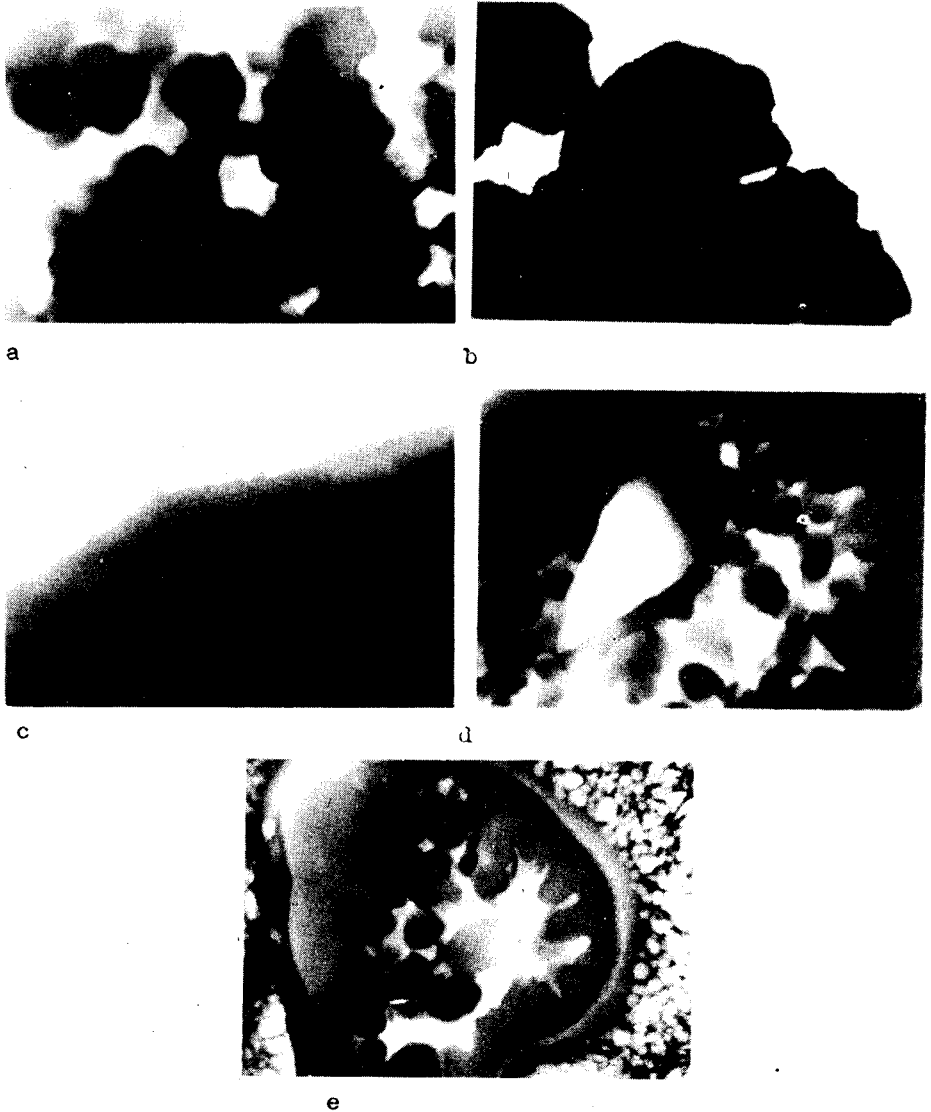
szą gęstością i większym rozwinięciem powierzchni. Różnice te są najwyraźniejsze dla ziaren frakcji czwartych. Świadczy to o różnym charakterze budowy wewnętrznej badanych ziaren. Prawdopodobnie w ziarnach partii II występować powinny pory zamknięte. Na rysunku 3 przedstawiono obrazy elektronomikroskopowe ścinków ziaren porowatych partii I i szklistych partii II. Ze względu na duże powiększenie /5000 - 10000 x/ na zamieszczonych zdjęciach można było przedstawić tylko charakterystyczne

Tablica 1

Charakterystyka ziaren poszczególnych frakcji

Numer partii	Numer frakcji	Wielkość ziaren μm	Gęstość g/cm^2	Powierzchnia m^2/g
I	1	do 70	1,3709	1,11
	2	60 - 90	1,4185	1,14
	3	80 - 135	1,4276	1,61
	4	110 - 200	1,4342	2,260
II	1	do 60	1,3707	0,14
	2	40 - 90	1,3402	0,19
	3	60 - 125	1,3590	0,24
	4	100 - 220	1,3934	0,23

fragmenty ścinków badanych ziaren. Na zdjęciach tych ciemne fragmenty przedstawiają budowę jednolitą, zaś jasne pory. Obserwacja ścinków ziaren porowatych z partii I wskazuje na obecność licznych, otwartych porów o różnej wielkości /rys.3a i 3 b/. Pory występują nie tylko na powierzchni ziaren, lecz również w całej ich objętości. Są to więc typowe "śnieżne kule". Na rysunku 3 c przedstawiono zdjęcie obrazu elektronomikroskopowego fragmentu brzegu dużego, szklanego ziarna z partii II. W ziarnie tym nie zaobserwowano występowania porów zarówno otwartych jak i zamkniętych. Jest to więc ziarno typu "szklanej perełki" o całkowicie jednolitej budowie. W czasie obserwacji ziaren typu szklanego pod mikroskopem elektronowym

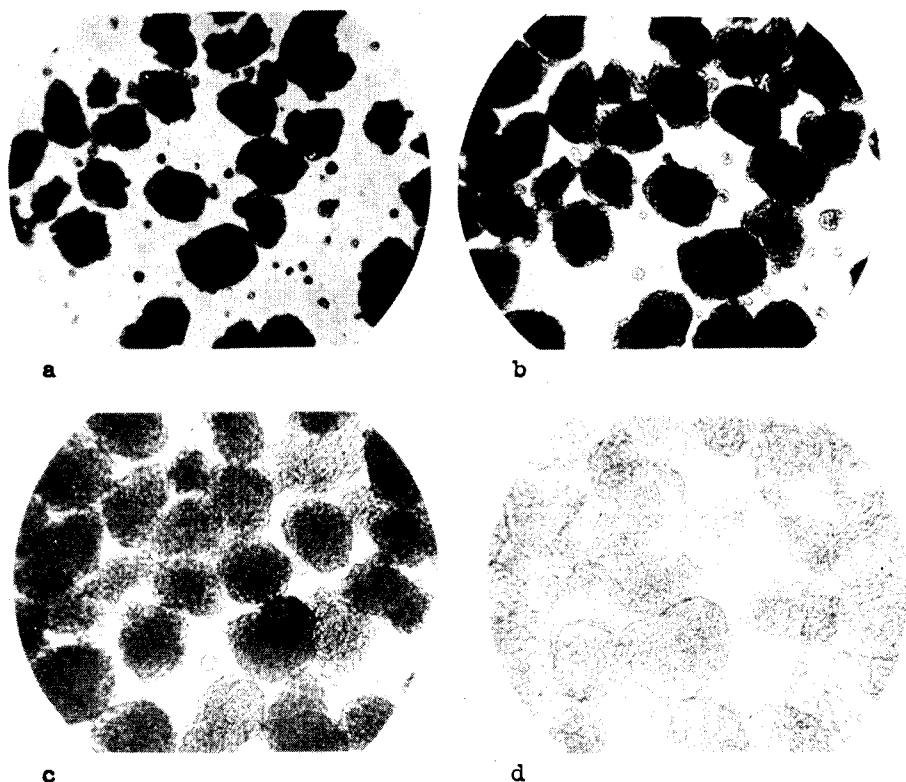


Rys. 3. Obraz elektronomikroskopowy fragmentów ultraścinków ziaren ICW-S;

- a,b - ziarno typu "śnieżnej kuli" pow. 3000 x,
- c - brzeg ziarna typu "szklistej perełki"-pow 5000 x,
- d - ziarno o zamkniętych porach - pow. 10000 x,
- e - ziarno o zamkniętych porach - pow. 5000 x.

stwierdzono występowanie również innych typów ziaren szklis-
tych. Obraz elektronomikroskopowy takiego ziarna przedstawiono
na rysunku 3d. Posiada ono wewnątrz pory, jednak są one na zew-
nątrz zamknięte. Stwierdzono, że ziarna takie występowały we
wszystkich frakcjach partii II oraz w pierwszej frakcji partii
I. W ziarnach o zamkniętych porach wewnętrznych stwierdzono wy-
stępowanie charakterystycznej, jednolitej otoczki zewnętrznej.
Przekrój takiego ziarna przedstawiono na rysunku 3 e. Obecność
takiej jednolitej otoczki może wpływać na przebieg procesu
pęcznienia [9].

Na podstawie obserwacji mikroskopowej i analizy otrzyma-
nych zdjęć kolejnych etapów procesu pęcznienia w czasie ogrze-
wania z szybkością 2 K/min. jak i w stałej temperaturze 388 K
stwierdzono, że przebiega on w sposób jednakowy dla wszystkich
ziaren typu "śnieżnej kuli". Przykładowo przedstawiono etapy
pęcznienia ziaren 3 frakcji I partii PCW-S w DOF w czasie o-
grzewania z szybkością 2 K/min. /rys.4/. Początkowo następuje
jedynie kapilarne wnikanie plastyfikatora w głąb porów. Proce-
sowi temu nie towarzyszą widoczne pod mikroskopem optycznym w
świele przechodzącym zmiany powierzchni ziaren, ani też wzrost
średnicy /rys. 4a/. Począwszy od temperatury 353 K /około
temperatury zeszklenia PCW/ obserwuje się wzrost wymiarów zia-
ren spowodowany zapoczątkowaniem procesu pęcznienia /rys. 4b/.
Spowodowane jest to dyfuzją plastyfikatora w głąb globul poli-
meru. W miarę wnikania plastyfikatora do poszczególnych globul
ziarna stają się coraz bardziej przezroczyste, aż do całkowi-
tego zaniku konturów /rys. 4c i 4 d/. Omówione wyżej zdjęcia
na rysunku 4 przedstawiają jedynie charakterystyczne etapy
procesu pęcznienia. Zostały one wybrane z serii zdjęć wykona-



Rys. 4. Powierzchnia ziaren 3 frakcji I partii PCW-S poddanych działaniu DOF, pow. 100 x, światło przechodzące;

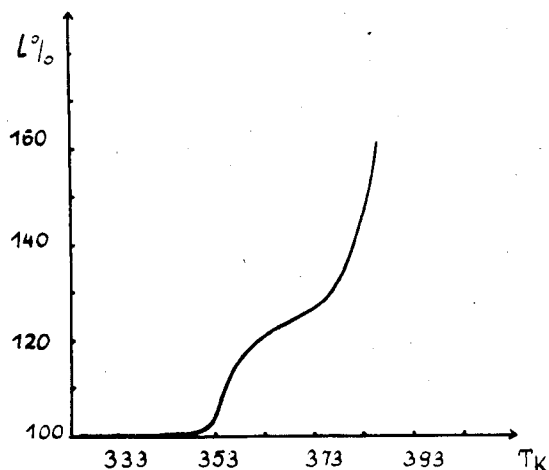
a - w temperaturze 296 K

b - w temperaturze 363 K

c - w temperaturze 388 K

d - w temperaturze 394 K

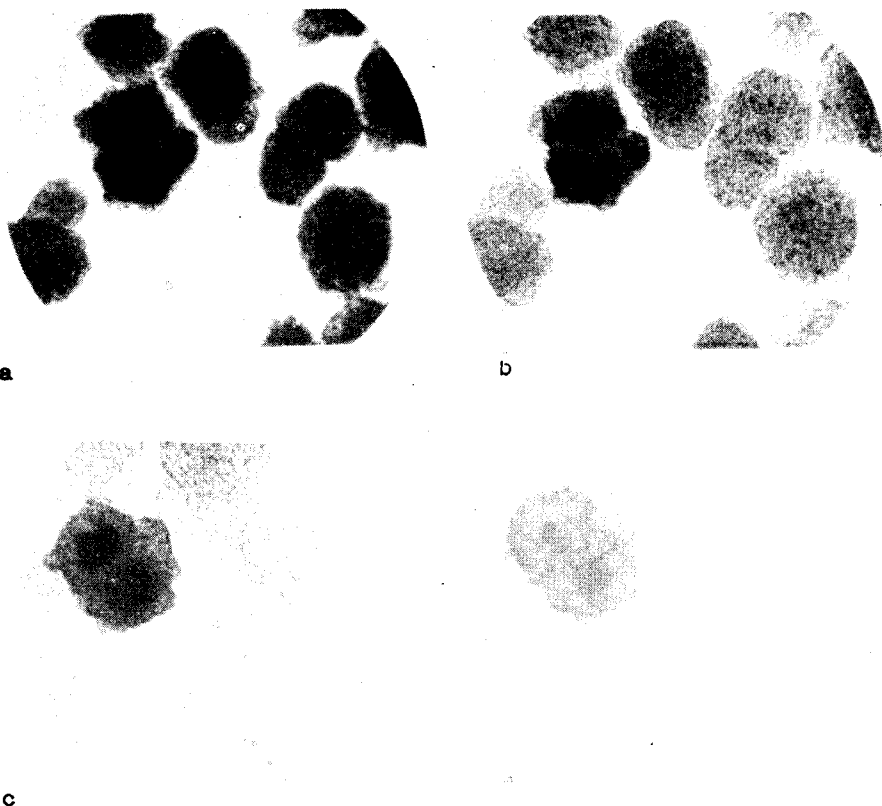
nych w odstępach co 2 K. W oparciu o pełną serię zdjęć wykonano pomiary zmian wielkości ziaren w czasie pęcznienia. Zależność zmian wielkości ziaren PCW-S typu "śnieżnej kuli" od temperatury przedstawiono na rysunku 5. Z wykresu wynika, że do temperatury około 353 K wymiary ziaren nie ulegają zmianie. Powyżej tej temperatury rozpoczyna się etap wstępnego zmiękczenia [9], w którym następuje wyraźny wzrost wymiarów ziaren. Po etapie



rys. 5. Zależność zmiany wielkości ziaren PCW-S typu "śnieżnej kuli" pod wpływem działania DOF w funkcji temperatury

zahamowania, powyżej temperatury pęcznienia, około 378 K, następuje gwałtowny wzrost wymiarów ziaren, aż do zaniku ich konturów.

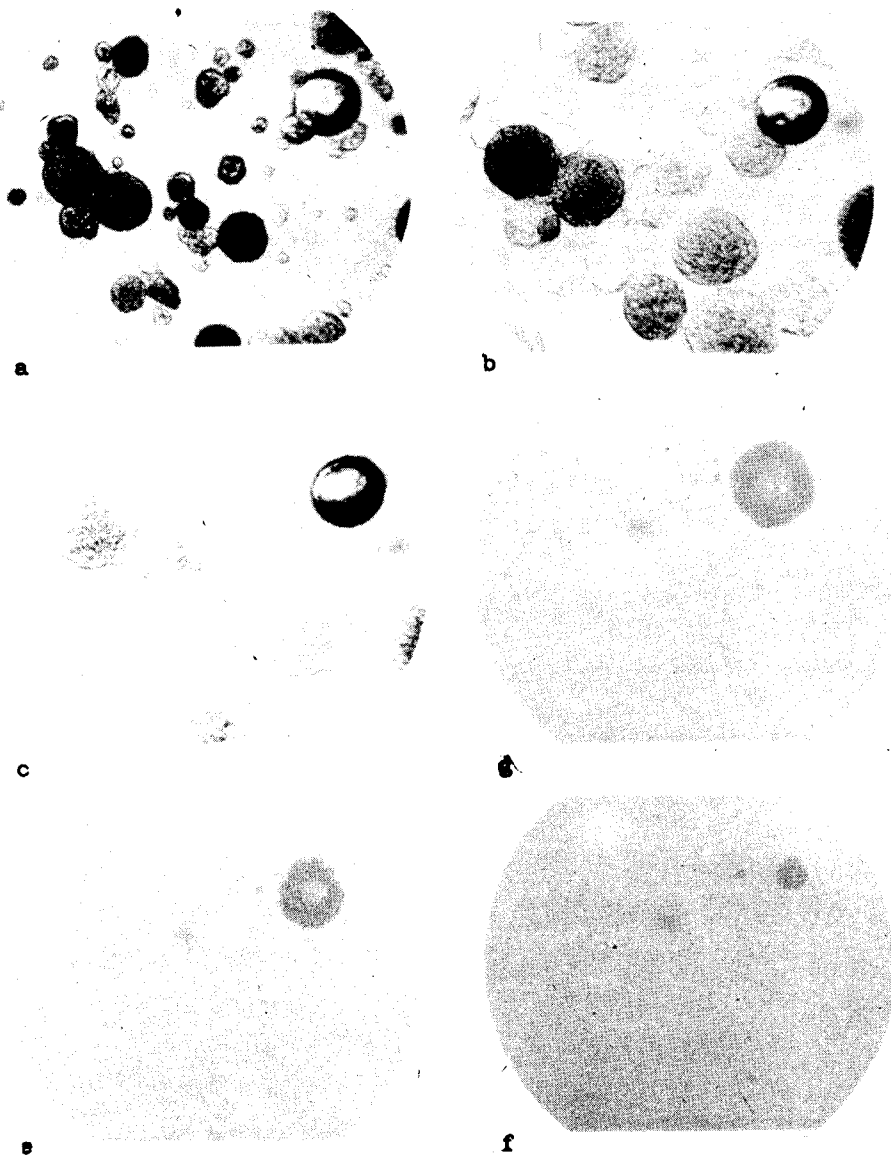
Na podstawie obserwacji elektronomikroskopowych stwierdzono, że we frakcjach zawierających ziarna typu "śnieżnej kuli" występowały ziarna pośrednie. Ziarna te charakteryzowały się obecnością porów zamkniętych w warstwach przylegających do powierzchni ziarna, wewnątrz ich posiadało budowę jednolitą. Wstępna obserwacja pod mikroskopem optycznym nie pozwala na odróżnienie tych ziaren od ziaren typu "śnieżnej kuli". Jednak w miarę upływu czasu działania plastyfikatora w temperaturze wyższej od temperatury pęcznienia różnice pomiędzy tymi typami ziaren stają się wyraźne. Na rysunku 6 przedstawiono przebieg procesu pęcznienia opisanych powyżej ziaren PCW-S w DOF w stałej temperaturze 303 K. W tej temperaturze ziarna typu "śnieżnej kuli" ulegają pęcznieniu praktycznie w całej swojej objętości.



Rys. 6. Powierzchnia ziaren 4 frakcji I partii PCW-S poddanych działaniu plastyfikatora w temperaturze 388 K. pow. 100 x, światło przechodzące

ci, podczas gdy w ziarnie przejściowym pęcznieniu ulegają tylko zewnętrzne, porowate warstwy. Po upływie 15 minut ziarna typu "śnieżnej kuli" ulegają już całkowitemu spęcznieniu /zaniek konturów/. Ziarna przejściowe wymagają do całkowitego spęcznienia czasu około trzykrotnie dłuższego.

Całkowicie odmienny przebieg procesu pęcznienia obserwuje się dla ziaren o budowie jednolitej w całej objętości, ziaren typu "szklistej perełki". Na rysunku 7 przedstawiono jednoczes-



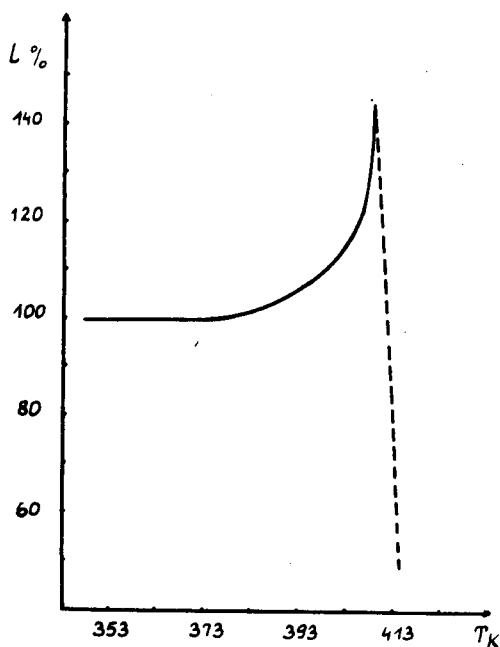
Rys.7. Powierzchnia ziaren PCW-S II partii poddanych działaniu DOF, pow. 50 x, światło przechodzące:

- a - w temperaturze 343 K
- b - w temperaturze 388 K
- c - w temperaturze 393 K

- d - w temperaturze 407 K
- e - w temperaturze 411 K
- f - w temperaturze 413 K

ny przebieg pęcznienia ziaren II partii PCW-S podczas ogrzewania z szybkością 2 K/min. Do temperatury 393 K ziarna typu "szklistej perełki" pod wpływem działania plastyfikatora nie ulegają żadnym zmianom widocznym pod mikroskopem optycznym. Pozostałe, mniej lub bardziej porowate ziarna ulegają w tej temperaturze całkowitemu pęcznieniu /rys. 7a - 7c/. Ta odporność ziaren typu "szklistej perełki" na działanie plastyfikatora spowodowana jest niemożliwością wniknięcia plastyfikatora w głębsze warstwy ziarna. W miarę wzrostu temperatury następuje obniżenie energii oddziaływań między makrocząsteczkami polimeru, co ułatwia przebieg procesu pęcznienia. Z powierzchni zetknięcia plastyfikatora z ziarnem stopniowo postępuje dyfuzja plastyfikatora w głąb ziarna, ziarno staje się nieprzeźroczyste i w niewielkim stopniu wzrasta jego średnica /rys. 7d/. Maksymalną średnicę ziarno osiąga w temperaturze około 407 K. Powyżej tej temperatury obserwuje się szybkie zmniejszanie się niespęczniałej części ziarna /na rys. 7d - 7f obszar ciemny/, szybko wzrasta otoczka spęczniałego polimeru. Całkowity zanik konturów ziarna obserwuje się w temperaturze około 415 K, czyli o około 21 K wyższej niż dla ziaren porowatych. Omówione zmiany średnicy niespęczniałej części ziarna przedstawiono na wykresie /rys. 8/. Jak wynika z przytoczonych zdjęć /rys. 7/ i wykresu /rys. 8/, przebieg procesu pęcznienia ziaren typu "szklistej perełki" jest odmienny niż ziaren typu "śnieżnej kuli". Ziarna typu "szklistej perełki" występują w PCW-S w niewielkiej ilości, mogą być jednak bezpośrednią przyczyną występowania wad w gotowych wyrobach z plastyfikowanego PCW [13,14].

Reasumując, na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że partie produkcyjne PCW-S nie są jednorodne pod względem



Rys. 8. Zależność zmiany wielkości ziaren PCW-S typu "szklistej perełki" pod wpływem działania DOF w frakcji temperatury

uziarnienia. W partii I występowały ziarna porowate typu "śnieżnej kuli" i, w mniejszej ilości ziarna o budowie pośredniej. W partii II oprócz ziaren porowatych i pośrednich występowały także ziarna o budowie całkowicie jednolitej, typowe "szkliste perełki". Stwierdzono, że istnieje bezpośrednia zależność między charakterem budowy ziaren PCW-S, a ich podatnością na działania plastyfikatora. Ziarna porowate typu "śnieżnej kuli" powyżej temperatury 353 K pęcznią szybko w całej swojej objętości. Proces pęcznienia przebiega przez etapy: wstępnego zmiękczenia, zahamowania wzrostu wymiarów ziaren i etap szybkiego pęcznienia. Proces pęcznienia ziaren typu "szklistej perełki"

jest odmienny. Ulegają one tylko pęcznieniu powierzchniowemu, wymagają dłuższego czasu i wyższej temperatury do całkowitego spęcznienia. Nie można tu także zaobserwować charakterystycznych etapów procesu pęcznienia jak w przypadku ziaren porowatych. Różnice w przebiegu procesu pęcznienia poszczególnych typów ziaren są widoczne podczas obserwacji pod mikroskopem optycznym zarówno w miarę podnoszenia temperatury jak i w temperaturze stałej, powyżej temperatury wstępnego zmiękczenia. Przebieg zależności wzrostu wielkości ziaren wraz ze wzrostem temperatury jest charakterystyczny dla danego typu ziaren. Analiza przebiegu tych zależności pozwala na szybką ocenę budowy badanych ziaren. Analiza przebiegu procesu pęcznienia jest znacznie dokładniejszą metodą niż same obserwacje mikroskopowe, gdyż dopiero pod działaniem plastyfikatora ujawnia się głębsza struktura ziaren niewidoczna pod mikroskopem optycznym. Metoda pozwala na analizę niejednorodności struktury ziaren bez konieczności wykonywania żmudnych badań elektronomikroskopowych. Szybkie stwierdzenie, czy podatność na działanie plastyfikatorów wszystkich ziaren danej partii PCW-S jest podobna, ma istotne znaczenie technologiczne. Umożliwia to ustalenie odpowiednich warunków przetwórstwa tak, aby wszystkie ziarna ulegały całkowicie plastyfikacji, a uzyskany wyrób końcowy posiadał odpowiednią jakość.

Literatura

1. Bort F.N., Ryłow E.E., Okładnow N.A.: Wysokomolek. Sojed., 7, 50, /1965/.
2. Bałakirskaja W.L., Sztarkman B.P.: Kołodnyj Żurnał, 3, 307, /1965/.
3. Buhmann G., Grill K.: Kunststoffe, 51, 1, 21, /1961/.
4. Sirotkina W.L., Gorszkow W.S.: Plastik. Massy, 10, 65, /1969/.
5. Bałakirskaja W.L., Sztarkman B.P.: Plastik. Massy, 4, /1962/.
6. Bałakirskaja W.L., Piekapiewa O.A., Sztarkman B.P.: Wysokomolek. Sojed. A 10, 883, /1968/.
7. Bałakirskaja W.L., Sztarkman B.P., Arżakow C.A.: Plastik. Massy, 3, 11, /1966/.
8. Bischof K., Lorenz K.: Plaste und Kautschuk, 10, 201, /1963/.
9. Luther H., Glander O., Schleese E.: Kunststoffe, 52, 1, 7, /1962/.
10. Krekeler K., Wick G.: Kunststoff Handbuch, Band II, Polyvinylchlorid, C. Hanser Verlag, München, /1963/.
11. Werbliński W.: Polimery, 9 - 10, 462, /1971/.
12. Razinskaja I.N., Okładnow N.A.: Plastik. Massy, 3, 8, /1968/.
13. Leuchs O.: Kunststoffe, 50, 227, /1960/.
14. Skraga J., Zajchowski St., Piszczek K., Zubek I.: Zeszyty Naukowe ATR Bydgoszcz, Nr 15, 87 /1975/.

EFFECT OF CHARACTER OF GRAINS OF SUSPENSION POLYVINYL-
CHLORIDE ON SWELLING IN DIOCTYL PHTHALATE

Structure of grains of suspension PVC "Tarwinyl" and their effect on swelling in dioctyl phthalate have been studied. The size, density, surface and type of porosity of grains was determined. It have been found, that swelling depends on morphology of grains.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИОННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ПРОЦЕСС НАБУХАНИЯ
В ДИОКТИЛФТАЛАТЕ

Резюме

Исследовано влияние структуры частиц суспензионного поливинилхлорида /ПВХ/ марки "Tarwinyl" на процесс набухания в диоктилфталате.

Была измерена величина, плотность, поверхность и характер пор, исследуемых частиц ПВХ. Показано, что процесс набухания самым тесным образом связан с морфологическим строением частиц.

Bronisław Świontkowski

Danuta Lango

Czesław Witkowski

SZKODLIWOŚĆ KOROZYJNA TERMICZNEGO ROZKŁADU POLIWINITU
I GUMY STOSOWANYCH W PRZEMYSŁE KABLOWYM

Przeprowadzono badania porównawcze szkodliwości korozyjnej gazów /HCl i SO₂/ wydzielanych podczas spalania elektroenergetycznych kabli okrętowych z gumą i poliwinitową izolacją i oponą. Stwierdzono, że ilość chlorowodoru wydzielanego z jednostki długości kabla izolowanego i osłoniętego gumą jest większa niż z jednostki długości kabla izolowanego i osłoniętego poliwinitem.

Badania korozyjne wykazały, że stosowana do mocowania kabli blacha stalowa, zabezpieczona szczelną powłoką z farby chromianowej, posiada dostateczną odporność na korozję.

1. Charakterystyka badanych materiałów i cel pracy

Kable elektroenergetyczne przeznaczone do eksploatacji na statkach, podobnie jak kable przeznaczone do innych celów wykonane są z materiałów przewodzących, elektroizolacyjnych oraz materiałów na powłoki i osłony [1]. W charakterze materiałów

przewodzących stosuje się najczęściej miedź i aluminium, rzadziej stop miedzi z kadmem lub stal niskowęglową w formie ocynkowanych drutów [2]. Do materiałów elektryzacyjnych należą : guma, zmięczony polichlorek winylu, polietylen stabilizowany produktem kondensacji parafenylolofenu i formaldehydu [3], polichlorofluoroetylen [4], papier, przędza włóknista /np. poliestrowa, poliamidowa, szklana, bawełniana, jedwab naturalny/, olej izolacyjny oraz cały szereg lakierów. Tradycyjne materiały izolacyjne - papier impregnowany i guma są jeszcze nadal stosowane, jednakże coraz częściej wypierają je termoplastyczne tworzywa sztuczne, z których największe znaczenie ma zmięczony polichlorek winylu, zwany w przemyśle kablowym poliwiniletem [5].

W charakterze powłok i osłon wykorzystuje się ołów i jego stopy, aluminium, gumę, poliamidy, druty i taśmy stalowe, poliwinil oraz jutę i papier. Elektroenergetyczne kable okrętowe ze względu na specyficzne warunki eksploatacji na jednostkach pływających stanowią oddzielną grupę wyrobów. W trakcie użytkowania są one bowiem narażone na ciągłe drgania i zmienne warunki klimatyczne, dlatego też muszą odznaczać się doskonałą jakością, gwarantującą niezawodną ich pracę w trudnych warunkach morskich. Kable okrętowe produkowane w Polsce w szerokim asortymencie według norm państwowych 6-10 posiadają izolację gumową lub poliwinitową, powłokę metalową, poliwinitową bądź gumową oraz poliwinitową osłonę ochronną. W skład poliwinilu wchodzi: suspensyjny polichlorek winylu, stabilizatory, substancje smarne i barwniki. Właściwie przygotowany produkt o odpowiednim składzie jest dobrym i stosunkowo tanim materiałem elektroizolacyjnym /poliwinil izolacyjny SI/ lub ochronnym

/poliwinil oponowy SO/ [11]. Poliwinil o zwiększonej ciepłoodporności /SI_c i SO/ stosuje się do izolacji i osłony przewodów ciepłoodpornych o dopuszczalnej długotrwałej temperaturze eksploatacji od 353 K /80°C/ do 378 K /105°C/. Materiał ten wytrzymuje krótkotrwałe ogrzewanie do temperatury 473 K /200°C/ / [12], jest także odporny na działanie niskich temperatur do 253 K /-20°C/ a nawet do 233 K /-40°C/, smarów, olejów, grzybów, pleśni, wilgoci, jest trudnopalny i bardzo mało wrażliwy na działanie promieni słonecznych oraz posiada dobre własności mechaniczne.

W skład mieszanek gumowych stosowanych w przemyśle kablowym wchodzi: kauczuk naturalny lub syntetyczny, środki wulkanizujące, przyspieszacze wulkanizacji, stabilizatory, wypełniacze, plastyfikatory oraz barwniki. W zależności od składu mieszanki rozróżniamy gumę zwykłą i ciepłoodporną. Najczęściej głównym jej składnikiem jest kauczuk chloroprenowy lub kauczuk butylowy. Guma przygotowana z kauczuku butylowego ma dobre własności elektroizolacyjne, ale jest mało elastyczna i mało odporna na ścieranie, dlatego stosowana jest jako warstwa izolacyjna. Warstwę oponową stanowi najczęściej guma, której głównym składnikiem jest kauczuk chloroprenowy [2].

Elektroenergetyczne kable okrętowe o izolacji i osłonie polwinilowej pod względem eksploatacji są w zasadzie równorzędne w porównaniu z kablami o izolacji i osłonie gumowej [2]. Jednak w przypadku izolacji gumowej zachodzi możliwość reakcji siarki z miedzią, której produkt obniża przewodność tego metalu. Niebezpieczeństwo takie nie występuje w przypadku zastosowania izolacji polwinilowej. Na korzyść polwinilu przemawia także niższy koszt surowca oraz znacznie prostszy pod względem

technologicznym, a zatem bardziej ekonomiczny proces produkcji kabli w porównaniu z zastosowaniem gumy [4,13].

Polichlorek winylu i kauczuk chloroprenowy należą do substancji trudnopalnych, wykazujących nawet zdolność samogaszenia, spowodowaną wydzieleniem chlorowodoru [15,18]. Istnieje jednak możliwość pożaru pomieszczeń z zainstalowanymi kablami. Głównymi produktami spalania polwinitu są: dwutlenek węgla /62%/, chlorowódz /27 %/, tlenek węgla /0,7 %/ i woda /14 %/. Składnikiem najbardziej toksycznym jest tlenek węgla. Jednak tlenek węgla, dwutlenek węgla i woda są produktami spalania wszystkich substancji organicznych, a zatem można stwierdzić, że produkty spalania polwinitu nie są na ogół bardziej toksyczne niż produkty spalania innych połączeń organicznych. Powstający w wyniku rozkładu termicznego chlorowódz może wywołać groźne wtórne skutki pożaru w postaci zniszczeń korozyjnych. Szkodliwe następstwa pożarów PCW przedstawił H. Sedlacek [15] zalecając zastąpienie izolacji polwinitowej polietylenem. W przypadku kabli dla okrętownictwa zalecenie to nie wydaje się odpowiednie. Wprawdzie spalanie polietylenu nie wywołuje skutków wtórnych, gdyż jego produktami są dwutlenek węgla i para wodna, jednak polietylen jako materiał palny może wywołać skutek pierwotny czyli powstanie pożaru. Do wyjaśnienia natomiast pozostaje pytanie, w jakim stopniu zagrożenie korozyjne i toksyczne jest większe w przypadku stosowania polwinitu w kablownictwie okrętowym w porównaniu z materiałami gumowymi. Uzyskanie odpowiedzi na to pytanie było celem niżej przedstawionych badań.

2. Metodyka i wyniki badań

Mając na uwadze porównanie stopnia zagrożenia korozyjnego i toksycznego, które mogłoby wystąpić w wyniku pożaru pomieszczeń z kablami o izolacji i osłonie polwinilowej oraz gumowej, postanowiono oznaczyć ilość najbardziej szkodliwych gazów, tj. chlorowodoru i dwutlenku siarki wydzielanych z jednostki masy materiałów izolacyjnych i osłonowych. Źródłem chlorowodoru może być zarówno polwinil jak i guma chloroprenowa, natomiast źródłem dwutlenku siarki - materiały gumowe.

Przedmiotem badań były kable okrętowe produkowane przez Bydgoską Fabrykę Kabli:

- 1/ kabel YKOY_C 2 x 1,5 o izolacji z polwinilu SI_C i osłonie polwinilowej SO_C;
- 2/ kabel YKOY_C 2 x 50 o izolacji i osłonie jak kabel 1, posiadający element dodatkowy - wypełnienie z polwinilu;
- 3/ Kabel GKOG_C 3 x 1 izolowany gumą ciepłoodporną GI₄ i osłonięty gumą ciepłoodporną GO₅;
- 4/ kabel GKOG_C 7 x 1 o izolacji i osłonie jak kabel 3.

2.1. Oznaczenie zawartości chloru

Zawartość chloru w izolacyjnej i osłonowej warstwie kabla oznaczano dwiema metodami.

Jedną z nich - wg H Schenecka [19] - pozwalała na ustalenie całkowitej jego ilości. W tym celu 0,2 g starannie rozdrobnionej próby zasypywano w wysokim tyglu porcelanowym około 12 g

CaO cz.d.a. Przykryty tygiel ogrzewano palnikiem Meckera przez 3 - 5 minut, a następnie prażono przez 7 - 9 minut. Po ostudzeniu, zawartość tygla przenoszono do kolby stożkowej i rozpuszczono w 2 molowym roztworze HNO_3 . Jony chlorkowe oznaczano merkurymetrycznie wobec zawiesiny AgCl 20. Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Całkowita zawartość chloru w przeliczeniu na chlorowódz wyrażona w %% wagowych

	Symbol kabla								
	YROY _c 2x1,5		YROY _c 2x50		GRUG _c 3x1		GRUG _c 7x1		
	Rodzaj warstwy								
	SI _c	SO _c	SI _c	SO _c	Wyp.	GI ₄	GO ₅	GI ₄	GO ₅
1	31,82	27,15	32,12	27,20	33,02		17,32		18,01
2	31,84	27,10	32,16	27,16	32,96		17,46		17,96
3	32,03	26,84	32,24	27,14	33,10		17,52		17,46
4	32,06	27,21	31,94	27,32	33,12		17,24		17,62
5	31,93	27,20	31,92	27,18	32,97		17,06		17,06
6	32,12	27,11	32,06	26,98	32,94		17,32		17,63
7	32,05	26,94	32,04	27,04	33,14		17,89		17,24
8	31,91	26,96	32,10	27,17	33,10		17,91		17,32
9	32,10	26,86	31,98	27,12	32,84		17,73		17,34
War. śr.	31,98	27,05	32,06	27,14	33,02		17,59		17,60

Druga metoda umożliwiała oznaczenie tej części chloru, która w formie chlorowodoru wydzieli się podczas spalania kabli. Według niej - odcinki izolacji o długości około 10 cm wypełnienia lub osłony o znanej masie prażono przez 2 godziny w piecu silitowym o temperaturze 1173 K /900°C/, przepuszczając przez układ powietrze z prędkością 50 dm³ na godzinę. Gazy wydzielające się w wyniku rozkładu termicznego pochłaniano w serii płuczek wypełnionych 0,1 molowym roztworem NaOH, z którego ostatecznie - dla umożliwienia kontroli zdolności absorpcyjnej roztworu - zawierała czerwień metylową. Po zakończeniu ogrzewania zawartość płuczek mieszano, dodawano nadmiar HNO₃ i gotowano roztwór w celu rozłożenia węglanów i usunięcia CO₂ a następnie zobojętniano roztwór NaOH i jony chlorkowe oznaczano metodą Mohra 2. Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Zawartość chloru wydzielanego podczas rozkładu termicznego kabli w przeliczeniu na chlorowódz wyrażona w % wagowych

	Symbol kabla									
	YKOY _C 2 x 1,5		YKOY _C 2 x 50		GKOG _C 3 x 1			GKOG _C 7 x 1		
	Rodzaj warstwy									
	SI _C	SO _C	SI _C	SO _C	Wyp.	GI ₄	GO ₅	GI ₄	GO ₅	
1	29,32	22,15	28,13	21,84	28,24	nie stwierdzono zawartości chlorowodoru	17,15	nie stwierdzono zawartości chlorowodoru	17,02	
2	28,86	23,01	28,26	21,63	28,46		16,18		17,10	
3	30,10	21,80	27,92	22,12	28,92		16,24		17,28	
4	29,12	22,86	27,86	22,19	28,12		16,86		17,62	
5	28,96	22,11	28,64	22,10	29,03		16,34		17,64	
6	30,05	22,83	28,32	22,24	28,99		16,72		17,72	
Wart. śr.	29,40	22,46	28,16	22,02	28,63		16,60		17,40	

2.2. Oznaczanie zawartości siarki

Do oznaczania siarki wykorzystano mikrometodę Schnigera, polegającą na spalaniu dokładnie rozrobionej substancji w atmosferze tlenu i odmiareczkowaniu powstałych jonów siarczanych 0,01 molowym roztworem nadchloranu barowego w środowisku wodno-alkoholowym wobec toronu [22].

Wyniki oznaczeń w przeliczeniu na siarkę i dwutlenek siarki wyrażone w % wagowych zestawiono w tabelicy 3.

Tabela 3

Zawartość siarki w izolacji i osłonie gumowej

	Symbol kabla							
	GKOG _c 3 x 1				GKOG _c 7 x 1			
	Rodzaj warstwy							
	G ₁₄		G ₀₅		G ₁₄		G ₀₅	
	% S	% SO ₂	% S	% SO ₂	% S	% SO ₂	% S	% SO ₂
1	0,79	1,57	1,05	2,10	0,67	1,34	1,08	2,15
2	0,68	1,36	1,03	2,07	0,66	1,32	0,85	1,91
3	0,77	1,52	0,98	1,96	0,80	1,60	1,07	2,13
4	0,73	1,45	0,95	1,91	0,68	1,36	0,95	1,91
Wart. śred.	0,74	1,47	1,00	2,01	0,70	1,40	1,01	2,02

2.3. Badanie agresywności korozyjnej produktów spalania kabli

Najbardziej aktywnym korozyjnie składnikiem gazów, powstających podczas palenia się badanych kabli jest chlorowódor. Adsorbowany wraz z parą wodną na powierzchni ciał stałych tworzy kwas solny, który atakuje szczególnie energicznie metale nie-szlachetne jak np. żelazo i cynk oraz powłoki ochronne.

Ponieważ kable elektroenergetyczne instalowane są na statkach w specjalnych rurach lub torach wykonanych ze stalowej o cynkowanej blachy pokrytej antykorozyjną farbą chromianową o symbolu 236108, badaniom poddane zostały próbki przygotowane z w/w materiałów dostarczonych przez użytkownika. Do roztworów o stężeniu 0,05, 0,01, 2,0 i 5,0 % HCl zanurzono w temperaturze 295 K /22°C/ na okres 12 godzin po dwie próbki, z których jedna była dokładnie pokryta na całej powierzchni powłoką ochronną, a druga miała część krawędzi nie pomalowanych. Po 12 godzinach próbki te poddano obserwacji porównując je z próbką nie zanurzoną w roztworze kwasu solnego. Jak wynika z obserwacji na powierzchni próbek dokładnie pokrytych farbą ochronną nie zaszły żadne zmiany nawet w roztworze o maksymalnym 5 % - owym stężeniu HCl. Natomiast na próbkach posiadających odsłonięte powierzchnie krawędzi widoczne były ślady korozji tych krawędzi już w roztworach o stężeniu 0,1 % KCl. W roztworach zawierających 2 i 5 % HCl korozja tych próbek zaszła w znacznym stopniu nie tylko na powierzchni odkrytej ale również pod powłoką malarską. powodując w wielu miejscach jej pęcherzenie.

2.4. Badanie odporności kabli na palenie

Badania wykonano zgodnie z wymogami polskiej normy [23]. Dla poszczególnych rodzajów kabli uzyskano następujące wyniki stanowiące średnią z trzech pomiarów:

GKOG _c	3 x 1	plomień	gaśnie	po 28	sekundach
GKOG _c	7 x 1	"	"	" 25	"
YKOY _c	2 x 1,5	"	"	" 25	"
YKOY _c	2 x 50	"	"	" 12	"

Ponieważ w żadnym przypadku plomień nie rozprzestrzenił się, wszystkie kable odpowiadają normie.

3. Dyskusja wyników

W tablicy 1 zestawiono wyniki oznaczeń chloru poprzez stapianie próbki z tlenkiem wapniowym, rozpuszczenie powstałego spieku w kwasie azotowym i zmiareczkowanie jonów chlorkowych azotanem rtęciowym wobec koloidalnej zawiesiny chlorku srebrowego. Taki sposób postępowania zapewnił oznaczenie całkowitej ilości chloru zawartego w poszczególnych warstwach przewodów kablowych. W przeliczeniu na chlorowodór w warstwie izolacyjnej kabli polwinitowych waha się ona w granicach od 31,82 do 32,16, w warstwie wypełniającej od 32,84 do 33,14 i w warstwie oponowej od 26,84 do 27,32 % wagowych. W warstwie oponowej przewodów kablowych wykonanych z gumy znaleziono od 17,24 do 18,01 % HCl, natomiast w ich warstwie izolacyjnej nie stwierdzono obecności chloru.

W kolumnach 1,2,3,4,5,7 i 9 tablicy 2 zestawiono wyniki oznaczeń tej części chloru, która w formie chlorowodoru wydzielila się podczas rozkładu termicznego kabli w temperaturze 1173 K. Chlorowódor ten, zaadsorbowany w roztworze wodorotlenku sodowego oznaczono metodą Mohra. Wyniki uzyskane w ten sposób są nieco niższe w porównaniu z danymi zestawionymi w tablicy 1, prawdopodobnie na skutek adsorpcji części HCl przez wypełniacze, stabilizatory i substancję zwęgloną. Ponieważ w skład mieszanek gumowych może wchodzić także siarka wydzielająca się podczas rozkładu termicznego w formie SO_2 , pierwiastek ten oznaczono, a uzyskane wyniki zestawiono w tablicy nr 3. Jak wynika z danych tej tablicy zawartość siarki jest niewielka - w warstwie izolacyjnej wynosi około 0,7 %, a w warstwie oponowej 1,0 %.

Zastosowana metoda pozwalała na oznaczenie całkowitej ilości siarki. Należy przypuszczać, że znaczna jej część zostanie zaadsorbowana przez wypełniacze, stabilizatory i substancję zwęgloną, a zatem ilość SO_2 wydzielonego podczas rozkładu termicznego kabli będzie znikoma.

W oparciu o przedstawione w tablicy 2 wyniki badań, dane liczbowe z Fabryki Kabli dotyczące zużycia materiału izolacji i osłony w kg/1000 m różnych typów kabli oraz wizję lokalną dwóch drobnicowców obliczono stężenie gazów szkodliwych - chlorowodoru i dwutlenku siarki, które wydzieliłyby się w wyniku ewentualnej awarii lub pożaru statku.

W zależności od stopnia spalania kabli wynosi ona

- przy całkowitym spalaniu wszystkich kabli polwinitowych 39,57; gumowych $47,60 \text{ g HCl/m}^3$; $3,02 \text{ g SO}_2/\text{m}^3$
- przy całkowitym spalaniu jednego toru kabli polwinitowych

- 9,64; gumowych 11,66 g HCl/m³ ; 0,75 g SO₂/m³
- przy miejscowym spalaniu na odcinku 1 cm jednego toru kabli polwinitowych 0,0964; gumowych 0,1166 g HCl/m³ ; 0,0075 g SO₂/m³
 - przy miejscowym spalaniu jednego przewodu na odcinku 1 cm stężenie w zależności od typu będzie wahało się w granicach dla kabli polwinitowych od 0,0035 do 0,0046; gumowych od 0,0046 do 0,0060 h HCl/m³ i ślady SO₂.

W obliczeniu uwzględniono pomieszczenia statku posiadające największe zagęszczenie przewodów elektrycznych.

Pierwszy skrajny przypadek, zakładający całkowite spalanie wszystkich kabli należy odrzucić. Ponieważ zarówno kable jak i inne materiały stosowane do budowy statków są niepalne lub samogasnące, przypadek taki mógłby wystąpić w razie zapalenia dużej ilości paliwa. Wówczas jednak statek ulega całkowitemu zniszczeniu, a rozważania o korozyjności lub toksyczności produktów spalania stają się bezcelowe. Również mało prawdopodobne jest całkowite spalanie jednego toru kabli. Sytuacja taka mogłaby wystąpić w przypadku bezpośredniego kontaktu substancji łatwopalnych z przewodami kablowymi na całej długości toru.

W czasie eksploatacji zdarzają się okresowe przeciążenia powyżej wartości znamionowej prowadzące do przebiccia. W miejscu przebiccia następuje wówczas gwałtowny wzrost temperatury i ewentualne zapalenie izolacji i osłony. Najbardziej prawdopodobne jest zatem miejscowe spalanie jednego przewodu. Jak widać z przytoczonego zestawienia stężenia chlorowodoru i dwutlenku siarki będą wówczas stosunkowo niewielkie.

W tych warunkach skutki korozji mogą wystąpić jedynie w tych miejscach gdzie powłoka malarska została wcześniej uszkodzona, umożliwiając dostęp gazów agresywnych do stalowego podłoża. Również zagrożenie toksyczne nie jest groźne, bowiem stężenie chlorowodoru jest niższe od dopuszczalnego przez normę tj. 0,007 mg/dm³.

Z przeprowadzonych badań wynika zatem brak przeciwwskazań dotyczących zastosowania polwinilu w charakterze izolacji i osłony kabli, ponieważ z jednostki długości kabli o izolacji i osłonie gumowej wydziela się więcej chlorowodoru aniżeli z jednostki długości kabla o izolacji i osłonie polwinilowej. Należy ponadto mieć na uwadze, że w wyniku termicznego rozkładu kauczuku wydziela się dodatkowo pewna ilość dwutlenku siarki /tablica 3/, który zwiększa działanie korozyjne i toksyczne produktów rozkładu kabli.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Materiał izolacyjny i osłonowy z polwinilu zawiera więcej chloru niż odpowiedni materiał z kauczuku chloroprenowego.
2. Zawartość siarki w osłonie kabli GKOG wynosi około 0,7 %, a w izolacji - około 1 %.
3. Ilość gazów szkodliwych wydzielonych w procesie rozkładu termicznego kabli w temperaturze 1173 K jest nieco mniejsza od ilości odpowiadających całkowitej zawartości chloru i siarki. Prawdopodobnie część HCl i SO₂ zostaje zaadsorbowa-

na przez wypełniacze, stabilizatory i substancję zwęgloną.

4. Ilość chlorowodoru wydzielonego podczas rozkładu termicznego jednostki długości kabli YKOY z izolacją, osłoną i wypełnieniem z polwinitu jest mniejsza niż z jednostki długości kabla GKOG wykonanego z gumy. Na jednostkę długości odpowiednich kabli przypada bowiem większa masa gumy jak polwinitu.
5. W mało prawdopodobnym przypadku poważniejszych awarii w pomieszczeniach statku powodujących całkowite zwęglenie przewodów kablowych na jednym torze o długości 1 cm, ilości wydzielonego HCl przekroczyłyby nieco stężenie dopuszczalne - $0,007 \text{ mg/dm}^3$. Przy awariach mniejszych, ilości HCl będą niższe od tej wartości.
Większe zagrożenie toksyczne stwarzają kable o osłonach gumowych niż polwinitowych.
6. Zagrożenie korozyjne ocynkowanych stalowych torów do kabli, pokrytych antykorozyjną farbą chromianową, nawet w przypadku poważniejszych awarii powodujących częściowy rozkład termiczny osłon kablowych jest niewielkie pod warunkiem szczelności powłoki ochronnej.
Podobnie jak w przypadku opisanym w poprzednim punkcie mniejsze zagrożenie stwarza polwinit.

Z przeprowadzonych badań wynika brak przeciwwskazań dotyczących zastosowania polwinitu w charakterze materiału na izolację i osłony kabli. W przypadku awarii czy pożaru stwarza on nawet mniejsze zagrożenie toksyczne i korozyjne aniżeli odpowiednie materiały gumowe oparte na kauczuku chloroprenowym.

Literatura

1. Wiercuak J.: Kable i przewody, PWT, Warszawa, 1954.
2. Skarzynski T., Kończykowski H., Koteras Z.: Przewody elektryczne, WNT, Warszawa, 1973.
3. Lersen H.R.: Patent USA, Nr 2397478.
4. Wróbel K., Luczaj J.: Wytłaczanie tworzyw sztucznych, PWT, Warszawa, 1961.
5. Rouemanrel J.: de Le polychlorure de vinyle en cablerie , Plast. et ind, 8, 26 /1957/.
6. PN-71/E-90009.
7. PN-71/E-90010.
8. PN-71/E-90011.
9. PN-71_E-90012.
10. PN-71/E-90013.
11. Saechtling H., Zebrowski W.: Tworzywa sztuczne, Poradnik WNT, Warszawa, 1971.
12. Imhof A.: Materiały elektrolizacyjne w technice wysokich napięć, WNT, Warszawa, 1963.
13. praca zbiorowa: Technologia chemiczną organiczną t.II. PWN , Warszawa, 1958.
14. Clark Ch. E.: S.P. E. Journal 28, nr 7, 30-34 /1972/
15. Sedlacek H.: P.V.C., 4, 107, /1972/.
16. Sjunkiti Kojama: Enging. Mater., 14, nr 1, 38-40, /1966/.
17. Materiały sympozjum na temat: "Wpływ mikrośrodowiska mieszkania na zdrowie mieszkańców", Warszawa, 1972.
18. Melasowa A., Moskresienkij W.A.: Plastikszeskije massy, 1, 37, /1971/.

19. Schenk H., Pnell H.: *Kunststoffe*, 41, 192, /1951/.
20. Lango D., Lango H., Swiontkowski B.: *Chemia analityczna*, 18, 1931, /1973/.
21. Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczny t.2. PWN*, Warszawa, 1973.
22. Dixon I.P.: *Modern methods in Organic microanalysis*, London, /1968/, 101.
23. PN-73/E-04160.

THE CORROSION HARMFULNESS OF THE THERMAL DECOMPOSITION
PRODUCTS OF POLYVINITE AND RUBBER USED IN CABLE INDUSTRY

Summary

The comparative studies of corrosion harmfulness of HCl and SO₂ gasses educed during burning of ship power cables with rubber and polyvinite insulation and with tyre have been carried out.

It was confirmed that hydrogen chloride quantity educed from unit of length of insulated and rubber screened cable is bigger than from the insulated and polyvinite screened one.

The corrosion studies showed satisfactory resistance to corrosion of steel sheet used for fixing cables, which is secured by tight coat of chromate paint.

КОРРОЗИОННАЯ ВРЕДНОСТЬ ПРОДУКТОВ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
И РЕЗИНЫ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАБЕЛЕЙ

Резюме

Проведены сравнительные исследования коррозионного вреда газов HCl и SO_2 выделяемых во время сгорания электро-энергетических судовых кабелей имеющих резиновую и поливинилхлоридную изоляцию и покрытие. Установлено, что количество HCl выделяемого из единицы длины кабеля с резиновой изоляцией больше, чем из единицы длины с поливинилхлоридной изоляцией.

Коррозионные исследования показали, что применяемая для укрепления кабелей стальная жесть защищенная покрытием из хроматной краски, имеет достаточную коррозионную стойкость.

Stanisław Zajchowski

Jan Skraga

Kazimierz Piszczek

OCENA NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI PRZETWÓRCZYCH
PLASTYFIKOWANEGO POLICHLORKU WINYLU ZA
POMOCĄ PLASTOGRAFU B R A B E N D E R A

Do badań użyto polichlorku winylu "Tarwinyl" S-68 produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie. Omówiono przebieg typowych plastogramów dla procesu mieszania i żelowania mieszanek PCW-S z plastyfikatorem i sposób interpretacji wyników. Przebadano wpływ temperatury na przebieg procesu mieszania. Przeprowadzono żelowanie otrzymanych mieszanek w zakresie temperatur 423 K-453 K. Określono optymalne parametry mieszania i żelowania oraz wyznaczono charakterystyczne punkty plastogramów.

1. Wstęp

Przetwórstwo polichlorku winylu /PCW/, jednego z najbardziej rozpowszechnionych tworzyw sztucznych, prowadzone jest w dwóch zasadniczych kierunkach: do otrzymania wyrobów twar -

dych i zmiękczonech.

Jedną z najważniejszych dziedzin stosowania plastyfikowanego PCW są izolacje i powłoki zewnętrzne /oponowe/ kabli i przewodów, folie, opakowania itp. Jakość wyrobów z plastyfikowanego PCW, ich własności elektryczne i fizyko-mechaniczne zależą głównie od składu mieszanki, jakości stosowanych surowców, rodzaju urządzeń przetwórczych oraz sposobu przetwarzania.

W przemyśle mieszanki przygotowuje się przeważnie w mieszalnikach typu Werner-Pfleiderer z mieszadłem w kształcie podwójnej litery "Z" /starszy typ urządzeń/ oraz w mieszalnikach fluidalnych będących nowoczesnym rozwiązaniem w tej dziedzinie.

Proces mieszania jest etapem wstępnym, mającym na celu równomierne rozprowadzenie składników w całej masie. Mieszanki zmiękczonego PCW o ziarnie typu "śnieżnej kuli" tworzą w określonych warunkach przetwórstwa "mieszanki suche" nazywane również mieszankami typu "dry blend". Zachowują one charakterystyczną dla polimeru postać proszku. Mieszanki te poddaje się procesowi żelowania na walcarkach, ugniatarkach, lub wyciarczarkach żelujących, w celu nadania im własności użytkowych.

W przetwórstwie polichlorku winylu istotne znaczenie posiadają następujące czynniki:

- a/ wybór urządzeń przetwórczych,
- b/ sposób i kolejność dodawania poszczególnych składników,
- c/ temperatura i czas mieszania,
- d/ temperatura i czas żelowania.

Zbyt krótki czas przetwórstwa lub za niska temperatura powodują nieodpowiednie własności fizyko-mechaniczne; zbyt długi

czas i zawyżona temperatura prowadzą do degradacji termicznej polimeru lub zmiany składu plastyfikatu.

Do badań własności reologicznych zachodzących w mieszankach plastyfikowanego polichlorku winylu w zakresie temperatur przetwórstwa, przy udziale dużych sił ścinających, stosuje się plastograf Brabendera [1-5]. Urządzenie to pozwala na badanie zmian zachodzących w procesie mieszania i żelowania. Pozwala to określić własności przerobowe mieszanek PCW, wstępnie ustalić parametry przetwórcze, szczególnie w przypadku zmian recepturowych, jak również zmian spowodowanych wprowadzeniem różnych gatunkowo surowców. Konstrukcja przyrządu pozwala na ciągłe, graficzne rejestrowanie zmian zachodzących w badanej mieszance, wykreślając krzywą zależności oporu plastycznego od czasu. Powstający w czasie pomiaru moment obrotowy przenosi się na zawieszony wahliwie urządzenie napędzające, sprzężone przez układ dźwigniowy z rejestratorem. Szczegółowy opis, działania i zastosowanie tego urządzenia zostały omówione w szeregu prac opublikowanych w czasopiśmie krajowych i zagranicznych [1-9].

2. Cel i metodyka pracy

Celem niniejszej pracy było przebadanie w plastografie Brabendera wpływu temperatury i czasu na proces mieszania i żelowania mieszanek plastyfikowanego polichlorku winylu.

Do badań stosowano plastograf Brabendera o pojemności komory mieszalnika wynoszącej 50 cm^3 . Wielkość wsadu wynosiła 50g, szybkość obrotów mieszadła 28 obr./min. Badania prowadzono w następujących zakresach temperatur:

- dla procesu mieszania od 298 K do 378 K

- dla procesu żelowania od 423 K do 453 K.

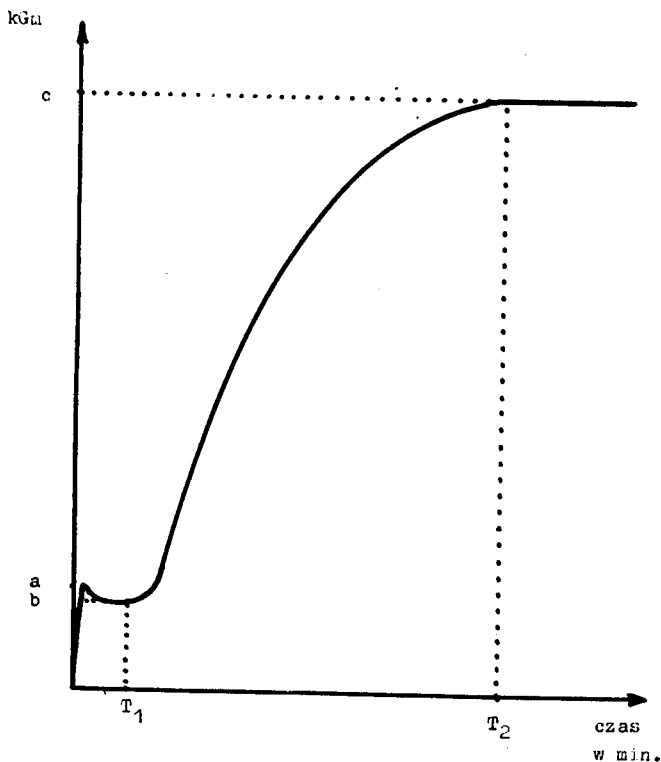
W drugim etapie badań mieszanki przygotowano w mieszalniku typu ML-200 w stałej temperaturze 385 K. Wielkość wsadu wynosiła 250 g, a czas mieszania 30 min. Do badań użyto polichlorku winylu suspensyjnego produkcji krajowej "Tarwiny1" S-68. Mieszanki przygotowywano w oparciu o stałą recepturę o następującym składzie:

polichlorek winylu	66,2 %
ftalan dwuoktylu	30,8 %
trójzasadowy siarczan ołowiu	2 %
dwuzasadowy stearynian ołowiu	1,0 %

Pomiary przebiegu mieszania w plastografie Brabendera prowadzono w następujący sposób. Wymieszane ręcznie składniki sypkie /PCW, stabilizatory/ wprowadzono do komory w ilości około 1/2 mieszaniny, dodawano całą ilość plastyfikatora i następnie za pomocą specjalnego klina z tłokiem wprowadzano pozostałą część składników sypkich. Czas załadowania komory wynosił około 20 sek. W celu przeprowadzenia pomiarów żelowania w zakresie temperatur 423 K - 453 K, otrzymaną mieszankę typu "dry blend" po oziębieniu do temperatury pokojowej wprowadzano za pomocą klina do komory plastografu. Czas załadowania komory /przy obracających się mieszadłach/ wynosił około 10 sek. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresów. Wykresy sporządzono z przeniesienia danych /krzywych/ wykreślonych przez plastograf. Oś rzędnych przedstawia wartość momentu obrotowego w kGm, oś odciętych - czas w minutach. Każde oznaczenie wykonywano trzykrotnie.

3. Omówienie wyników

W celu jednoznacznej interpretacji wyników na rysunkach 1 i 2 przedstawiono dwa typowe plastogramy, dotyczące procesu mieszania i żelowania z opisem ich przebiegu i charakterystycznych punktów.



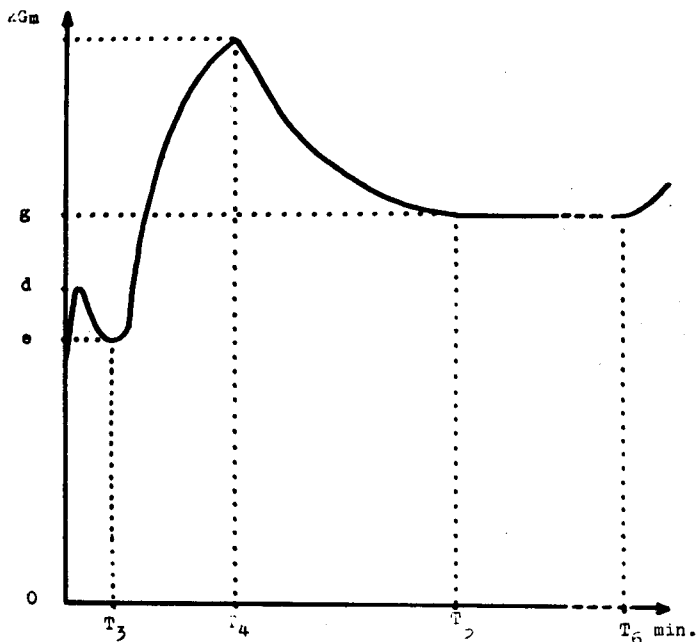
Rys.1. Typowy przebieg plastogramu dla procesu mieszania zmiękzonego PCW;

- a - wartość momentu obrotowego po napełnieniu komory mieszalnika,
- b - minimalny moment obrotowy,
- T_1 - czas osiągnięcia minimalnego momentu obrotowego,
- c - wartość maksymalnego momentu obrotowego,
- T_2 - czas osiągnięcia maksymalnego momentu obrotowego /otrzymanie "suchej mieszanki"/

Rysunek 1 przedstawia przebieg procesu mieszania składników sypkich i zmiękczaczy w komorze plastografu. W momencie napełniania komory mieszalnika następuje gwałtowny, chwilowy wzrost krzywej do punktu "a". Zauważono, że wartość momentu obrotowego w punkcie "a" związana jest ze sposobem napełniania komory, stosunkiem ilościowym PCW - zmiękczaczy, jak również ciężarem nasypowym ziarna polimeru [7]. Przyjmując sposób napełniania komory i stosunek PCW - zmiękczaczy jako stały, o wartości "a" decyduje ciężar nasypowy PCW. Dalsze mieszanie powoduje obniżenie wartości momentu obrotowego do punktu "b". Należy sądzić, że spowodowane to jest niewielkim zmniejszeniem objętości wprowadzonej mieszanki przez częściowe kapilarne wnikanie zmiękczacza w głąb ziaren, jak również z efektem smarującego działania plastyfikatora. Jednocześnie następuje ogrzewanie mieszanki od ścianek komory. Wzrost temperatury mieszanki powyżej temperatury zeszklenia powoduje zapoczątkowanie pęcznienia ziaren. Uwidacznia się to gwałtownym wzrostem krzywej plastogramu aż do punktu "c". Poczawszy od tego punktu wartość momentu obrotowego pozostaje stała, co świadczy, że proces mieszania w celu otrzymania suchej mieszanki został zakończony. W prowadzonych badaniach punkty "a", "b" i T_1 nie mają istotnego znaczenia. Decydujące znaczenie dla przebiegu późniejszego procesu żelowania ma jednak temperatura mieszania, a więc związane z nią punkty "c" i T_2 .

W przetwórstwie zmiękczonego polichlorku winylu następnym etapem jest proces żelowania gotowej mieszanki. Zmiany zachodzące na tym etapie można w sposób dokładny śledzić z przebiegu krzywej wykreślonej przez plastograf. Typowy przebieg plastogramu otrzymanego w procesie plastyfikacji termicznej

zmiękczonej mieszanki PCW przedstawia rysunek 2. Wprowadzenie



Rys. 2. Typowy przebieg plastogramu dla procesu żelowania mieszanki zmiękczonego PCW;

- d - wartość momentu obrotowego po napełnieniu komory mieszalnika,
- e - wartość minimalnego momentu obrotowego w czasie mieszania próbki,
- T_3 - czas do chwili zakończenia mieszania,
- f - wartość maksymalna momentu obrotowego w punkcie uplastycznienia,
- T_4 - czas do chwili osiągnięcia punktu uplastycznienia,
- g - wartość momentu obrotowego po osiągnięciu równowagi dynamicznej,
- T_5 - czas do chwili osiągnięcia równowagi dynamicznej /czas żelatynizacji/,
- T_6 - czas, po którym moment obrotowy wzrasta /suma efektów destrukcji i sieciowania/

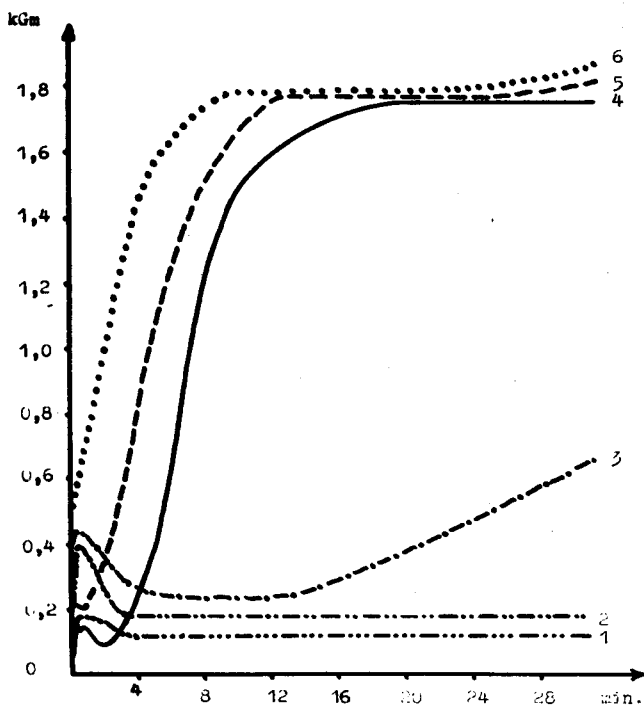
zimnej mieszanki do komory mieszalnika /posiadającej ustaloną temperaturę umożliwiającą żelowanie mieszanki/ odbywa się za pomocą specjalnego urządzenia do szybkiego ładowania. Szybkie napełnianie mieszalnika badaną próbką /około 10 sek./ przy obracających się mieszadłach, powoduje chwilowy wzrost momentu obrotowego w punkcie "d", następnie w większości przypadków obserwuje się spadek i ponowny wzrost /punkt "e"/ związany z mieszaniem próbki w postaci proszku. Stwierdzono, że wartości punktów "e" i "d" zależą w jednakowych warunkach pomiaru od szybkości napełnienia komory oraz od ciężaru nasypowego i stałej wartości K. Współzależność powyższych wpływów jest trudna do jednoznacznej interpretacji. Jednakże stwierdzono, że PCW o niższej wartości K i większym ciężarze nasypowym stawia podczas mieszania na ogół mniejszy opór [4,6,7]. Dla danej mieszanki wartość odcinka $O - T_3$ zależy w głównej mierze od temperatury, w jakiej prowadzi się proces żelowania. Im wyższa temperatura komory, tym odcinek $O - T_3$ jest krótszy. Wskutek ogrzewania się próbki od ścianek gorącej komory mieszalnika, jak również ciepła wytworzonego pod wpływem tarcia, temperatura mieszanki gwałtownie wzrasta. Powoduje to zapoczątkowanie procesu uplastyczniania mieszanki, co uwidacznia się szybkim wzrostem momentu obrotowego /odcinek "e" - "f"/. Następuje mięknięcie ziaren PCW, początkowo w warstwach zewnętrznych, a następnie postępuje w głąb. Powoduje to dalszy wzrost współczynnika tarcia występującego pomiędzy przemieszczanymi między sobą ziarnami. W dalszym ciągu wzrasta ilość ciepła powstała w wyniku tarcia i ogrzewania od ścianek komory. W mieszankach o składzie odpowiadającym twardemu PCW temperatura stapiania masy może znacznie przekroczyć temperaturę komory

mieszalnika [10]. Olej cyrklujący spełnia wtedy rolę środka chłodzącego. W przypadku zaś mieszanek zmiękczonych różnice pomiędzy temperaturą mieszanki a temperaturą komory są niewielkie. Przebieg uplastyczniania badanej mieszanki w odcinku czasowym $T_3 - T_4$ uwidacznia się na krzywej plastogramu /oprócz jej gwałtownego wzrostu/ przez postępujący w czasie trwania doświadczenia wzrost szerokości pasma krzywej. Dopóki w mieszalniku znajduje się masa w postaci proszku, otrzymujemy małą szarokość pasma krzywej. Z chwilą zapoczątkowania tworzenia się aglomeratów obserwuje się na plastogramie wzrost szerokości pasma. Z powodu pewnej sprężystości uplastycznianej mieszanki, na plastogramie uwidaczniają się wahania momentu obrotowego dookoła wartości średniej, zwiększające się w czasie. Oceny szerokości pasma krzywej można dokonać bezpośrednio z plastogramu wykreślonego przez aparat. Przedstawione w niniejszej pracy wykresy są wartością średnią szerokości krzywej. Jako czas uplastycznienia przyjmuje się na plastogramie wartość T_4 , w której plastogram osiąga wartość maksymalną /punkt "f"/. W szeregu doświadczeń, w których przy stałej recepturze zmienia się tylko rodzaj polimeru, można z odczytanej wartości "g" porównywać opory plastyczne mieszanek w stanie stopionym różnych gatunków PCW [8,9]. Odległość odcinka plastogramu zawartego między $T_5 - T_6$ a osią odciętych jest miarą ciężaru cząsteczkowego /liczba K / badanego typu PCW. Na rysunku 2 zaznaczono po czasie T_6 wzrost krzywej plastogramu. Wzrost ten bywa w niektórych typach PCW poprzedzony chwilowym obniżeniem się wartości momentu obrotowego, związanym z gwałtowną degradacją polimeru. Wzrost zaś krzywej jest wypadkową dwóch procesów, degradacji i sieciowania, z których ten ostatni jest procesem dominującym. Badania

mieszanek PCW za pomocą plastografu Brabendera prowadzono w niniejszej pracy do czasu osiągnięcia stałej wartości "g". Sledzenie dalszego przebiegu plastogramu, aż do wzrostu krzywej, nie było przedmiotem badań ze względu na spadek optymalnych własności użytkowych i przetwórczych materiału. Badanie odcinka krzywej w przedziale $T_5 - T_6$ i powyżej może dać jednak szereg cennych wiadomości dotyczących działania wprowadzonych stabilizatorów, możliwości zastosowania nawrotów technologicznych danej mieszanki bez widocznych zmian jej własności itp.

W celu ustalenia warunków mieszania przeprowadzono pomiary przebiegu absorpcji i pęcznienia ziaren PCW we ftalanie dwuoktylu /DOF/ w temperaturze od 298 K do 378 K. Otrzymane plastogramy zestawiono na rysunku 3. Kryterium oceny zakończenia procesu mieszania jest ustalenie się stanu równowagi w punkcie "c". Po tym czasie mieszanka posiada postać "dry blend".

Podczas mieszania w temperaturze od 298 K do 338 K następuje tylko częściowe wnikanie plastyfikatora w głąb ziaren. Krzywa przyjmuje po czasie trzech minut wartość stałą, jednakże bardzo niska wartość momentu obrotowego świadczy o dużej zawartości wolnego plastyfikatora działającego w charakterze smaru. Po 32 minutach mieszania wyjęta z mieszalnika próbka nie wykazuje jeszcze cech "suchej mieszanki". Temperatura 348 K jest również zbyt niska dla przeprowadzenia mieszanki w postać suchą w ciągu 30 minut /krzywa 3/. Następuje wprawdzie łagodny wzrost krzywej po czasie około 14 minut, świadczący o zapoczątkowaniu procesu pęcznienia, jednakże wzrost ten przebiega zbyt wolno. Po 32 minutach mieszanka również nie posiada wymaganej postaci suchego proszku. W temperaturze 358 K /krzywa 4/ przebieg procesu absorpcji i pęcznienia ziaren jest już zakończo-



Rys.3. Plastogramy procesu mieszania DOF z PCW w różnych temperaturach:

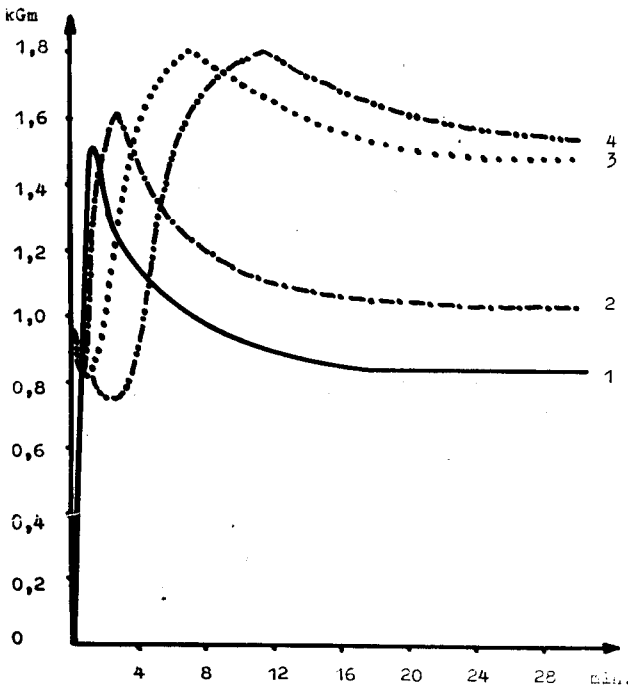
krzywa 1 - 298 K, 2 - 338 K, 3 - 348 K, 4 - 358 K, 5 - 368 K, 6 - 378 K

ny po czasie około 20 minut. Mieszanka posiada żądaną postać suchego proszku, nie ulegającą zmianie w okresie 30 minut mieszania. Dużą różnicę w krzywych mieszania dla temperatury 348 K i 358 K należy tłumaczyć przekroczeniem temperatury zeszklenia PCW /t.j. około 353 K/, dzięki czemu czas pęcznienia ziaren zostaje znacznie skrócony. W temperaturze 368 K i 378 K proces mieszania zostaje zakończony po czasie odpowiednio 14 do 15 minut. Przed upływem 30 minut krzywe przebiegu procesu mieszania dla tych prób ponownie wzrastają, jednocześnie wzrasta szero-

kość pasma plastogramu. Świadczy to o zapoczątkowaniu procesu uplastyczniania i agregacji ziaren. Mieszanki w obu tych przypadkach po wyjęciu z mieszalnika, oprócz pojedynczych ziaren, zawierają mechanicznie trwałe agregaty ziaren.

Na podstawie analizy krzywych na rysunku 3 ustalono optymalną temperaturę mieszania wynoszącą 358 K, w której sporządzono wszystkie stosowane do dalszych badań mieszanki.

Celem ustalenia wpływu temperatur na proces żelowania przeprowadzono badania w temperaturach: 423 K, 433 K, 443 K i 453 K. Przebieg plastogramów żelowania mieszanek w tych temperaturach przedstawiono na rysunku 4. Z porównania przedstawi-



Rys. 4. Plastogramy procesu żelowania mieszanek zmiękczonego PCW w różnych temperaturach:

krzywa 1 - 453 K, 2 - 443 K, 3 - 433 K, 4 - 423 K

nych krzywych wynika, że im wyższa jest temperatura żelowania, tym krótszy jest czas potrzebny do osiągnięcia punktu uplastycznienia i krótszy jest czas żelatynizacji. W temperaturze 453 K mieszanki osiągną punkt uplastycznienia po czasie około 1 minuty, czas żelowania zawarty jest w granicach 18 minut. Na podstawie analizy krzywych stwierdzono, że obniżenie ustalonej temperatury żelowania mieszanki o około 15 K - 20 K powoduje konieczność przedłużenia czasu prowadzenia procesu żelowania praktycznie dwukrotnie. Jednocześnie prowadzenia procesu w optymalnie wysokiej temperaturze zmniejsza obciążenie urządzeń przetwórczych. Dla przykładu wartość oporu plastycznego mieszanki dla parametrów "g" i "f" w temperaturze 423 K wynosi odpowiednio 1,73 kGm i 1,44 kGm, w temperaturze zaś 453 K 1,44 kGm i 0,8 kGm. Z przedstawionych wykresów wynika praktycznie liniowa zależność, tak wartości maksymalnego momentu obrotowego w punkcie uplastycznienia, czasu potrzebnego do jego osiągnięcia T_4 , jak również czasu żelatynizacji T_5 w funkcji temperatury. Stosunkowo mniejsza różnica w wartościach "f", T_4 i T_5 występuje dla temperatur 432 K - 433 K i 443 K-453 K, największa zaś w zakresie temperatur 433 K - 443 K.

Reasumując, należy stwierdzić, że badana mieszanina i plastyfikacji termicznej mieszanek zmiękczonego PCW sygnalizują istotny wpływ temperatury na przebieg badanych procesów. Stosowanie optymalnie wysokich temperatur przetwórstwa nie tylko pozwala skrócić czas przerobu, lecz jednocześnie może zmniejszyć pobór mocy urządzeń przetwórczych. Należy podkreślić duże możliwości oceny własności przerobowych mieszanek PCW za pomocą plastografu. Szybkość przeprowadzania pomiarów, duża powtarzalność wyników, możliwość wyznaczenia poszczególnych

parametrów przetwórczych tak podczas procesu mieszania jak i plastyfikacji termicznej przemawiają za szerszym stosowaniem tego urządzenia.

Ocena różnic we własnościach przerobowych PCW możliwa jest do przeprowadzenia bezpośrednio za pomocą plastografu Brabendera. Jednakże wyznaczenie konkretnych parametrów przetwórczych dla urządzeń produkcyjnych wymaga dokonania niezbędnej korekty w zakresie różnic występujących pomiędzy tymi urządzeniami a plastografem Brabendera. W przypadku konkretnych receptur stosowanych w produkcji poliwinilitów należy jednakże ustalić optymalne parametry przetwórcze. Jak wynika bowiem z danych literaturowych [11] i prac własnych, niewielka zmiana stosunku ilościowego poszczególnych składników mieszanki może w sposób decydujący wpłynąć na własności przerobowe stosowanych mieszanek jak i na jakość gotowych wyrobów.

Literatura

1. Goodrich J.E., Porter R.S.: Polymer Engineering and Sci., 7, 1, /1967/.
2. Schramm G.: VDJ - Berichte, 130, 31, /1968/.
3. Touchette N.W., Seppela H.J., Darby J.R.: Plastics Technology, 7, /1964/.
4. Hartman A., Glander F.: Kolloid Zeitschrift, Heft 2/3 Band 137, 79, /1954/.
5. Instrukcja obsługi i informacje techniczne firmy Brabender OHG, Duisburg am Rhein.

6. Małyszew L.M., Sztarkman B.P.: *Plast. Massy*, 12, 19, /1971/.
7. Misterek B.: *Polimery*, 17, 529, /1972/.
8. Żak J.: *Polimery*, 7, 276, /1962/.
9. Misterek B.: *Polimery*, 17, 628, /1972/.
10. Walkóber Z., Revesz H., Wolanek H.: *Algemeine und Praktische Chemie*, 21, 2, /1970/.
11. Literaturverzeichnis Veröffentlichungen über BRABENDERE -
Geräte.

ESTIMATION OF SOME PREFABRICATION PROPERTIES OF THE
PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE USING THE BRABENDER
PLASTOGRAPH

Summary

Typical plasti - Corder torque curve for mixing and gel-
lation PVC - plasticizer compounds and the interpretation me-
thod of results was discussed. Effect of temperatures on mix-
ing and gellation PVC "Tarwinyl" S-68 - dioctyl phthalate com-
pounds was determined.

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ПЕРЕРЕБАТЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА
ПЛАСТОГРАФЕ БРАБЕНДЕРА

Резюме

Обсуждены типичные пластограммы процессов перемишивания и желатинирования смесей суспензионного поливинилхлорида /ПВХ/ марки "Tarwinyl" S - 68 и диоктилфталата, на пластографе Брабендера.

Исследовано влияние температуры на процесс перемишивания.

Была проведена оценка желатинирования приготовленных смесей ПВХ в пределах температур 423К - 453К.

Определены оптимальные параметры перемишивания и желатинирования, обозначены типичные точки пластограммы.

Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy

Gz

733

314

1976

Cena zł 10,—