

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

ZESZYTY NAUKOWE NR 166

CHEMIA I TECHNOLOGIA  
CHEMICZNA 9

G<sub>2</sub>  
733

BYDGOSZCZ - 1989



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

ZESZYTY NAUKOWE NR 166

CHEMIA I TECHNOLOGIA  
CHEMICZNA 9

C<sub>2</sub>  
735

BYDGOSZCZ - 1989

**PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO**  
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

**REDAKTOR NAUKOWY**  
doc. dr hab. Jacek Szymura

**OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE**  
mgr Halina Klupczyńska, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora  
Akademii Techniczno-Rolniczej  
w Bydgoszczy

ISSN 0208-6360

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ  
W BYDGOSZCZY**

---

Wyd. I. Nakład 150. Ark. aut. 3,3 ark. druk. 3,75. Papier drukowy kl. V, 71 g/m<sup>2</sup>, B-1  
Oddano do druku w grudniu 89 r. Druk ukończono w styczniu 1990 r.  
Cena 200 zł  
Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR, Bydgoszcz, ul. Olszewskiego 20  
Zamówienie nr 1/90.

№ 1/90

## Spis treści

	str.
1. Jolanta Kin - Modyfikacja drewna żywicą furfuralowo-acetonową (FAKO) .....	5
2. Leonard Kopiński - Zastosowanie odpadów celulozowo-papierniczych do wglębnej hodowli grzybni grzybów wyższych .....	13
3. Kazimierz Piszczek - Wpływ dodatku diwinylobenzemu na niektóre właściwości plastyfikowanego poli/chlorku winylu/ .....	23
4. Marek Wójcik - Badanie kinetyki inwersji sacharozy przez drożdże <i>Saccharomyces cerevisiae</i> unieruchomione w alginianie wapniowym .....	31
5. Stanisław Zajchowski - Badania właściwości przetwórczych oraz stopnia żelowania plastyfikowanego PCW .....	39



Jolanta Kin

### MODYFIKACJA DREWNA ŻYWICĄ FURFURALOWO-ACETONOWĄ (FAKO)

Przeprowadzono modyfikację drewna buka, brzozy i sosny żywicą furfuralowo-acetonową (FAKO). Stwierdzono, że drewno zmodyfikowane żywicą FAKO posiada zwiększoną twardość i wytrzymałość w stosunku do drewna wyjściowego. Przeprowadzono również analizę termiczną próbek. Określono zakres temperaturowy aktywnej termolizy oraz ubytek masy drewna w tym zakresie dla danego gatunku drewna i porównano te wartości dla drewna zmodyfikowanego i niemodyfikowanego.

#### 1. WSTĘP

Drewno dla polepszenia właściwości oraz przedłużenia trwałości użytkowej poddaje się modyfikacji. Zmodyfikowane syntetycznymi polimerami drewno okazuje się być nowym materiałem o złożonej strukturze i innych doskonalszych fizyko-chemicznych właściwościach [1, 3, 4, 9, 10, 11].

Znaczne polepszenie właściwości drewna uzyskuje się przy zastosowaniu jako substancji modyfikujących polistyrenu i polimetakrylanu metylu [2, 7, 8, 9]. Substancjami przydatnymi do modyfikacji mogą być również odpowiednio spreparowane żywice fenolowe i aminowe [2, 3, 11, 16], a także wielofunkcyjne żywice aldehydowe [7, 11, 15]. Produkcji tych ostatnich poświęcono wiele uwagi [11, 14, 15].

Właściwości uzyskanego kompozytu są uzależnione od gatunku drewna i różnorodnej zawartości substancji ekstrakcyjnych wpływających na stopień konwersji monomeru w polimer [1, 3].

W Katedrze Chemii i Technologii Drewna w ramach prac nad modyfikacją drewna nowymi, niestosowanymi żywicami przeprowadzono badania nad zastosowaniem do modyfikacji drewna żywicy furfuralowo-acetonowej (FAKO) [6]. Wstępne badania wykazały, że jest to możliwe przy zastosowaniu jako katalizatora kwasu lignosulfonowego uzyskiwanego z ługów posiaraczynowych będących produktem ubocznym w procesie roztwarzania drewna metodą siarczynową [12].

Celem pracy było zbadanie niektórych właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych drewna naturalnego i zmodyfikowanego żywicą FAKO, a także zbadanie wpływu podwyższonej temperatury na drewno naturalne i zmodyfikowane polimerem FAKO.

## 2. METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia kompozytów drewno-polimer zaatosowano drewno buka, brzozy i sosny o wilgotności 10 % i wymiarach 17 x 30 x 60 mm (odpowiednio w przekroju stycznym, promieniowym i poprzecznym).

Proces nasycenia drewna przeprowadzano następująco: powietrznie suche próbki (po nagraniu w suszarce 378 K /105°C/, 1 h) impregnowano roztworem kwasu lignosulfonowego w atmosferze azotu przy ciśnieniu 0,4 MPa w temperaturze 313 K /40°C/ i w czasie 4 h. Następnie nasycano je żywiołą FAKO w solpanie (mieszanka aceton + woda w stosunku 1:1) w temperaturze 313 K /40°C/ i czasie 8 h, po czym przeprowadzono proces polimeryzacji w przeciągu 5h, w temperaturze 423 K /150°C/. Badania powyższe przeprowadzono przy 20 % nadmiarze żywicy FAKO w stosunku do kwasu lignosulfonowego.

Stopień nasycenia drewna impregnatem oraz stopień nasycenia drewna polimerem wyrażono w procentach masy zupełnie suchych próbek przed impregnacją. Właściwości wytrzymałościowe drewna - twardość i wytrzymałość na ściskanie - określono zgodnie z obowiązującymi normami PN-65/D-04215 i PN-67/D-04224.

Analizę termiczną drewna wykonano na derywatografie węgierskim systemu Paulik-Paulik w warunkach dynamicznych, przy szybkości wzrostu temperatury 0,167 deg/s, w atmosferze gezu obojętnego stosując przedział temperatur 273 - 1173 K /0 - 900°C/. Zarejestrowano krzywe termogravimetryczne (TG) oraz różnicowe krzywe termoanalityczne (DTA).

## 3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki dotyczące badanych właściwości drewna naturalnego i zmodyfikowanego żywicą furfuralowo-acetonową przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 1.

Z uzyskanych danych wynika, że zmodyfikowane żywicą furfuralowo-acetonową drewno buka, brzozy i sosny posiada zwiększoną twardość oraz zwiększone właściwości wytrzymałościowe w porównaniu do drewna naturalnego. Największy wzrost twardości występuje dla drewna brzozowego we wszystkich trzech przekrojach. I tak twardość zwiększa się w przekroju promieniowym z wartości 4,21 kG/mm<sup>2</sup> do wartości 9,5 kG/mm<sup>2</sup>, a więc o 125,6 %, w przekroju poprzecznym od wartości 5,81 kG/mm<sup>2</sup> do wartości 9,5 kG/mm<sup>2</sup>, tj. o 63,5 %, w przekroju stycznym z wartości 3,96 kG/mm<sup>2</sup> do wartości 7,82 kG/mm<sup>2</sup>, a więc o 97 %.

Na podkreślenie zasługuje również znaczny wzrost twardości dla buka. Dla kierunku poprzecznego następuje wzrost twardości z wartości 7,95 kG/mm<sup>2</sup> do wartości 13,64 kG/mm<sup>2</sup>, tj. o 67 %.

Najniższy wzrost twardości występuje dla sosny, gdzie twardość w kierunku poprzecznym zmienia się z wartości 7,26 kG/mm<sup>2</sup> do 11,37 kG/mm<sup>2</sup>, tj.

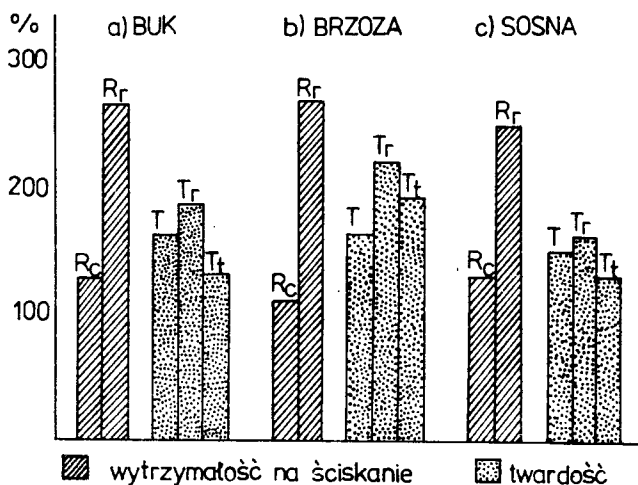


o 56,6 %. W kierunku promieniowym twardość zmienia się z wartości 5,26  $\text{kg/mm}^2$  do wartości 8,49  $\text{kg/mm}^2$ , tj. o 61,1 % i w kierunku stycznym z wartości 6,03  $\text{kg/mm}^2$  do wartości 7,69  $\text{kg/mm}^2$ , tj. o 27,5 %.

Tabela 1

Charakterystyka drewna modyfikowanego, w porównaniu z drewnem niemodyfikowanym

Właściwość	Drewno niemodyfikowane			Drewno modyfikowane		
	buk	brzoza	sosna	buk	brzoza	sosna
Gęstość [ $\text{g/cm}^3$ ]	0,65	0,60	0,41	0,70	0,64	0,46
Stopień nasycenia impregnatem [%]	-	-	-	10,2	12,2	13,2
Stopień nasycenia polimerem [%]	-	-	-	39,9	34,5	17,2
Wytrzymałość na ściskanie MPa						
- kierunek poprzeczny	82,45	75,6	61,8	110,0	88,32	78,21
- kierunek promieniowy	22,58	20,58	10,62	61,76	55,82	26,7
Twardość [ $\text{kg/mm}^2$ ]						
- kierunek poprzeczny	7,95	5,81	7,26	13,64	9,5	11,37
- kierunek promieniowy	6,18	4,21	5,26	12,10	9,5	8,49
- kierunek styczny	6,32	3,96	6,03	8,73	7,82	7,69

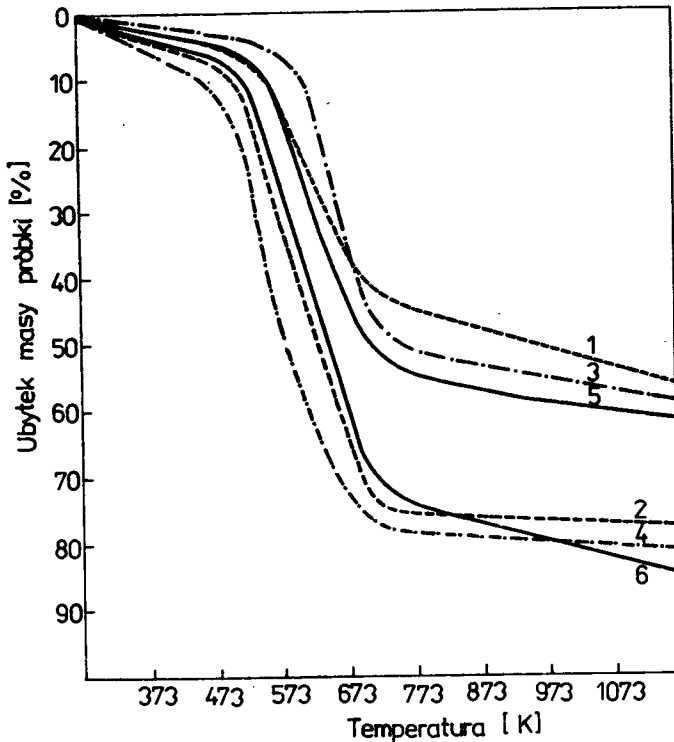


Rys.1. Właściwości drewna: a - buka, b - brzozy, c - sosny zmodyfikowanego PF (polimerem FAKO) wyrażone w % właściwości drewna naturalnego:

- $R_c$  - wytrzymałość na ściskanie w kierunku poprzecznym,
- $R_r$  - wytrzymałość na ściskanie w kierunku promieniowym,
- T - twardość Brinella przy sile działającej w kierunku poprzecznym,
- $T_t$  - twardość Brinella przy sile działającej w kierunku stycznym,
- $T_r$  - twardość Brinella przy sile działającej w kierunku promieniowym

Na podkreślenie zasługuje znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie w kierunku promieniowym o ponad 100 % dla wszystkich trzech rodzajów drewna, a także wzrost o około 30 % wytrzymałości na ściakanie dla buka.

Uzyskane próbki zmodyfikowanego drewna buka, brzozy i sosny poddano badaniom derywatograficznym, tj. badaniom oddziaływania podwyższonej temperatury. Zarejestrowane krzywe TG (rys.2) obrazujące ubytek masy w funkcji temperatury posiadają charakter skokowy, co upoważnia do stwierdzenia, że dla uzyskanych kompozytów drzewnych można wyróżnić obszar temperaturowy aktywnej termolizy.



Rys.2. Derywatogram próbek drewna

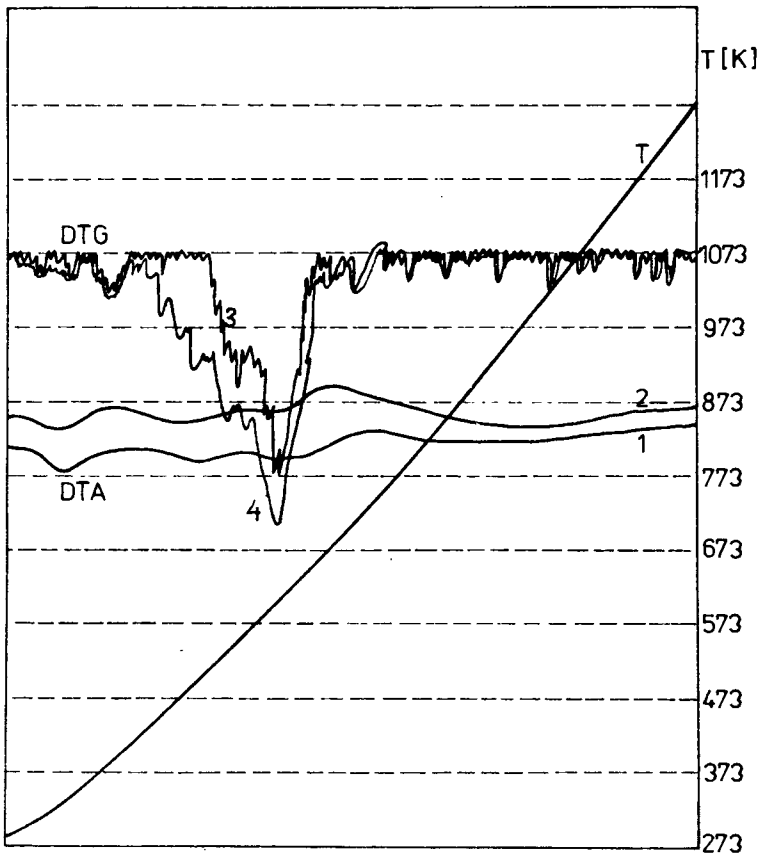
- 1 i 2 - krzywe TG dla niemodyfikowanego i modyfikowanego drewna buka  
 3 i 4 - krzywe TG dla niemodyfikowanego i modyfikowanego drewna brzozy  
 5 i 6 - krzywe TG dla niemodyfikowanego i modyfikowanego drewna sosny

Zakres temperaturowy aktywnej termolizy dla próbek drewna naturalnego buka, brzozy i sosny oraz zmodyfikowanego polimerem FAKO przedstawiono w tabeli 2. Z powyższej tabeli wynika, że początek termicznego rozkładu drewna zmodyfikowanego następuje w temperaturze niższej, niż dla drewna naturalnego (dla danego gatunku drewna). Ubytek masy w zakresie aktywnej termolizy badanych próbek osiąga wartość najniższą dla buka niemodyfikowanego - 32 %, zaś najwyższą dla sosny modyfikowanej polimerem FAKO - 62 %.

Tabela 2

Zmiany masy próbek w czasie analizy termicznej  
w obszarze aktywnej termolizy

Próbka	Zakres temperatur aktywnej termolizy K /°C/	Ubytek masy próbki w zakresie temperatur aktywnej termolizy %
Buk niemodyfikowany	573 - 693 /300 - 420/	32
Buk modyfikowany	513 - 693 /240 - 420/	61
Brzoza niemodyfikowana	593 - 693 /320 - 420/	38
Brzoza modyfikowana	493 - 693 /220 - 420/	60
Sosna niemodyfikowana	573 - 693 /300 - 420/	42
Sosna modyfikowana	503 - 693 /230 - 420/	62



Rys.3. Derywatogram próbek drewna

1 i 3 - krzywe DTA i DTG dla niemodyfikowanego drewna brzozy  
2 i 4 - krzywe DTA i DTG dla modyfikowanego drewna brzozy

Zarejestrowane krzywe termooanalityczne DTA (rys.3) wykazują w obszarze temperatur aktywnej termolizy maksima endotermiczne związane z wydzieleniem się wody, a także maksima egzotermiczne związane z wydzieleniem się metanolu, kwasu octowego i węglowodorów. Podobny przebieg tych krzywych świadczy o podobnym mechanizmie procesu termolizy.

#### 4. WNIOSKI

1. W wyniku modyfikacji drewna buka, brzozy i sosny żywicą furfuralowo-acetonową uzyskano kompozyty drzewne o innych, polepszonych właściwościach fizyko-chemicznych i mechanicznych.
2. Najwyższą twardość oraz najwyższą wytrzymałość na ściskanie posiada kompozyt bukowy.

#### LITERATURA

- [1] Askadski A.A., Matwiejew I.I.: Chemiczeskoje strojenie i fiziczeskije swojstwa, Izd. Chimija, Moskwa 1983, s.104
- [2] Bierlińska I.: Holztechnologie, 12, 164 (1978)
- [3] Dolacis J.A.: Radiacionno-chimiczeskoje modifitsirowanie drierwiesiny, Izd. Zinatne, Riga 1985
- [4] Ernisz P.P.: Chimija drierwiesiny, 1, 8 (1977)
- [5] Gulbies J., Roaence K.A., Berzon A.: Osobiennosti swojstw modifitsirowannoj drierwiesiny, Izd. Zinatne, Riga 1983
- [6] Kin Z.: Badania nad otrzymaniem żywicy furfuralowo-acetonowej (FAKO). Katedra Chemii i Technologii Drewna, ATR Bydgoszcz, 1984, praca niepublikowana
- [7] Koszkińska N.A., Pornole M.J., Aurna J.: O radiacionno-chimiczeskoj modifitsiacji drierwiesiny, Izd. Zinatne, Riga 1967
- [8] Ławniczak M.: Folia Forestalia Polonica, 10, 55 (1971)
- [9] Ławniczak M.: Holztechnologie, 17, 82 (1976)
- [10] Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. Opis wynalazku polskiego nr 81908
- [11] Meyer J.A.: Wood Science, 14, 49 (1981)
- [12] Pat. PRL nr 35657 (1952)
- [13] Rorkich E.: Paperi ja puu, 4, 257 (1968)
- [14] Sutjagina S.E., Sutjagin L.A.: Modifitsirowanie rozlicznych porod drierwiesiny metilmetakrilatam. Mat. Konferencii po teoreticzeskim aspektam modifitsirowanija drierwiesiny, Riga 1983, s.115

- [15] Szutow G.M., Erdman M.E., Sołomacha A.: Primiennienije fenol-formaldehidnych smoł dla modyfikacii drierwiesiny, Mat. Konferencii, Mińsk 1977, s.79
- [16] Szutow G.M.: Połuczjenije drierwiesno plasticzeskogo materiała na osnowie fenolspiritow z ispolzowanijem energii S.W.Cz., Mat. Konferencii, Mińsk 1977, s.80

#### MODIFICATION OF WOOD BY POLYMER FURFURAL-ACETONE (FAKO)

##### Summary

Modification of wood beech, birch and pine by impregnating agent ligno-sulphonic acid and polymer furfural-acetone (FAKO) was examined.

Results found in this investigation indicate that in comparison to natural wood obtained lignomers demonstrate increased hardness and increased resistance.

The thermal analysis was made. Thermogravimetric curves (TG) and differential thermoanalytical curves (DTA) of samples were recorded.

#### МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ФУРФУРАЛО-АЦЕТОНОВОЙ СМОЛОЙ /ФАКО/

##### Резюме

Провели модификацию древесины бука, берёзы и сосны при помощи фурфурало-ацетоновой смолы в присутствии лигносульфоновой кислоты. Результаты этих исследований показывают, что в сравнении с натуральной древесиной полученные лигномеры характеризуются увеличенной твёрдостью и увеличенной прочностью. Провели термический анализ, а также записали термогравиметрические кривые /ТК/ и дифференциальные термоаналитические кривые /ДТА/ проб.



Leonard Kopiński

ZASTOSOWANIE ODPADÓW CELULOZOWO-PAPIERNICZYCH  
DO WGLĘBNEJ HODOWLI GRZYBNI GRZYBÓW WYŻSZYCH

Przeprowadzono badania wglębnej hodowli grzybni bocznika ostrygowatego *Pleurotus ostreatus* i pieczarki *Agaricus bisporus* w płynnych podłożach zawierających odpady celulozowo-papiernicze. Stwierdzono, że badane odpady nie były dobrym podłożem dla grzybni pieczarki. Grzybnia bocznika w niektórych odpadach wykazywała bardzo dobry wzrost i swoiste właściwości aromatyzująco-smakowe.

1. WSTĘP

Dotychczas głównym źródłem białka otrzymywanego na drodze mikrobiologicznej jest hodowla bakterii, drożdży i grzybów pleśniowych w podłożach, gdzie źródłem węgla są węglowodany, węglowodory lub alkohola syntetyczne [5, 6, 11]. W ostatnich latach szczególną uwagę zwraca się na celulozę, jako łatwo dostępne i odnawialne źródło węgla w procesach mikrobiologicznych. Istnieją jeszcze, praktycznie niewyczerpalne, zasoby celulozy w postaci drewna, słomy i innych produktów roślinnych, a zwłaszcza w postaci niezwykle uciążliwych dla środowiska odpadów celulozowo-papierniczych. Tak atrakcyjne źródło węgla jak celuloza nie jest należycie wykorzystywane z uwagi na trudności w przyswajaniu jej przez mikroorganizmy produkujące białko. Substraty zawierające celulozę muszą więc być poddane drogiej i pracochłonnej obróbce wstępnej, rzutuującej w poważnym stopniu na koszt uzyskiwanego białka i opłacalność tej technologii [1, 3, 10, 14-16]. Istnieją jednak w przyrodzie mikroorganizmy, które są w stanie przyswajać substraty niedostępne dla bakterii i drożdży. Do tej grupy należą między innymi grzyby wyższe. Niektóre workowce (*Ascomycetes*) i niektóre podstawczaki (*Basidiomycetes*) są wyposażone w bogaty aparat enzymatyczny, dzięki któremu mogą przyswajać na przykład naturalną, nie obrobioną wstępnie celulozę. Te cenne własności grzybów wyższych nie zostały dotychczas w należyтым stopniu wykorzystane do produkcji biomasy z substratów zawierających celulozę. Biomasa grzybów wyższych, poza właściwościami odżywczymi wynikającymi z obecności białka, witamin i soli mineralnych, posiada również korzystne cechy aromatyzująco-smakowe [4]. Może więc być ona cennym składnikiem produktów żywnościowych, a także zastąpić grzybnię handlową w procesie produkcji owocników [8].

Przeprowadzono badania nad wgłębną hodowlą grzybni grzybów wyższych w płynnych podłożach, zawierających odpady celulozowo-papiernicze, wzbogacone między innymi składnikami zawartymi w niektórych odpadach rolno-spożywczych.

## 2. STOSOWANE GRZYBY I ODPADY

Do hodowli wgłębnej w płynnych podłożach stosowano grzybnię bocznika ostrygowatego *Pleurotus ostreatus* NB-80 oraz grzybnię pieczarki *Agaricus bisporus* OCNOS-13. Używano również grzybnię twarżniaka pospolitego *Lentinus edodes*, którego enzymami rozkładano wstępnie celulozę lub inne składniki badanych odpadów. Grzybnię tych grzybów otrzymano ze Specjalistycznego Gospodarstwa Uprawy Grzybni „Nad Brdą” w Bydgoszczy. Do wstępnego rozkładu celulozy lub innych składników obecnych w odpadach używano też enzymów wydzielanych przez grzybnię kani *Macrolepiota procera*, którą wyhodowano z owocników zebranych w lesie.

Badane odpady celulozowo-papiernicze pochodziły z Bydgoszczy i okolic (z kampanii 1985/86), a ich skład, wyznaczony znanymi powszechnie metodami [12], został przedstawiony w tabeli 1.

Tabela 1

Odpady celulozowo-papiernicze stosowane do wgłębnej hodowli grzybni bocznika i pieczarki

Nr	Nazwa odpadu	Stężenie składników [%]					
		sucha masa	białko ogólne	celuloza	hemice-lulozy	substancje redukujące	pen-tozy
1	Tektura makulaturowa	93,16	0,12	63,15	13,88	-	-
2	Słoma pszenna	93,62	0,83	53,47	-	1,29	-
3	Słoma rzepakowa	94,26	0,81	48,16	-	2,34	-
4	Ługi posiarczynowe	8,33	-	-	-	1,85	0,95

Tekturę makulaturową rozwiókniano na sucho w młynie udarowym, natomiast słomę pszenną i rzepakową mielono i przesiewano przez sito o oczkach 0,385 mm - do badań stosowano frakcję podsitową.

Odpady rolno-spożywcze, wzbogacające podłoża celulozowo-papiernicze, również pochodziły z Bydgoszczy, a ich składy zostały przedstawione w tabeli 2. Dodatkowo niektóre płynne podłoża uzupełniano składnikami mineralnymi, takimi jak  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{MgSO}_4$ .



Tabela 2

Odpady rolno-spożywcze wzbogacające płynne podłoża celulozowo-papiernicze stosowane w hodowli grzybni boczniaka i pieczarki

Nr	Nazwa odpadu	Stężenie składników [%]					
		sucha masa	białko ogólne	laktoza	substancje redukujące	skrobia	celuloza
1	Serwatka kwasowa	6,47	0,84	4,84	-	-	-
2	Serwatka kwasowa po oddzieleniu białka	5,70	0,02	4,75	-	-	-
3	Suchy miękisz chleba	92,40	13,08	-	2,76	74,02	-
4	Gęstwa drożdży piwnych	22,24	14,50	-	5,62	-	1,15

### 3. PŁYNNNE PODŁOŻA STOSOWANE DO HODOWLI GRZYBNI

Podłoża hodowlane komponowano z odpadów celulozowo-papierniczych przez dokładne zmieszanie ich z odpadami rolno-spożywczymi lub składnikami mineralnymi w środowisku płynnym. Powstałe zawiesiny cząstek stałych poddawano jeszcze dodatkowo homogenizacji w homogenizatorze. Odczyn tych podłoży był regulowany za pomocą 25 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ogólne składy wszystkich stosowanych w badaniach podłoży zostały przedstawione w tabeli 3. Natomiast dokładne ilości składników, które mogą mieć wpływ na wzrost grzybni, podano w tabeli 4.

Niektóre podłoża (nr 6-9, 11-14 i 18) były poddawane wspomnianej wcześniej wstępnej obróbce enzymatycznej. Wykorzystywano tutaj enzymy wydzielane przez grzybnię boczniaka, twardziaka lub kani. Odpowiednie porcje tektury makulaturowej, słomy pszennej lub rzepakowej zalewane były określoną ilością płynu otrzymywanego z wglębnej hodowli grzybni wspomnianych wyżej grzybów. Hodowlę tę prowadzono w podłożu zawierającym 4 % wodną zawiesinę miękiszu chleba przez 10 dób.

Zawiesiną tektury lub słomy i filtratu pohodowlanego, po dokładnym wymieszaniu, była przechowywana w temperaturze 298 K przez 1 dobę. Następnie po ponownym dokładnym wymieszaniu była ona przechowywana w temperaturze 318 K przez 4 godziny. Po tej operacji zawiesinę jeszcze raz dokładnie mieszano i przechowywano ponownie w temperaturze 298 K przez 1 dobę. Do tak przygotowanej zawiesiny dodawano następnie inne składniki oraz rozcieńczano ją wodą destylowaną w stosunku 1 : 1 i w takiej postaci stosowano jako podłoże do hodowli grzybni boczniaka i pieczarki.

Tabela 3

Płynne podłoża, zawierające odpady celulozowo - papiernicze, stosowane do wgłębnej hodowli grzybni bocznika i pieczarki

Numer podłoża	Stosowane podłoże
1	Ługi posiaroczynowe rozcieńczone wodą destylowaną w stosunku 1:1
2	Ługi posiaroczynowe przedmuchiwane powietrzem przez 1 dobę z dodatkiem składników mineralnych
3	Ługi posiaroczynowe przedmuchiwane powietrzem przez 1 dobę z dodatkiem 2,5 % miękiszu chleba i składników mineralnych
4	Ługi posiaroczynowe z 11 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
5	Ługi posiaroczynowe z 15,5 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
6	2 % wodna zawiesina tektury makulaturowej trawionej wstępnie enzymami twardziaka z 3 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
7	2 % wodna zawiesina tektury makulaturowej trawionej wstępnie enzymami twardziaka z dodatkiem składników mineralnych
8	2 % wodna zawiesina tektury makulaturowej trawionej wstępnie enzymami kani z dodatkiem składników mineralnych
9	2 % wodna zawiesina tektury makulaturowej trawionej wstępnie enzymami kani z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
10	2 % wodna zawiesina tektury makulaturowej z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
11	1,75 % wodna zawiesina słomy pszennej trawionej wstępnie enzymami bocznika z dodatkiem składników mineralnych
12	1,75 % wodna zawiesina słomy pszennej trawionej wstępnie enzymami bocznika z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
13	4 % wodna zawiesina słomy pszennej trawionej wstępnie enzymami bocznika z dodatkiem substancji mineralnych
14	4 % wodna zawiesina słomy pszennej trawionej wstępnie enzymami bocznika z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
15	4 % zawiesina słomy pszennej w serwatce kwasowej po oddzieleniu białka
16	4 % wodna zawiesina słomy rzepakowej z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
17	4 % zawiesina słomy rzepakowej w serwatce kwasowej po oddzieleniu białka z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
18	4 % wodna zawiesina słomy rzepakowej trawionej wstępnie enzymami bocznika z 6 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych
19	3,5 % zawiesina słomy rzepakowej w serwatce kwasowej z 12 % dodatkiem gęstwy drożdży piwnych



#### 4. HODOWLA GRZYBNI

Hodowlę wglębną grzybni bocznika i pieczarki prowadzono w tzw. kolbach wstrząsanych [7]. Stosowano kolby szklane o pojemności  $0,5 \text{ dm}^3$ , zawierające każdorazowo  $0,15 \text{ dm}^3$  badanego podłoża (tab. 3 i 4).

Każde podłoże było badane w dwóch powtórzeniach. Wszystkie podłoża sterylizowano metodą Kocha [7]. Jako inoculum, do szczepienia płynnego podłoża, stosowano strzępki grzybni bocznika lub pieczarki wyhodowane na stałym podłożu składającym się z niechmielonej brzeczki piwnej, gęstwy drożdży piwnych i agaru [9]. Kolby z podłożem zaszczepionym grzybnią umieszczano we wstrząsarkach typu Shaker i wstrząsano z częstotliwością 2 obr./s w temperaturze 298 K. Czas trwania hodowli wynosił każdorazowo 20 dób dla bocznika i 21 dób dla pieczarki.

Po każdej hodowli w otrzymanej zawieszynie oznaczano stężenie grzybni (w odniesieniu do suchej substancji) oraz mierzono pH [9, 13]. Budowę cząstek grzybni określano za pomocą obserwacji mikroskopowych. Właściwości aromatyzująco-smakowe wyhodowanej grzybni były oceniane organoleptycznie [9].

Podczas badań okazało się, że grzybnia pieczarki nie rosła w żadnym z badanych podłoży zawierających odpady celulozowo-papiernicze. Natomiast grzybnia bocznika rosła w niektórych z tych podłoży stosunkowo dobrze. Wzrost tej grzybni odbywał się w postaci kuleczek (pellets). Wyniki hodowli grzybni bocznika zostały przedstawione w tabeli 5.

Brak wzrostu grzybni pieczarki w płynnych podłożach zawierających odpady celulozowo-papiernicze świadczył o jej odmiennym aparacie enzymatycznym w stosunku do grzybni bocznika. Celuloza i inne składniki odpadów nie były przyswajane przez pieczarkę.

Aparat enzymatyczny grzybni bocznika sprzyjał jej rozwojowi w podłożach zawierających celulozę, czego można było się spodziewać mając na uwadze naturalne warunki bytowania tego grzyba [2]. Niespodziewanie dobry wzrost grzybni występował w podłożach zawierających rozdrobnioną słomę rzepakową (podłoża nr 16 - 19). Stężenie grzybni w tych hodowlach wynosiło 0,98 - 2,12 %. Szczególnie pozytywny wpływ miało tutaj wstępne trawienie celulozy lub innych składników odpadów enzymami twardziaka pospolitego (podłoże nr 18). Okazało się, że enzymy wytwarzane przez twardziaka znacznie lepiej hydrolizowały celulozę lub inne składniki odpadów, niż enzymy bocznika i kani.

W podłożach zawierających teksturę makulaturową grzybnia bocznika rosła nieco gorzej. Stężenie wyhodowanej w nich grzybni wynosiło 0,20 - 1,21 %.

Stosunkowo najgorzej rosła grzybnia bocznika w podłożach zawierających rozdrobnioną słomę pszenną (podłoża nr 11 - 15). W podłożach nr 11 i nr 12 nie zaobserwowano w ogóle wzrostu grzybni. W pozostałych podłożach stężenie grzybni wynosiło 0,09 - 1,71 %.

Podłoża zawierające ługi posiarczynowe (podłoża nr 1 - 5) nie były odpowiednie do hodowli grzybni bocznika. W żadnym z tych podłoży nie zaobserwowano wzrostu grzybni.

Tabela 5

Wyniki wgłębnej hodowli grzybni boczniaka w podłożach zawierających odpady celulozowo-papiernicze

Numer podłoża	Hodowla I				Hodowla II			
	stężenie grzybni %	pH	aromat	budowa grzybni	stężenie grzybni %	pH	aromat	budowa grzybni
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-
6	1,00	6,88	swoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm	1,21	7,13	swoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm
7	0,57	7,30	nieswoisty	kuleczki 3,0 - 4,0 mm	0,38	7,05	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm
8	0,47	7,58	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm	0,33	7,12	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm
9	0,97	7,39	nieswoisty	kuleczki 2,0 - 4,0 mm	0,89	7,25	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 4,0 mm
10	0,20	7,92	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 3,0 mm	0,25	7,35	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 3,0 mm
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	0,09	6,42	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 1,5 mm	0,12	6,68	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm
14	1,71	7,33	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 2,0 mm	1,58	7,00	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm
15	0,81	7,30	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm	0,63	7,18	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm
16	1,69	7,26	swoisty	kuleczki 0,5 - 1,5 mm	1,82	6,88	swoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm
17	1,18	7,21	nieswoisty	kuleczki 2,0 - 3,0 mm	0,98	7,05	nieswoisty	kuleczki 1,0 - 2,5 mm
18	1,98	7,36	swoisty	kuleczki 0,5 - 1,0 mm	2,12	7,22	swoisty	kuleczki 0,5 - 1,0 mm
19	1,21	7,08	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 2,0 mm	1,18	7,33	nieswoisty	kuleczki 0,5 - 1,5 mm

Aromat wyhodowanej grzybni był w większości przypadków nieswoisty w stosunku do owocników bocznika. Jednak w podłożach nr 6, 16, 18 wyhodowana grzybnia miała aromat swoisty, zbliżony do owocników. Wydaje się, że istotną rolę odgrywały tutaj składniki zawarte w drożdżach piwnych oraz wstępne przygotowanie surowca celulozowego. Również obecność pewnych dodatków mogła bardzo mocno wpływać na własności aromatyzująco-smakowe grzybni. Przykładowo, skład podłoża nr 16 i 17 różnił się obecnością serwatki, która, jak się okazało, negatywnie wpływała na aromat grzybni.

## 5. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że badane odpady celulozowo-papiernicze nie były odpowiednim podłożem do wzrostu grzybni tak wymagającego grzyba jakim jest pieczarka. Odpady te jednak mogą stanowić stosunkowo dobre podłoże do hodowli grzybni bocznika. Jedynie podłoża zawierające żugi posiarozynowe nie były odpowiednie dla obu grzybów.

Wyjątkowo wysokie stężenie grzybni bocznika otrzymano w podłożach zawierających słomę rzepakową, która jest niezwykle kłopotliwym odpadem, nie znajdującym dotąd szerszego zastosowania. Nieco tylko gorsze wyniki otrzymano w podłożach z tekturą makulaturową, szczególnie wtedy, kiedy zastosowano wstępny rozkład celulozy lub innych jej składników za pomocą enzymów wydzielanych przez twardziaka pospolitego. Efektywność działania enzymów bocznika i kani była nieco mniejsza.

Stosunkowo najmniej odpowiednie okazały się podłoża zawierające rozdrobnioną słomę pszenną. Hodowana w nich grzybnia bocznika osiągała stężenia 0-1,58 %.

Właściwości aromatyzująco-smakowe hodowanej grzybni bocznika zależały od składu podłoża. Najistotniejszą rolę odgrywała tutaj obecność drożdży piwnych oraz odpowiednia wstępna obróbka substratu celulozowo-papierniczego.

## LITERATURA

- [1] Bachman B., Stobińska H., Włodarczyk Z.: Przegląd Papierniczy, 6, 14 (1981)
- [2] Gapiński M., Ziombra M.: Bocznik. PWRiL, Warszawa 1984
- [3] Grajek W., Szabotko K.: Przem. Ferment. i Rolny, 4, 27 (1973)
- [4] Grzybowski R.: Przem. Spożywczy, 32, 13 (1978)
- [5] Ilnicka-Olejniczak O., Jędrychowska B., Malanowska J.: Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny, 6, 6 (1978)
- [6] Ilnicka-Olejniczak O., Jędrychowska B., Malanowska J.: Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny, 7, 25 (1978)

- [7] Kocwowa E.: Ćwiczenia z mikrobiologii ogólnej. PWN, Warszawa 1977
- [8] Kopiński L., Sokół W., Wójcik M.: Pat. PRL 132 184 (1986)
- [9] Kopiński L.: Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny, 5-6, 7 (1988)
- [10] Kosiek E., Włodarczyk Z.: Przem. Spożywczy, 39, 26 (1985)
- [11] Łabendziński S.: Przem. Ferment. i Rolny, 8, 1 (1974)
- [12] Modrzejewski K., Olszewski J.: Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym. Wydawnictwa Politechniki Łódzkiej, Łódź 1977
- [13] Praca zbiorowa: Metody badania żywności. WPLiS, Warszawa 1977
- [14] Szebiotko K., Grajek W., Piasecki M., Kubzdela Z.: Przem. Ferment. i Rolny, 1, 4 (1975)
- [15] Targoński Z.: Przem. Ferment. i Owocowo-Warzywny, 2, 7 (1983)
- [16] Witkowski Cz., Murawski Z.: Przem. Ferment. i Rolny, 4, 27 (1973)

APPLICATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY WASTES  
FOR SUBMERGED CULTIVATION OF HIGHER FUNGI

Summary

Submerged cultivation of the mycelium of fungi *Pleurotus ostreatus* and *Agaricus bisporus* on wastes of pulp and paper industry was investigated. It was found that used wastes were not appropriate nutrient for champignon. The mycelium of *Pleurotus ostreatus* was growing very well on some wastes and demonstrated characteristic taste and flavour.

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
В ПОДПОЧВЕННОМ РАЗВЕДЕНИИ МИЦЕЛИЯ ГРИБОВ ВЫСШИХ РЯДОВ

Резюме

Проводились исследования подпочвенного разведения мицелия вешенки обыкновенной *Pleurotus ostreatus* и шампиньона *Agaricus bisporus* на жидких питательных средах, содержащих целлюлозно-бумажные отходы. Доказали, что исследуемые отходы не являлись хорошей питательной средой для мицелия шампиньона. Мицелий вешенки на некоторых отходах проявлял очень хороший рост и своеобразные ароматно-вкусовые свойства.





Kazimierz Piszczek

WPLYW DODATKU DIWINYLOBENZENU NA NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI  
PLASTYFIKOWANEGO POLI/CHLORKU WINYLU/

Zbadano wpływ dodatku diwinylobenzenu (DWB) na przebieg plastogramów plastyfikowanego poli/chlorku winylu/ (PCW) oraz na niektóre właściwości otrzymanych plastyfikatów. Stwierdzono, że począwszy od temperatury 413 K następuje jednoczesne żelowanie PCW i sieciowanie DWB. Powoduje to duży wzrost oporów mieszania. Wzrost udziału DWB powoduje wzrost odporności plastyfikatów PCW na działanie czynników spęczniających, na nacisk w temperaturze 333 K, wzrasta też temperatura płynięcia i twardość, natomiast gwałtownie maleje wskaźnik szybkości płynięcia.

1. WSTĘP

Poli/chlorek winylu/ (PCW) zajmuje ważne miejsce w światowej produkcji polimerów. Mimo dużej konkurencji ze strony nowocześniejszych tworzyw jego produkcja nadal wzrasta. Zastosowanie PCW w tak masowej skali zostało spowodowane nie tylko opracowaniem skutecznych metod jego stabilizacji, lecz przede wszystkim niespotykanym u innych polimerów zakresem możliwości modyfikacji jego właściwości przetwórczych i użytkowych. Modyfikację można prowadzić już na etapie polimeryzacji chlorku winylu, a także po jej zakończeniu. W praktyce szeroko rozpowszechniona jest modyfikacja fizyczna prowadząca do otrzymania różnorodnych mieszanin ze związkami małowcząsteczkowymi i modyfikatorami polimerycznymi. Ważną grupę takich mieszanin stanowią materiały plastyfikowane. Ich wspólną cechą jest określony zakres elastyczności zależny od rodzaju i ilości użytego plastyfikatora i pozostałych składników mieszanki [6, 13]. Plastyfikatory PCW stanowią jeden z podstawowych materiałów do wytwarzania elektroizolacyjnych mas kablowych [14]. W czasie eksploatacji kabla następuje nagrzewanie się żył przewodzących, a wydzielające się ciepło powoduje zmiany właściwości powłok izolacyjnych. Skłonności plastyfikatorów PCW do deformacji w podwyższonej temperaturze nie udało się dotychczas wyeliminować. W związku z tym stosuje się większe przekroje żył przewodzących, co podnosi koszty produkcji kabli. Zasadniczym zagadnieniem jest także zapewnienie masom kablowym dobrej odporności na działanie olejów, smarów, benzyn itp. Konsekwencje wynikające z wad polichlorowinyliowych mas kablowych są powszechnie znane. Stanowią

one poważny bodziec do poszukiwań nowych kompozycji plastyfikatorów małych i wielkocząsteczkowych, stabilizatorów i innych środków pomocniczych. Nowe, obiecujące perspektywy stwarza możliwość wprowadzenia do układu wiązań poprzecznych. Można je uzyskać poprzez sieciowanie PCW. Jest ono poprzedzone chemiczną modyfikacją, która umożliwia wprowadzenie do łańcucha PCW grup zdolnych do tworzenia wiązań poprzecznych [8, 12]. Brak jest dotychczas danych o wykorzystaniu tak modyfikowanego PCW do otrzymywania plastyfikatorów. Inną możliwość stwarzają mieszaniny o strukturze semi-IPN (semi-interpenetrating polymers networks) [5]. Idealna struktura takich mieszanin to liniowe makrocząsteczki PCW przenikające usieciowaną matrycę modyfikatora. Jako modyfikatory proponowane są między innymi cjanurany, związki allilowe, diwinylobenzen [1, 4, 9, 10], zaś czynnikami iniekcującymi sieciowanie są promieniowanie  $\gamma$  i nadtlarki [2, 3, 4, 9, 10]. Duże ekonomiczne znaczenie tej metody modyfikacji plastyfikowanego PCW powoduje, że dane literaturowe w tym zakresie są stosunkowo nieliczne.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku diwinylobenzenu na niektóre właściwości przetwórcze i użytkowe plastyfikowanego PCW.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano PCW blokowy (PCW-B) Luccvyl GB 8077 /RFN/, ftalan dioktylu (FDO) /Z.T.S. Sochaczew/, diwinylobenzen (DWB) /Schuchardt RFN/ oraz nadtlarek kumylu /Merck RFN/. Jako stabilizatory użyto modyfikowany siarczan ołowiu (BS-53) /NRD/ oraz dizasadowy stearynian ołowiu (DSO) /Z.T.S. Sochaczew/. Badano mieszaninę niemodyfikowaną (M1) o składzie: PCW-B - 70 cz.wag., FDO - 30 cz.wag., BS-55 - 3 cz.wag., DSO - 1 cz.wag. oraz mieszanki modyfikowane (M2 - M4). Otrzymano je poprzez wprowadzenie do mieszanki podstawowej (M1) odpowiednio 5, 10 i 15 % wag. diwinylobenzenu z rozpuszczonym nadtlarkiem kumylu. Mieszanki typu dry blend przygotowano w wolnoobrotowym mieszalniku laboratoryjnym w temperaturze  $335 \pm 2$  K w czasie 25 minut.

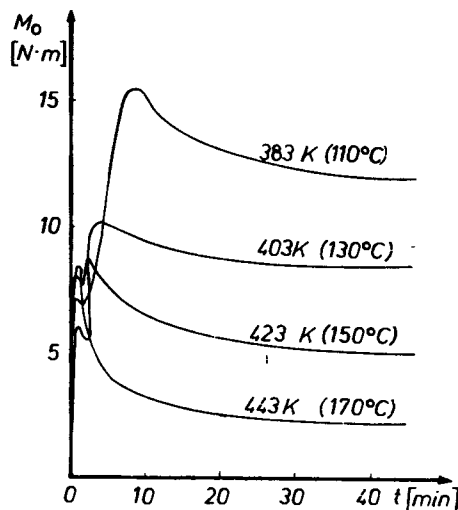
Badania plastograficzne przeprowadzono w zamkniętym gniotowniku plastografu Brabendera ( $50 \text{ cm}^3$ ). Ugniatanie prowadzono w temperaturach od 383 do 453 K przy szybkości mieszadeł 28 obr/min. aż do czasu ustalania się wartości momentu obrotowego. Wyniki w postaci charakterystycznych plastogramów przedstawiono na rysunkach 1 - 4.

Z plastyfikatorów otrzymanych w badaniach plastograficznych prowadzonych w temperaturze 453 K, bez dodatkowej obróbki, wycięte próbki do pozostałych oznaczeń. Przebadano przebieg pęcznienia próbek w acetonie i w mieszaninie benzen-ksylen (1:1). Oznaczenia wykonano metodą wagową w temperaturze  $291 \pm 1$  K. Wyniki przedstawiono na rysunku 5 (krzywe pęcznienia) oraz w tabeli (maksymalny względny przyrost masy  $Q_{\text{max}}$ ). Wskaźnik szybkości płynięcia (WSP) oznaczono przy pomocy plastometru kapilarnego typu IIRT. Oznaczenie wykonano w temperaturze  $453 \pm 0,5$  K. Średnica dyszy  $2,1 \pm 0,01$  mm,

długość dyszy  $8 \pm 0,01$  mm, obciążenie tłoka 94,08 N. Metodą krzywych termomechanicznych oznaczono temperaturę płynięcia ( $T_p$ ). Odporność na nacisk w temperaturze 291 - 333 K (wskaźnik deformacji) oznaczono metodą pomiaru zagłębienia walca o powierzchni  $1 \text{ mm}^2$  po trzyminutowym działaniu obciążenia 2 N. Wielkość zagłębienia oznaczonego w temperaturze 333 K dla próbki niemodyfikowanej przyjęto jako 100 %. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli.

### 3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

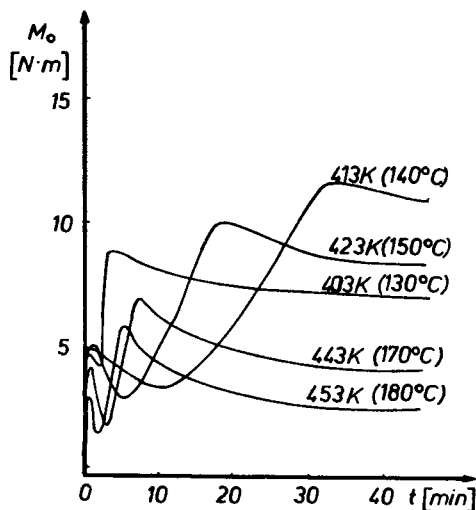
Na rysunku 1 przedstawiono plastogramy mieszanki niemodyfikowanej (M1) otrzymane w różnych temperaturach.



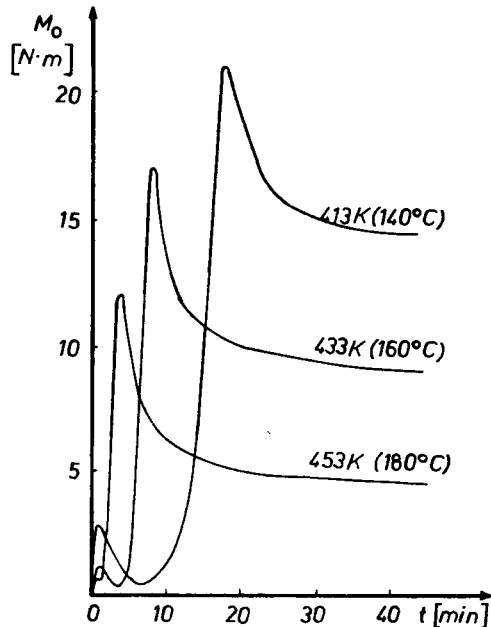
Rys.1. Plastogramy mieszanki niemodyfikowanej

Przebieg krzywych jest typowy, charakterystyczny dla mieszanek plastyfikowanego PCW 11. Wartość momentu obrotowego oraz czasy osiągnięcia poszczególnych etapów procesu zależą od temperatury ugniatania. Plastogramy te stanowiły punkt odniesienia dla analizy krzywych mieszanek modyfikowanych. Plastogramy otrzymane dla mieszanki M2 (5 % DWB) przedstawiono na rysunku 2. W temperaturach 383 - 403 K krzywe mają przebieg podobny jak dla mieszanki M1. Mniejsza wartość momentu obrotowego świadczy o efekcie smarującym dodanej cieczy (DWB). Począwszy od temperatury 413 K następuje zmiana obrazu krzywych plastograficznych. Po czasie około 12 minut moment obrotowy zaczyna wyraźnie wzrastać ponad wartości otrzymane dla mieszanki M1. Po osiągnięciu wartości maksymalnej moment obrotowy maleje i osiąga wartość stałą, większą niż dla M1. Podobne, lecz znacznie wyraźniejsze różnice obserwowano dla mieszanek zawierających 10 i 15 % DWB. Na rysun-

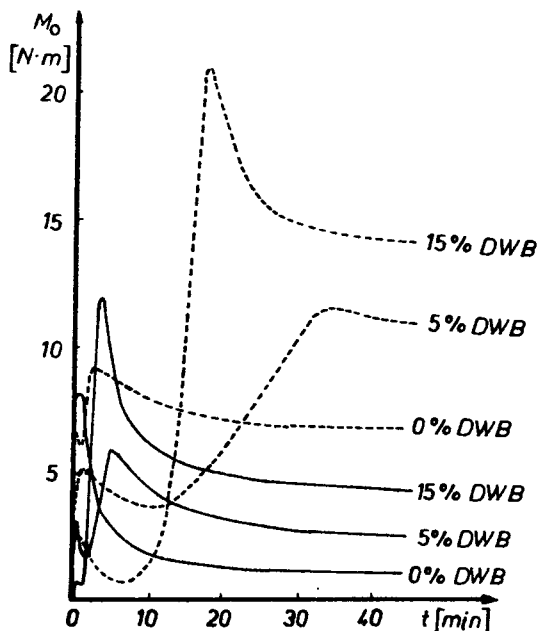
ku 3 przykładowo przedstawiono krzywe dla mieszanki M4 (15 % DWB) otrzymane w temperaturach 413, 433 i 453 K, natomiast na rysunku 4 krzywe mieszanek M1 - M4 w temperaturach 413 i 453 K.



Rys.2. Plastogramy mieszanki z 5 % dodatkiem DWB



Rys.3. Plastogramy mieszanki z 15 % dodatkiem DWB



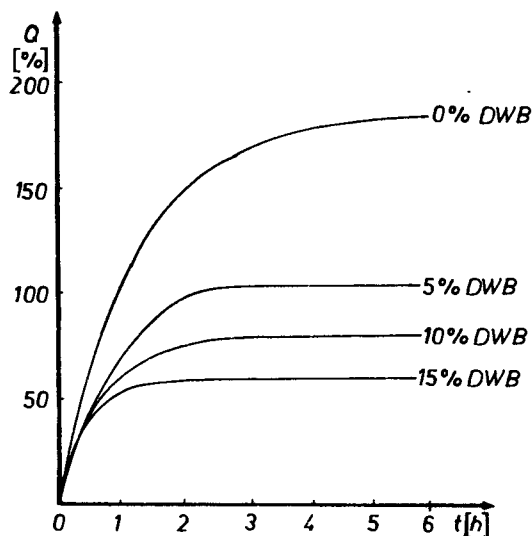
Rys.4. Porównanie plastogramów mieszanek o różnej zawartości DWB otrzymanych w temperaturze 413 K (140°C) i 453 K (180°C) /linia ciągła - temperatura 453 K, linia przerywana - temperatura 413 K/

Różnice w przebiegu odpowiadających sobie krzywych poszczególnych mieszanek należy wiązać bezpośrednio ze wzrostem udziału DWB i jego sieciowaniem.

Stwierdzono także, że prowadzenie ugniatania w komorze plastografu Brabendera przez okres 1 h nie powoduje zmian w przebiegu krzywych, a mieszanki nie wykazują objawów destrukcji [7].

W przebiegu krzywych plastograficznych ujawnia się sumaryczny efekt procesu żelowania PCW i sieciowania DWB. Występowanie jednego tylko maksimum krzywych świadczy o tym, że procesy te bieżą jednocześnie. W prowadzonych badaniach nie udało się ich rozdzielić w czasie. Duży wzrost oporów wywołany tym zjawiskiem jest niekorzystny z punktu widzenia przetwórstwa modyfikowanych mieszanek metodą wytłaczania.

Wzrost udziału DWB w plastyfikatorach powoduje wyraźne zmiany ich właściwości. Na rysunku 5 przedstawiono przykładowo krzywe pęcznienia mieszanek otrzymanych w temperaturze 453 K. Wraz ze wzrostem udziału DWB wzrasta odporność plastyfikatorów na działanie czynników spęczniających (podobny przebieg krzywych pęcznienia otrzymano także dla mieszaniny benzen-toluen). Równowaga procesu ustala się w krótszym czasie, a osiągnięty stopień pęcznienia maleje. Wyniki badań właściwości plastyfikatorów otrzymanych w temperaturze 453 K zestawiono w tabeli.



Rys.5. Krzywe pęcznienia plastyfikatorów o różnej zawartości DWB w acetonie

Tabela

Charakterystyka plastyfikatorów otrzymanych w temperaturze 453 K

Udział diwinylobenzenu [%]	Temperatura płynięcia [K]	WSP [g/10 min]	Deformacja [%]		$Q_{max}$ [%]	
			291 K	333 K	aceton	benzen-ksylen
0	368	61	25	100	180	56
5	389	15	24	54	98	42
10	399	3	14	38	76	39
15	405	2	12	26	60	22

Wraz ze wzrostem udziału DWB następuje wzrost temperatury płynięcia, gwałtownie maleje wskaźnik szybkości płynięcia i maksymalny stopień pęcznienia. Maleje także wielkość deformacji. Należy przy tym podkreślić, że deformacja w temperaturze 333 K oznaczona dla plastyfikatu zawierającego 15 % DWB jest tylko o 1 % większa od oznaczonej dla plastyfikatu niemodyfikowanego w temperaturze 291 K. Modyfikacja powoduje dwukrotne zmniejszenie deformacji w temperaturze 291 K (18°C), natomiast w temperaturze 333 K (60°C) jest ono czterokrotne.

Zastosowanie diwinylobenzenu do modyfikacji plastyfikowanego PCW umożliwia poprawę jego odporności na działanie czynników spęczniających oraz odporności na nacisk w podwyższonej temperaturze. Poważną zaletą tej metody jest prostota sposobu wprowadzania wymaganej ilości czynnika modyfikującego i możliwość dobrej homogenizacji mieszanek. Należy jednak przewidy-

wać, że praktyczne zastosowanie tej metody w warunkach przetwórstwa w konwencjonalnej wylączarce jednoślismakowej może prowadzić do przekroczenia dopuszczalnego jej obciążenia. Koniecznym staje się opracowanie sposobu rozdzielania w czasie procesu żelowania PCW i sieciowania diwinylobenzenu tak, aby sieciowanie następowało po uprzednim żelowaniu PCW.

## LITERATURA

- [1] Anon : Rubber and Plast. Age, 49, 462, 520 (1969)
- [2] Dakin I.W., Jegorowa Z.S., Karpow W.L.: *Plast. Massy*, 2, 54 (1977)
- [3] Frenkiel L., Leszczenko B., Braginski S.: *Radiacjonnaja chimija i kabielnaja tiechnika*. Moskwa 1968
- [4] Pat. brytyjski 1 132 342 (1968)
- [5] Penczek P.: *Polimery*, 26, 154 (1981)
- [6] Penn W.S.: *PVC Technology*. Londyn 1966
- [7] Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: *Zeszyty Naukowe ATR nr 142, Chemia i Technologia Chemiczna 8*, Bydgoszcz 1986, ss.129-135
- [8] Pozdniakow E.W., Kerber M.L.: *Plast. Massy*, 10, 37 (1972)
- [9] Salmon W.A., Loan L.D.: *Amer. Chem. Soc. Polym.*, 13, 452 (1972)
- [10] Salmon W.A., Loan L.D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 671 (1972)
- [11] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: *Polimery*, 26, 91 (1981)
- [12] Suzuki T.: *Pure and Appl. Chem.*, 49, 539 (1977)
- [13] Sztarkman B.P.: *Plastyfikacja poliwinylchlorida*. Moskwa 1975
- [14] Wan Gaut I.H., Kott I.M., Liachow I.W., Troicki U.D.: *Poliwinylchloridnyje plastiki i ich primienienije w kabielnoj tiechnike*. Moskwa 1978

THE INFLUENCE OF ADDITION DIVINYLBENZENE ON SOME PROPERTIES  
OF PLASTICIZED POLY/VINYL CHLORIDE/

Summary

The influence of addition divinylbenzene (DVB) for the course of plastified PVC plastograms and for other plasticized compositions properties obtained in this process has been studied. It has been found that gelation of the PVC and DVB crosslinking begin at the same time from the temperature of 413 K. It causes a great rise of mixing resistance. The increase of the DVB participation makes more PVC plastificats to the swell agents, permanence at the temperature of 333 K, also rises the flow temperature and hardness, but rapidly decreases melt index.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Резюме

Исследовали влияние добавки дивинилбензола /ДВБ/ на пластогаммы пластифицированного поливинилхлорида /ПВХ/ и некоторые свойства полученных пластификатов. Доказали, что начиная с температуры 413 К начинается одновременный процесс желатинирования ПВХ и пространственного структурирования ДВБ. Эти процессы влияют на рост сопротивления смешивания. Рост содержания ДВБ уменьшает набухаемость модифицированных пластификатов ПВХ. Возрастает сопротивление на нажим в температуре 333 К, повышается также температура текучести и твердость. Резко падает индекс расплава.



Marek Wójcik

BADANIE KINETYKI INWERSJI SACHAROZY  
PRZEZ DROŹDŻE SACCHAROMYCES CEREVISIAE  
UNIERUCHOMIONE W ALGINIANIE WAPNIOWYM

Przeprowadzono pomiary szybkości inwersji sacharozy przez drożdże *Saccharomyces cerevisiae* unieruchomione w alginianie wapniowym. Wyznaczono stałe kinetyczne dla warunków, gdy można pominąć opory dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej. Stwierdzono, że unieruchomienie w alginianie nie wpłynęło na aktywność katalityczną inwertazy.

## 1. WSTĘP

Otrzymywanie produktów biotechnologicznych za pomocą unieruchomionych komórek drobnoustrojów ma wiele zalet w porównaniu z klasyczną fermentacją [2, 7], ponieważ pozwala na uzyskanie wysokiego stężenia komórek, wysokiej produktywności i stabilności prowadzonych operacji.

Od kilku lat prowadzone są intensywne badania w wielu krajach nad wykorzystaniem unieruchomionych komórek drobnoustrojów w praktyce przemysłowej. Większość dotychczas opublikowanych prac ograniczała się do wykazania możliwości zastosowania tego rodzaju katalizatorów biologicznych dla różnych procesów fermentacyjnych [8]. Stosunkowo nieliczne są badania, które analizują zjawiska w sposób stosowany w katalizie heterogenicznej.

W niniejszej pracy prezentowane jest ujęcie zjawisk przebiegających w katalizatorze biologicznym z punktu widzenia inżynierii bioreaktorowej. Przeprowadzono pomiary szybkości inwersji sacharozy przez inwertazę komórek drożdży *Saccharomyces cerevisiae* unieruchomionych w alginianie wapniowym i oceniono wpływ oprców dyfuzji zewnętrznej i wewnętrznej na wyznaczone stałe kinetyczne.

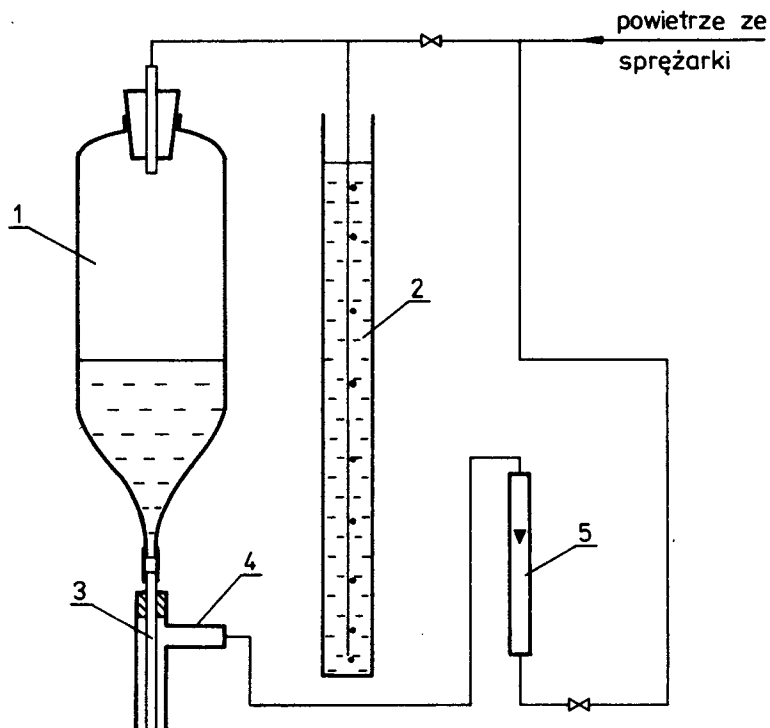
## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Znanych jest wiele metod unieruchamiania komórek drobnoustrojów [1, 4]. Obecnie najszerszej stosowane są w tym celu alginiany, które otrzymuje się z brunatnych glonów rodzajów: *Laminaria*, *Ascophyllum* i *Macrocystis*. Sole sodowe, potasowe i amonowe kwasu alginowego są dobrze rozpuszczalne w wo-

dzie, ale w obecności jonów wapniowych tworzą żel, który można wykorzystać do unieruchomienia drobnoustrojów. W badaniach stosowano alginian sodowy z *Macrocystis pyrifera* dostarczony przez firmę SIGMA.

#### Sposób otrzymywania katalizatora biologicznego

Do zlewki zawierającej  $100\text{ cm}^3$  wodnej zawiesiny drożdży o znanym stężeniu dodawano 2 g alginianu sodowego i mieszano roztwór do całkowitego rozpuszczenia się soli. Otrzymany lepki roztwór zawierał znaczną ilość drobnych pęcharzyków powietrza, które usuwano przez umieszczenie zlewki pod próżnią. Następnie, za pomocą urządzenia przedstawionego schematycznie na rysunku 1, wytwarzano granulki katalizatora biologicznego.



Rys.1. Schemat urządzenia do wytwarzania granulek katalizatora biologicznego:

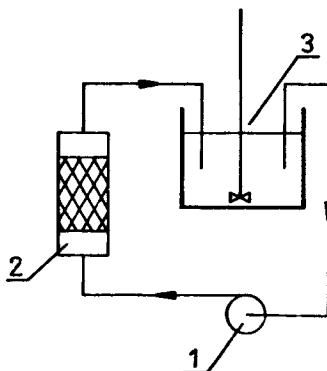
1 - zbiornik szklany, 2 - manostat, 3 - rurka odpływowa, 4 - trójnik szklany, 5 - rotametr

Zawieszynę drożdży umieszczano w zbiorniku szklanym (1), który był połączony z manostatem (2). Drobne krople zawiesziny pojawiające się na wylocie rurki odpływowej (3) porывał strumień powietrza dopływający do trójnika szklanego (4). Następnie krople wpadały do zlewki z wodnym roztworem chlorku wapniowego ( $0,2\text{ mol/dm}^3$ ), w którym zachodziło żelowanie. Zmiany

strumienia przepływającego powietrza pozwalały na uzyskanie granulek o średnicy od 1 do 3 mm. Otrzymany katalizator przechowywano w lodówce w roztworze  $\text{CaCl}_2$  o stężeniu  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  i temperaturze 277 K.

### Wyznaczanie szybkości inwersji sacharozy

Na rysunku 2 przedstawiono schemat aparatury stosowanej do pomiarów szybkości inwersji sacharozy przez unieruchomione komórki drożdży.



Rys.2. Schemat aparatury do pomiarów szybkości inwersji sacharozy przez unieruchomione komórki drożdży:  
1 - pompa perystaltyczna, 2 - reaktor, 3 - zbiornik

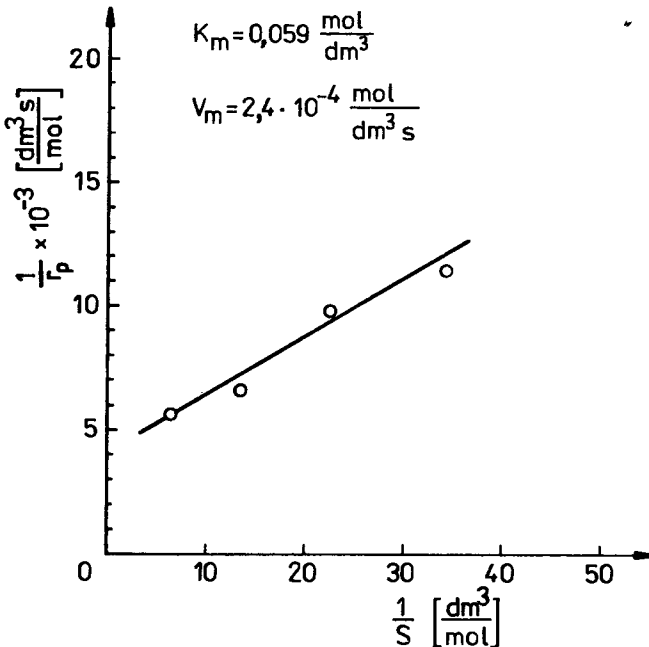
Próbkę katalizatora biologicznego o masie od 1 do 2 g umieszczano w reaktorze (2), który stanowiła rura o średnicy 11 mm. Na wlocie do reaktora znajdowała się warstwa siatek zapewniających równomierny rozpiływ cieczy. Na wylocie umieszczono siatkę, która zabezpieczała granulki przed wymyciem z reaktora. Roztwór reakcyjny przetłaczała pompa perystaltyczna (1). Prędkość cieczy w przeliczeniu na pusty reaktor wynosiła  $1 \text{ cm/s}$ . Do mieszania cieczy w zbiorniku (3) używano mieszadła laboratoryjnego. Reaktor (2) i zbiornik (3) umieszczono w termostatowanym naczyniu z wodą o temperaturze 318 K.

Początkowa objętość roztworu reakcyjnego wynosiła w każdym doświadczeniu  $100 \text{ cm}^3$ . Przygotowywano go bezpośrednio przed rozpoczęciem pomiarów z roztworu sacharozy o stężeniu dwukrotnie większym od potrzebnego przez rozcieńczenie buforem octanowym ( $\text{pH} = 5$ ). Po uruchomieniu aparatury pobierano w określonych odstępach czasu (5 - 20 minut) próbki roztworu o objętości  $0,5 \text{ cm}^3$  i rozcieńczano wodą destylowaną w stosunku 1:10 do 1:50. Stężenie cukrów redukujących oznaczano metodą Nelsona-Samogyi [9] wykorzystując do pomiarów ekstynkcji spektrofotometr SPEKOL. Szybkość reakcji obliczano jako średnią arytmetyczną z trzech punktów pomiarowych. Stopień przemiany sacharozy dla każdego z nich nie przekraczał 6%. Dalsze informacje dotyczące warunków prowadzenia doświadczeń można znaleźć w pracy [11].

## 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW DOŚWIADCZEŃ

Przeprowadzone pomiary [11] szybkości inwersji sacharozy przez zawieszoną komórek drożdży wykazały, że równanie kinetyczne Michaelisa-Menten można stosować jedynie dla stężeń substratu mniejszych od  $0,146 \text{ mol/dm}^3$ . Występowanie inhibicji dla wyższych stężeń sacharozy znacznie utrudnia wyznaczanie stałych kinetycznych. Odnosi się to szczególnie do komórek unieruchomionych, ponieważ w takim przypadku nie można wyeliminować oporów dyfuzyjnych przez zastosowanie wysokiego stężenia substratu i doprowadzenie do równania kinetycznego zerowego rzędu. Możliwe jest jednak ograniczenie wpływu dyfuzji wewnętrznej na szybkość reakcji przez stosowanie granulek katalizatora o małej średnicy i niskim stężeniu materiału biologicznego. Taką metodykę postępowania przyjęto w niniejszej pracy.

Wyniki pomiarów szybkości inwersji sacharozy przez unieruchomione komórki drożdży przedstawiono na rysunku 3 w postaci wykresu Lineweavera-Burka.



Rys.3. Wykres Lineweavera-Burka dla katalizatora biologicznego zawierającego unieruchomione drożdże

Stałe kinetyczne  $K_m$  i  $V_m$  wyznaczone z równania:

$$\frac{1}{r_p} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m} \frac{1}{S} \quad (1)$$

za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Po porównaniu z wynikami uzyska-

nymi dla zawiesiny drożdży [11] okazało się, że stała  $K_m$  dla unieruchomionych drożdży jest większa o 12 %, a  $V_m$  o 4 %. Wyniki te wykazują, że proces unieruchamiania drożdży w alginianie wapniowym nie wpływa w istotny sposób na właściwości katalityczne materiału biologicznego.

Warunki doświadczeń były tak dobrane, aby zminimalizować wpływ dyfuzji wewnętrznej i zewnętrznej na wyznaczone stałe kinetyczne. Wskazane jednak było wykonanie obliczeń sprawdzających, ponieważ wzrost wartości stałej  $K_m$  po unieruchomieniu komórek mógł być spowodowany oporami dyfuzyjnymi.

Jeżeli dyfuzja zewnętrzna nie wpływa na szybkość reakcji o kinetyce Michaelis-Menten, wówczas powinien być spełniony warunek [3]:

$$\frac{r_p \cdot d}{6 k_L \cdot S} < 0,05 \frac{1 + \bar{K}}{\bar{K}} \quad (2)$$

który jest modyfikacją kryterium Mearsa [6]. Istnieje ogromna liczba korelacji, które opracowano dla wyznaczania współczynnika wnikania masy  $k_L$ . Dla katalizatorów biologicznych w postaci unieruchomionych enzymów najczęściej stosowane były równania Mc Cune - Wilhelma [5]:

$$k_L = 1,625 Re^{-0,507} \cdot Sc^{0,667} \quad (3)$$

oraz Wilsona - Geankopliisa [10]:

$$k_L = \frac{1,09 u}{\epsilon} Pe^{-0,667} \quad (4)$$

Wykorzystując typowe wartości parametrów występujących w doświadczeniach wykonano obliczenia  $k_L$  dla obydwu powyższych korelacji. Stwierdzono, że równanie (4) daje niższe (bezpieczniejsze) wartości  $k_L$  i dlatego zastosowano je w dalszej analizie. Po podstawieniu równania (4) do zależności (2) otrzymujemy

$$\frac{r_p \cdot \epsilon \cdot d}{6,54 u \cdot S} Pe^{0,667} < 0,05 \frac{1 + \bar{K}}{\bar{K}} \quad (5)$$

Wpływ dyfuzji wewnętrznej można pominąć, jeżeli spełniony jest warunek [8]:

$$\Phi = \frac{d^2 \cdot r_p}{36 D \cdot S} < 0,3 \quad (6)$$

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że w prowadzonych doświadczeniach obydwa powyższe warunki (równania (5) i (6)) były spełnione.

#### OZNACZENIA

- d - średnica granulek katalizatora, m
- D - współczynnik dyfuzji sacharozy,  $m^2/s$
- $k_L$  - współczynnik wnikania masy, m/s
- $\bar{K} = \frac{K_m}{S}$

$K_m$  - stała Michaelisa-Menten,  $\text{mol/dm}^3$

$r_p$  - szybkość reakcji na jednostkę objętości katalizatora biologicznego,  
 $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$

$S$  - stężenie sacharozy,  $\text{mol/dm}^3$

$u$  - prędkość cieczy w przeliczeniu na pusty reaktor,  $\text{m/s}$

$V_m$  - maksymalna szybkość reakcji,  $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$

$\eta$  - lepkość,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$

$\rho$  - gęstość,  $\text{kg/m}^3$

$\epsilon$  - porowatość złoza katalizatora

#### Liczby bezwymiarowe

$$Pe = \frac{u \cdot d}{D} \quad - \text{liczba Pecleta}$$

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad - \text{liczba Reynoldsa}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad - \text{liczba Schmidta}$$

#### LITERATURA

- [1] Adlercreutz P.: *Biotechnol. Bioeng.*, 28, 223 (1986)
- [2] Chibata I., Tosa T., Fujimura M.: *Ann. Rep. Ferment. Processes*, 6, 1 (1983)
- [3] Lee G.K., Lesch R.A., Reilly P.J.: *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 487 (1981)
- [4] Luong J.H.T.: *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 1652 (1985)
- [5] Mc Cune L.K., Wilhelm R.H.: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1124 (1949)
- [6] Mears D.S.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel.*, 10, 541 (1971)
- [7] Poulsen P.B.: *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, 1, 121 (1984)
- [8] Radovich J.M.: *Enzyme Microb. Technol.*, 7, 2 (1985)
- [9] Samogyi M.: *J. Biol. Chem.*, 192, 19 (1952)
- [10] Wilson E.J., Geankoplis C.J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 9 (1966)
- [11] Wójcik M., Kopiński L.: *Sprawozdanie z badań „Reaktory do prowadzenia procesów biotechnologicznych za pomocą unieruchomionych mikroorganizmów”. ATR, Bydgoszcz 1986*

KINETICS OF SUCROSE INVERSION BY YEAST SACCHAROMYCES CEREVISIAE  
IMMOBILIZED IN CALCIUM ALGINATE

## Summary

Rate of sucrose inversion by yeast *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in calcium alginate was measured. Kinetic constants were determined for conditions when both external and internal diffusion resistance could be excluded. It was found that catalytic activity of invertase was not influenced by immobilization in alginate.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНВЕРСИИ САХАРОЗЫ ДРОЖЖАМИ  
SACCHAROMYCES CEREVISIAE, УКРЕПЛЕННЫМИ В АЛГИНАТЕ КАЛЬЦИЯ

## Резюме

Провели измерения скорости инверсии сахарозы дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*, укрепленными в алгинате кальция. Определили кинетические константы для условий, когда возможно не учитывать наружное и внутреннее сопротивление диффузии. Доказали, что укрепление в алгинате кальция не влияет на каталитическую активность инвертазы.





Stanisław Zajchowski

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI PRZETWÓRCZYCH ORAZ STOPNIA ZŻELOWANIA  
PLASTYFIKOWANEGO PCW

Badano wpływ temperatury na stopień żelowania plastyfikowanego PCW. Oznaczono wskaźnik szybkości płynięcia w temperaturze 435 K przy obciążeniu 400 N. Oznaczenia przeprowadzono dla trzech dysz różnej długości i jednakowej średnicy. W oparciu o wyniki z każdej serii pomiarów obliczono stopień żelowania. Wartości te dla danej temperatury są zbliżone.

1. WSTĘP

Przetwórstwo suspensyjnego polichlorku winylu (PCW-S) można podzielić zasadniczo na dwa etapy. Pierwszy polega na wymieszaniu składników i ich ogrzaniu do temperatury około 363-403 K. Proces ten prowadzi się w mieszalnikach dwustopniowych: gorącym i zimnym. Postać suchej mieszanki, tzw. dry blend, ułatwia dalsze przetwórstwo, dla którego istotną rolę odgrywają: właściwe rozproszanie składników, sypność oraz roztarcie ziaren wyjściowych. Pod pojęciem roztarcia [2] coraz częściej uważa się doprowadzenie ziaren do takiej postaci, aby mogły one żelować jedynie pod wpływem temperatury i ciśnienia. W tym celu mieszankę należy uprzednio poddać działaniu sił ścinających i temperatury powyżej 353 K, dzięki czemu następuje rozluźnienie struktury ziaren, zniszczenie otoczki występującej na ich powierzchni i dokładniejsze rozproszanie składników. Jest to szczególnie ważne dla mieszanek zawierających do kilku procent plastyfikatora. Przygotowana w ten sposób mieszanka wykazuje 0 % stopnia żelowania.

W drugim etapie przetwórstwa mieszanka żeluje i formowany jest z niej gotowy wyrób względnie granulaty, z którego następnie otrzymywany jest produkt finalny. Drugi etap odbywa się głównie w wylączarkach jedno- lub wieloślizakowych. Poddanie mieszanki w tych urządzeniach działaniu temperatury przeważnie 433-463 K i sił ścinających doprowadza do stopienia ziaren pierwotnych. Miara tego stopienia może być wartość wskaźnika szybkości płynięcia [5]. Obliczyć z niego można stopień żelowania charakteryzujący w sposób ilościowy strukturę otrzymanego produktu. W praktyce stopień żelowania decyduje o właściwościach fizycznych. Umożliwia więc ocenę wpływu temperatury i rodzaju urządzeń przetwórczych na jakość otrzymanego wyrobu [1, 4].

Badania procesu płynięcia PCW prowadzi się za pomocą urządzeń pozwalających na uchwycenie zależności:

- pomiędzy wielkością oporu mieszania a temperaturą - przy pomocy plastografu Brabendera,
- pomiędzy naprężeniem a szybkością ścinania w zależności od temperatury, rodzaju i ilości plastyfikatora, smarów i innych środków pomocniczych - przy pomocy wiskozymetrów kapilarnych,
- pomiędzy obrotami ślimaka, temperaturą i charakterystyką płynięcia - przy pomocy specjalnych wyciączarek z głowicą pomiarową.

Wyniki badań reologicznych uzupełniane są często oceną struktury za pomocą mikroskopii optycznej i elektronowej [3, 6, 7, 10]. Powyższe badania możliwie są do przeprowadzenia jedynie w nielicznych ośrodkach badawczych, niedostępne są zaś u przeciętnego przetwórcy. Coraz większego znaczenia nabiera zatem metoda ilościowej oceny stopnia żelowania przy użyciu prostego stosunkowo urządzenia, jakim jest ogólnie dostępny plastometr kapilarny [5, 11]. Metoda ta stosowana jest chętnie również z powodu łatwego wykonania oznaczenia, krótkiego czasu i obiektywnej oceny wyników (w odróżnieniu od metod mikroskopowych).

Celem niniejszej pracy jest określenie stopnia żelowania plastyfikowanego PCW przy użyciu plastometru kapilarnego z różną długością dysz.

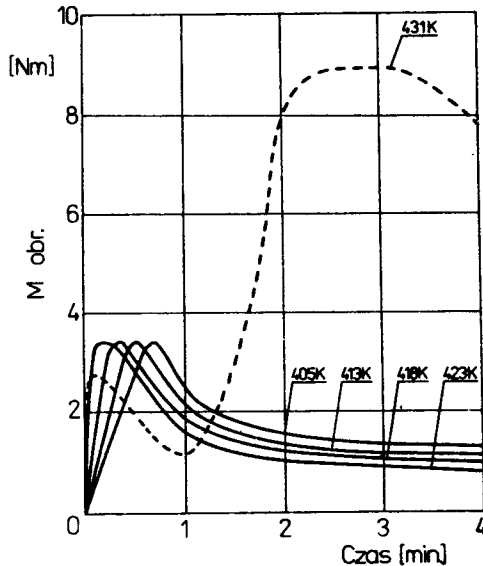
## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano suspensyjny polichlorek winylu Tarwinyli S-68, ftalan dwuoktylu (FDO), trójzasadowy siarczan ołowiawy (BS-53) i dwuzasadowy ftalan ołowiawy.

Mieszanekę przygotowano w mieszalniku wolnoobrotowym ML-200 wg następującego składu: PCW S-68 - 70 cz.wag., FDO - 30 cz. wag., BS-53 - 3 cz. wag., dwuzasadowy ftalan ołowiawy - 1 cz. wag. W temperaturze 353 K mieszano składniki sypkie, po czym dodawano plastyfikator podwyższając temperaturę do 373 K. Mieszanekę żelowano w komorze plastografu Brabendera o objętości 50 cm<sup>3</sup>. Wielkość wsadu wynosiła 41 g, szybkość obrotów mieszadeł 28 obr/min. Czas załadowania komory wynosił około 10 s. Żelowanie prowadzono w temperaturach od 405 do 464 K. Wszystkie próby badano na plastometrze kapilarnym IIRT. Dla każdej z nich określono wskaźnik szybkości płynięcia przy zestosowaniu dysz o średnicy 2 mm i długości 8, 15 i 32 mm. Temperatura cylindra wynosiła 435 K, obciążenie 400 N. Do oczyszczonego każdorazowo cylindra plastometru wprowadzano 6 g plastyfikatu w postaci granulatu. Po założeniu tłoka i wstępnym obciążeniu próbkę ogrzewano w ciągu 10 minut, po czym rozpoczynano pomiar. Czas odcinania uzależniony był od rodzaju dyszy. Odcinki ważono obliczając wskaźnik szybkości płynięcia (WSP) w przeliczeniu na 10 minut.

## 3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Żelowanie mieszanki rozpoczęto w temperaturze 405 K. Do temperatury około 423 K przebieg plastogramów jest zbliżony (rys. 1). Dla bardziej czytelnej analizy na rysunku tym podano przebieg plastogramów w ciągu czterech pierwszych minut.

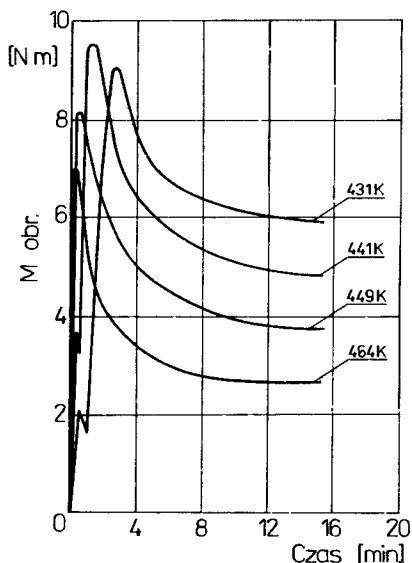


Rys.1. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w plastografie Brabendera

Podczas napełniania komory moment obrotowy wzrasta do wartości 3,5 Nm. Następnie opada osiągając po 2 minutach stałą wartość. Początkowy wzrost momentu obrotowego zależy od składu mieszanki, jej ilości, ciężaru nasypowego PCW, szybkości napełniania komory i jej temperatury. W omawianej pracy zmieniano temperaturę komory. W zakresie temperatur 405 - 423 K mieszanka nie żeluje, o czym świadczy końcowa część plastogramu utrzymującego wartość momentu obrotowego na stałym poziomie około 1,5 Nm. Mieszanki są „mokre”, nie występują w nich charakterystyczne agregaty ziaren wyjściowych. W powyższym zakresie temperatur ziarna wyjściowe ulegają jedynie rozdrobieniu. Świadczą o tym wyniki badań plastometrycznych zawarte w dalszej części pracy, jak również wyniki badań mikroskopowych uzyskanych wcześniej [7, 8, 9]. Powyżej temperatury 423 K rozpad ziaren wyjściowych jest wyraźny, o czym świadczy wzrastająca wartość WSP. Plastogram otrzymany przy temperaturze 431 K różni się istotnie od poprzednich (rys. 1). Po 1 minucie moment obrotowy osiąga minimum, po czym gwałtownie wzrasta do 9 Nm. Wzrost ten świadczy o zapoczątkowaniu procesu żelowania, ziarna PCW zaczynają łączyć się, przez co znacznie wzrastają siły ścinające. Z kolei

sily te powodują, że większość pozostałych ziaren ulega znacznemu rozrarieniu, któremu towarzyszy rozpad agregatów ziaren pierwotnych. Te dwa jednocześnie przebiegające procesy decydują o strukturze mieszanki i wielkości oporów zgniatania (wartość  $M$  obr.). Otrzymana w tej temperaturze mieszanka płynie w plastometrze kapilarnym najszybciej. Wskaźnik szybkości płynięcia tej mieszanki jest najwyższy dla każdej z trzech stosowanych dysz.

Plastogramy żelowania mieszanek w temperaturach od 431 K do 464 K przedstawiono na rysunku 2.

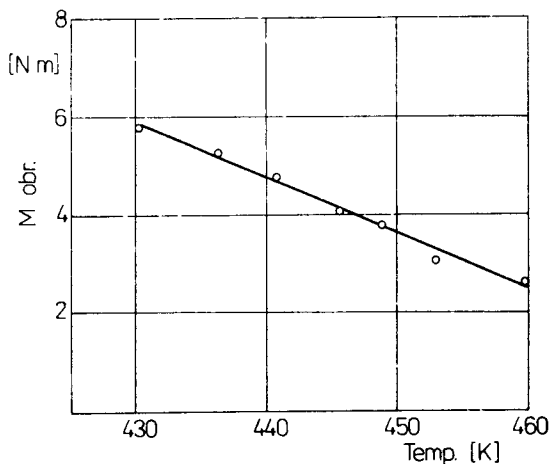


Rys. 2. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w plastografie Brabendera

Ogólnie można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury maleje wartość momentu obrotowego w punkcie maksymalnym (wartość ta jest jednakże trzykrotnie wyższa w porównaniu z mieszankami otrzymanymi poniżej 423 K). Nagły wzrost momentu obrotowego świadczy o zapoczątkowanym procesie żelowania. Następnie plastogramy stopniowo obniżają się osiągając po 15 minutach wartość stałą. Wielkość momentu obrotowego w tym punkcie zależy od struktury stopu i jego temperatury. Świadczy o tym liniowa zależność wartości momentu obrotowego od temperatury żelowania przedstawiona na rysunku 3.

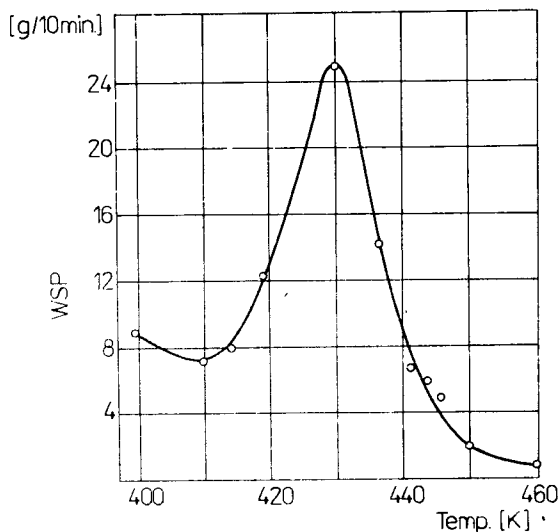
Otrzymane w plastografie Brabendera plastyfikaty (w przypadku niższych temperatur są to właściwie mieszanki) poddano badaniom plastometrycznym. Ich celem było określenie wpływu temperatury żelowania na wartość wskaźnika szybkości płynięcia i porównania tych wartości dla trzech dysz o różnej długości. Temperaturę pomiaru w plastometrze kapilarnym wynoszącą 435 K ustalono w oparciu o wyniki prób wstępnych. Warunkuje ona płynięcie naj-

bardziej zżelowanej próby w 464 K przy standardowej dyszy  $L/D = 8/2$  w granicach 1 g/10 minut.

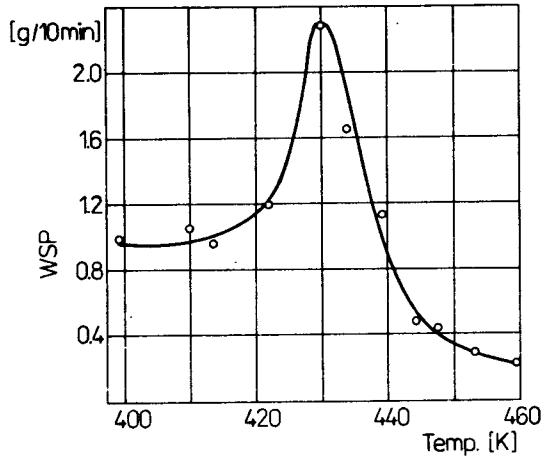


Rys.3. Zależność momentu obrotowego w punkcie żelowania od temperatury masy

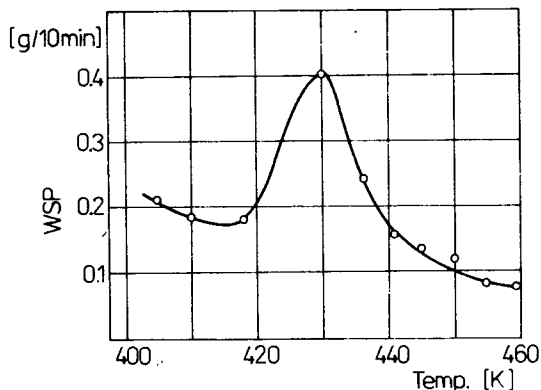
Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania dla dysz, których  $L/D$  wynosi  $8/2$ ,  $15/2$ ,  $32/2$  przedstawiono odpowiednio na rysunkach 4, 5 i 6.



Rys.4. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania dla dyszy  $L/D = 8/2$



Rys.5. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania dla dyszy L/D = 15/2



Rys.6. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania dla dyszy L/D = 32/2

Otrzymane krzywe wykazują początkowo spadek, następnie powyżej temperatury 423 K gwałtowny wzrost wartości WSP. Maksimum występuje dla mieszanki otrzymanej w temperaturze 431 K. Powyżej tej temperatury wartość WSP maleje osiągając minimum dla temperatur około 463 K. Początkowy wzrost związany jest z rozpadem ziaren wyjściowych PCW. Strukturze plastyfikatu, warunkującej maksymalne płynięcie, odpowiada zerowy stopień zżelowania. Zmiany zachodzące w mieszance w tym zakresie temperatur mają istotne znaczenie dla przetwórcy PCW. Dalsza część krzywej ma znaczenie zarówno dla przetwórcy, jak i użytkownika gotowego wyrobu. Powyżej temperatury 431 K coraz większą rolę odgrywa proces stapiania ziaren pierwotnych. Równolegle jednak rozpadowi ulegają coraz trwalsze agregaty ziaren pierwotnych. Ich

obecność stwierdzono nawet w temperaturze 463 K [6, 9].

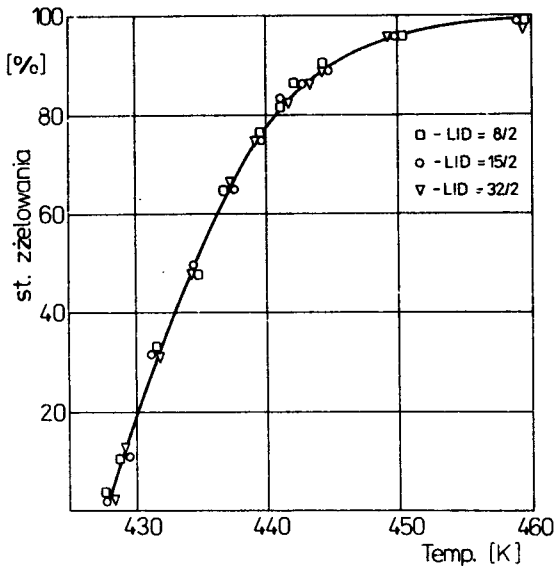
W oparciu o wyniki WSP obliczono stopień żelowania. Dla każdej z dysz maksymalną i minimalną wartość WSP przyjęto odpowiednio za 0 % i 100 % żelowania. Stopień żelowania  $G$  obliczono z następującego wzoru:

$$G = \frac{WSP_{\max} - WSP_x}{WSP_{\max} - WSP_{\min}} \cdot 100, \quad WSP_{\min} \leq WSP_x \leq WSP_{\max}$$

gdzie:

- $WSP_{\max}$  - maksymalna wartość wskaźnika szybkości płynięcia,
- $WSP_{\min}$  - minimalna wartość wskaźnika szybkości płynięcia,
- $WSP_x$  - wartość wskaźnika szybkości płynięcia dla dowolnej temperatury żelowania.

Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 7.



Rys.7. Zależność stopnia żelowania od temperatury żelowania dla trzech rodzajów dysz

Wartości stopnia żelowania w zależności od temperatury, wyliczone oddzielnie dla każdej z dysz, są zbliżone. Możliwe jest zatem przedstawienie ich na wykresie w postaci wspólnej krzywej. Fakt ten tłumaczy zachowanie się tworzywa przy przejściu przez kapilarę. O ciśnieniu na wejściu do niej lub wartości WSP decydują efekty wlotowe  $\Delta p_e$ , efekty związane z przejściem przez dyszę  $\Delta p_k$  i efekty wyjściowe  $\Delta p_a$ . Te ostatnie w omawianej w pracy metodzie nie odgrywają w przepływie istotnej roli. Stwierdzono, że zmiana wartości WSP związana z wartością  $p_k$  zależy nie od stopnia żelowania, lecz od długości dyszy. O stopniu żelowania decyduje więc efekt związany

obecność stwierdzono nawet w temperaturze 463 K [6, 9].

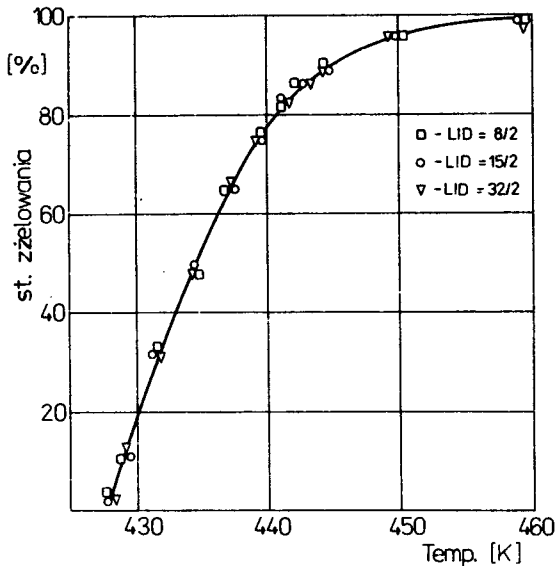
W oparciu o wyniki WSP obliczono stopień żelowania. Dla każdej z dysz maksymalną i minimalną wartość WSP przyjęto odpowiednio za 0 % i 100 % żelowania. Stopień żelowania  $G$  obliczono z następującego wzoru:

$$G = \frac{WSP_{\max} - WSP_x}{WSP_{\max} - WSP_{\min}} \cdot 100, \quad WSP_{\min} \leq WSP_x \leq WSP_{\max}$$

gdzie:

- $WSP_{\max}$  - maksymalna wartość wskaźnika szybkości płynięcia,
- $WSP_{\min}$  - minimalna wartość wskaźnika szybkości płynięcia,
- $WSP_x$  - wartość wskaźnika szybkości płynięcia dla dowolnej temperatury żelowania.

Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 7.



Rys.7. Zależność stopnia żelowania od temperatury żelowania dla trzech rodzajów dysz

Wartości stopnia żelowania w zależności od temperatury, wyliczone oddzielnie dla każdej z dysz, są zbliżone. Możliwe jest zatem przedstawienie ich na wykresie w postaci wspólnej krzywej. Fakt ten tłumaczy zachowanie się tworzywa przy przejściu przez kapilarę. O ciśnieniu na wejściu do niej lub wartości WSP decydują efekty wlotowe  $\Delta p_e$ , efekty związane z przejściem przez dyszę  $\Delta p_k$  i efekty wyjściowe  $\Delta p_a$ . Te ostatnie w omawianej w pracy metodzie nie odgrywają w przepływie istotnej roli. Stwierdzono, że zmiana wartości WSP związana z wartością  $p_k$  zależy nie od stopnia żelowania, lecz od długości dyszy. O stopniu żelowania decyduje więc efekt związany



z wejściem tworzywa do kapilary. Uformowanie go w kapilarze wymaga zniszczenia istniejącej struktury utworzonej wcześniej podczas żelowania. Łatwość uformowania tworzywa przy wejściu do dyszy zależy od stopnia monolityzacji. Przy jednakowym naprężeniu ścinającym stopień ten decyduje o szybkości płynięcia. Krzywa przedstawiona na rysunku 7 może zatem służyć w praktyce jako krzywa standardowa do oznaczania stopnia żelowania mieszanek w całym zakresie temperatur stosowanych w przetwórstwie. Dzięki niej możliwa jest również kontrola wpływu parametrów na jakość gotowego wyrobu.

#### LITERATURA

- [1] Gonze A.: *Chimie et Industrie - Genie Chimique*, 104, 422 (1971)
- [2] Menges G., Kruger E.: *Kunststoffe*, 75, 258 (1985)
- [3] Nakajima N., Isner J.D., Harrell E.R.: *J. Macromol. Sci. Phys.*, 20, 349 (1981)
- [4] Parey J., Kruger E.: *Kunststoffe*, 74, 39 (1984)
- [5] Parey J., Zajchowski S.: *Plastverarbeiter*, 32, 724 (1981)
- [6] Piszczek K., Skraga J., Zajchowski S.: *Polimery*, 26, 170 (1981)
- [7] Piszczek K., Zajchowski S., Skraga J.: *Polimery*, 25, 176 (1980)
- [8] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: *Polimery*, 26, 91 (1981)
- [9] Zajchowski S., Piszczek K., Skraga J.: *Polimery*, 26, 141 (1981)
- [10] Zajchowski S., Skraga J., Piszczek K.: *Polimery*, 25, 94 (1980)
- [11] Zajchowski S., Piszczek K., Skraga J.: *Przemysł Chemiczny*, 66, 361, (1987)

#### STUDIES ON PROCESSING PROPERTIES AND DEGREE OF GELATION OF PLASTICIZED PCW

##### Summary

Influence of temperature on gelation of plasticized PVC has been studied. For the compositions obtained in present study the values of melt flow index have been determined at temperature 435 K and loading 400 N. Determinations were carried out for three plastometer dies of different length and the same diameter. On the base of the results obtained for each measurement series the values of degree of gelation were calculated. These values are similar for given temperature.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ СВОЙСТВ И СТЕПЕНИ ЖЕЛАТИНИРОВАНИЯ  
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПЭХ

## Резюме

Исследовали влияние температуры на степень желатинирования пластифицированного ПЭХ. Определили индекс расплава в температуре 435 К под нагрузкой 400 Н. Была проведена оценка для трёх сопел различной длины и одинакового диаметра. На основе итогов каждой серии исследований вычислили степень желатинирования. Эти величины в соответствующей температуре сходные.





**Cena zł 200,-**

**ISSN 0208-6360**