



Rys.4. Bzura w pobliżu autostrady A2 (Fot. E. Skiba)

gleby, jak na przykład działalność rolnicza człowieka lub za pośrednictwem powietrza (np. spaliny samochodowe, pyły, sadze przenoszone z nad szlaków komunikacyjnych), czy wody (oczyszczalnie ścieków).

Odprowadzanie w drugiej połowie 20. wieku do rzeki ogromnych ilości ścieków komunalnych, a także ścieków pochodzących z przemysłu włókienniczego, spożywczego i chemicznego przyczyniło się do jej silnego zanieczyszczenia. Wody Bzury, wylewając na przyległe łąki i pola powodowały degradację gleb doliny [9]. W ostatnich latach odnotowano radykalną poprawę jakości wód Bzury. Jest to efekt działań podjętych w zakresie gospodarki wodno-ściekowej. Jednak wieloletnie odprowadzanie nieoczyszczonych ścieków bezpośrednio do rzeki spowodowało nagromadzenie się zanieczyszczeń w glebach obszarów zalewowych. Dodatkowo, rolnictwo jest źródłem emisji miedzi i cynku, które są wprowadzane do gleb w wyniku stosowania nawozów i środków ochrony roślin. Ponadto, nawozy fosforowe zawierają kadm jako naturalne zanieczyszczenie, dlatego stosowanie tych nawozów przyczynia się do jego akumulacji w glebach obszarów rolniczych [6]. Z kolei źródłem ołowiu jest transport, gdyż jak powszechnie

wiadomo metal ten, w przeszłości był stosowany jako dodatek do benzyn. Wzdłuż dróg obserwuje się podwyższoną zawartość ołowiu w glebie. Obecnie nie stosuje się tego typu paliw, jednakże pierwiastek ten jest naturalnym składnikiem ropy naftowej, co również powoduje zanieczyszczenie gleb tym pierwiastkiem. Jego zawartość w glebie w pobliżu dróg powstałych po wycofaniu benzyny ołowiowej jest jednak znacznie mniejsza niż na obszarach znajdujących się wzdłuż ciągów komunikacyjnych użytkowanych od dłuższego czasu.

Jak widzimy problem zanieczyszczenia gleb jest bardzo złożony. Aby ocenić stan środowiska glebowego konieczne jest wykonanie szeregu analiz. Jednakże jest to niezbędne, gdyż należy pamiętać, że skład chemiczny gleb przekłada się na jakość roślin uprawianych na tych obszarach, dlatego tak ważny jest monitoring środowiska.

### Literatura

- [1] Grochowicz E., Korytkowski J., Ochrona gleb, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
- [2] Bednarek R., Dziadowiec H., Badania ekologiczno-gleboznawcze, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [3] Trawczyńska A., Tołoczko W., 2009, Zawartość pierwiastków śladowych w wodach górnej Bzury, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 491 – 496.
- [4] Dobrzański B., Zawadzki S., Gleboznawstwo, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1995.
- [5] Fotyma M., Mercik S., Chemia rolna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- [6] Buczkowski R., Kondzielski I., Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2002.
- [7] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi; Dz.U.02.165.1359.
- [9] Moraczewski P., Borkowski D., 1962, Działanie ścieków przemysłowych na łąki w dolinie górnej Bzury, Ekologia Polska – seria A, tom 10, nr 4, 231 – 254. ●

**Paulina Dmowska-Jasek, Aleksandra Smejda-Krzewicka**

paulina\_dmowska@wp.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

## Niekonwencjonalne mieszaniny elastomerowe i ich sieciowanie

### Wstęp

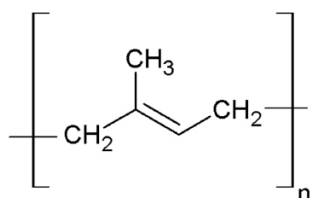
W dzisiejszych czasach codzienne życie ludzi i funkcjonowanie gospodarki bez wielu wyrobów ważnych dla

przemysłu i codziennego użytku, wytwarzanych z materiałów polimerowych (w tym z kauczuków), jest niemożliwe. Rozwój gospodarczy, wzrost liczby środków transportu

kołowego oraz postępująca urbanizacja są przyczynami prężnego rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych i stają się bodźcem dla naukowców i technologów do wytwarzania nowych materiałów tej grupy bądź modyfikowania istniejących. Materiały polimerowe, w tym gumowe (elastomery), wytwarza się m.in. w drodze chemicznej i fizycznej modyfikacji istniejących polimerów, ich reaktywnego przetwórstwa lub sporządzania mieszanin elastomerowych. Elastomery (kauczuki) są to wielocząsteczkowe materiały pochodzenia naturalnego, do których należy kauczuk naturalny (NR) pozyskiwany z lateksu drzew *Hevea Brasiliensis* (kauczukowca brazylijskiego) (Rys. 1, 2) lub pochodzenia syntetycznego, np. kauczuk chloroprenowy (CR). Kauczuki po wulkanizacji (usieciowaniu) są zdolne do bardzo dużych, odwracalnych deformacji pod wpływem działania sił mechanicznych. Istotnym etapem wytwarzania wyrobów gumowych jest wulkanizacja kauczuku, prowadząca do powstania sieci przestrzennej, co umożliwia przekształcenie kauczuku w materiał nierozpuszczalny i nietopliwy, o określonym zbiorze cech użytkowych tj. wysokiej elastyczności, dużej odporności na działanie rozpuszczalników, odporności na starzenie, oraz znacznej wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 1. Pozyskiwanie lateksu kauczuku naturalnego



Rys. 2. Wzór strukturalny kauczuku naturalnego

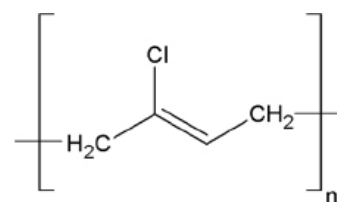
### Kauczuk chloroprenowy i jego zastosowania

Usieciowany kauczuk chloroprenowy (Rys. 3, 4) jest trudno palny, co wynika z obecności związanego chloru

w makrocząsteczce [1]. Jest on również odporny na starzenie, działanie rozpuszczalników niepolarnych, olejów oraz ozonu. Istotną cechą CR jest jego zdolność do krystalizacji spowodowana dużą ilością identycznych i powtarzających się jednostek, czego skutkiem jest bardzo regularna budowa makrocząsteczki. To uporządkowanie powoduje zdolność do daleko posuniętej krystalizacji, większej niż w przypadku kauczuku naturalnego, a te cechy z kolei zapewniają bardzo dobre właściwości mechaniczne wytworzonych wulkanizatów. Duża podatność do krystalizacji kauczuku chloroprenowego niekiedy utrudnia przetwórstwo, ale jest bardzo pożądana do produkcji klejów zawierający kauczuk chloroprenowy jako składnik zasadniczy [2]. Kolejną bardzo istotną cechą kauczuku chloroprenowego jest jego zdolność do termosieciowania, tj. sieciowania w podwyższonej temperaturze, bez zespołu sieciującego. Stopień termosieciowania CR jest stosunkowo wysoki i porównywalny ze stopniem usieciowania CR, jaki uzyskuje się w przypadku zastosowania substancji sieciujących [3].



Rys. 3. Kostki kauczuku chloroprenowego (CR)

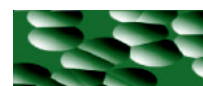


Rys. 4. Wzór strukturalny kauczuku chloroprenowego

Dzięki swoim właściwościom kauczuk chloroprenowy wykorzystywany jest m.in. do produkcji trudno palnych osłon kabli elektrycznych, uszczelek, tkanin, obuwia ochronnego, powierzchni antykorozyjnych oraz klejów, np. popularny Butapren.

### Zakres badań

Celem prowadzonych w naszym zespole badań jest wytwarzanie nowych, niekonwencjonalnych mieszanin elastomero-

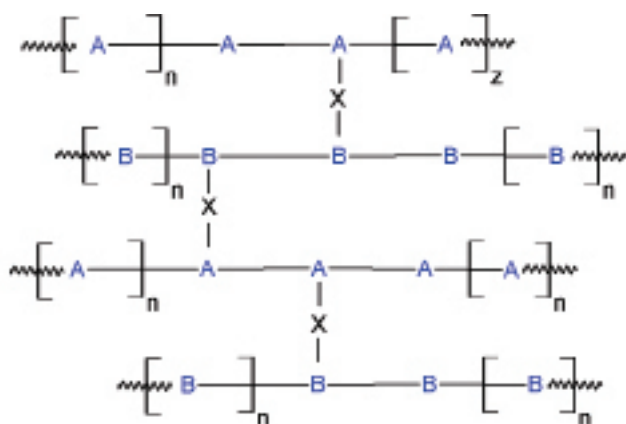


wych zawierających CR jako składnik podstawowy oraz inne kauczuki, np.: częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (THNBR), butadienowy (BR) lub butadienowo-styrenowy (SBR). Poprzez odpowiednie dobranie pary elastomerów można wytworzyć produkty finalne o interesujących i możliwych do sterowania właściwościach, jak również obniżyć koszty produkcji poprzez rozcieńczenie droższego elastomeru tańszym.

Nowe materiały polimerowe wytwarzane są często w drodze modyfikacji chemicznej lub fizycznej już istniejących, ich reaktywnego przetwórstwa lub sporządzania odpowiednich mieszanin.

Zagadnienie mieszalności elastomerów jest tematyką dość skomplikowaną. Z termodynamicznego punktu widzenia, tj. na poziomie cząsteczkowym, większość elastomerów jest niemieszalna, niemniej są one mieszalne w sensie technologicznym. Oznacza to, że otrzymana mieszanina zachowuje swoje właściwości użytkowe i morfologię na różnych etapach przetwarzania i użytkowania, bez makroskopowej separacji faz [4].

W mieszaninach elastomerowych, w obecności innych substancji, może dochodzić do różnych reakcji chemicznych. Zachodzą one zarówno wewnątrzcząsteczkowo, oddzielnie w ramach każdego ze składników (reakcje intraelastomerowe), bądź między cząsteczkami składników (reakcje interelastomerowe). Reakcje interelastomerowe między różnymi składnikami mieszaniny mogą prowadzić do kosieczowania, czyli do powstania wiązań sieciujących pomiędzy makrocząsteczkami różnych elastomerów wchodzących w skład mieszanki. Mogą one zachodzić zarówno między makrocząsteczkami tego samego typu (A–A; B–B), jak i jeśli jest to możliwe, między dwoma różnymi typami makrocząsteczek (A–B), w konsekwencji tworząc interelastomerową sieć przestrzenną (Rys. 5) [5].



Rys. 5. Interelastomerowa sieć przestrzenna zbudowana z elastomerów A i B połączonymi interelastomerowymi mostkami poprzecznymi X [5]

Reakcje interelastomerowe w mieszaninach dwóch elastomerów można podzielić na trzy główne grupy:

- reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który bierze udział w tworzeniu wiązań interelastomerowych,
- reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który nie uczestniczy w tworzeniu wiązań poprzecznych,
- reakcje interelastomerowe pomiędzy grupami funkcyjnymi dwóch różnych elastomerów (mieszaniny samosieczujące).

Reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który uczestniczy w tworzeniu wiązań poprzecznych stanowią bardzo ważną grupę wśród reakcji między składnikami mieszaniny. Do tej grupy można zaliczyć wszystkie reakcje sieciowania i kosieczowania, w których węzły sieci powstają w wyniku reakcji substancji sieciujących, np. klasycznego zespołu sieciującego czy nadtlenuków organicznych, z wiązaniami podwójnymi  $>C=C<$  albo grupami  $\alpha$ -metylenowymi makrocząsteczek elastomerów. Mechanizmy powstawania węzłów sieci w przypadku mieszanin elastomerowych praktycznie nie odbiegają od standardowych mechanizmów sieciowania elastomerów. Ze względu na ograniczoną mieszalność termodynamiczną składników obszar reakcji interelastomerowych ograniczony jest zwykle do granicy rozdziału faz [6].

Innym przykładem omawianych reakcji między makrocząsteczkami elastomerów są reakcje aktywowane przez związki małowcząsteczkowe, które nie uczestniczą w tworzeniu wiązań poprzecznych. Do tej grupy można zaliczyć reakcje sieciowania elastomerów i ich mieszanin za pomocą tlenków metali. Powstanie sieci przestrzennej w tym przypadku jest możliwe dzięki reaktywności względem siebie aktywowanych grup funkcyjnych makrocząsteczek elastomerów.

Reakcja sieciowania takich mieszanin przebiega m.in. w drodze reakcji alkilowania Friedela-Craftsa pierścieni fenylowych SBR przez polihalogenek, katalizowanej przez aprotonowy kwas Lewisa (np.  $ZnCl_2$ ) generowany *in situ* z odpowiednich prekursorów [5].

Bardzo ciekawą grupę stanowią mieszaniny zdolne do samosieczowania, w których jeden z elastomerów jest zdolny do sieciowania drugiego (*ang.*: *self-crosslinking rubber blends*). Jest to możliwe, gdy reaktywne grupy funkcyjne jednego ze składników mieszaniny są zdolne do reakcji z grupami funkcyjnymi drugiego ze składników bez wprowadzania substancji sieciującej [7].

Mieszaniny samosieczujące mają jednak niemal tyle samo

wad jak i zalet. Niewątpliwą ich zaletą jest wyeliminowanie substancji sieciujących oraz brak problemów z ich rozpuszczalnością i odpowiednim zdyspergowaniem w matrycy elastomerowej. Podstawową wadą jest natomiast nieduża wytrzymałość mechaniczna spowodowana zaburzeniami stereoregularności budowy łańcucha elastomeru [5].

## Wnioski

Modyfikacja elastomerów realizowana w drodze sporządzania mieszanin elastomerów oraz analiza czynników wpływających na ich właściwości po usieciowaniu wpisuje się w nurt badań proekologicznych i rozwojowych, o potencjalnych możliwościach ich przemysłowego zastosowania. Sporządzanie i badanie właściwości niekonwencjonalnych, specjalistycznych materiałów zawierających CR oraz inne, wybrane kauczuki, umożliwia wytwarzanie produktów o lepszej odporności na starzenie i wytrzymałości mechanicznej niż produktów wytwarzanych w sposób klasyczny z wykorzystaniem konwencjonalnego zespołu sieciującego.

Badanie sieciowania i właściwości mieszanin elastomerów o zróżnicowanych i sterowalnych właściwościach jest nowatorskie, a jednym z celów jest poszerzenie wiedzy

w dziedzinie właściwości niekonwencjonalnych mieszanin elastomerów.

## Literatura

- [1] Kauczuk chloroprenowy NPR 2008 Neoprene – Karta charakterystyki produktu DuPont (22-06-2013).
- [2] De S. K., White J. R., Poradnik technologa gumy, Wydawnictwo Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil” w Piastowie, Piastów 2003, s.60-175.
- [3] Béhal M., Ducháček V., 1988, Thermovulcanization of poly-chloroprene rubber and its blends with poly(vinyl chloride), J. Appl. Polym. Sci., 35, 507-515.
- [4] Kozioł M., Rzymki W. M., 2005, Niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin chlorosulfonowanego polietylenu i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, Polimery, 50(7-8), 587-592.
- [5] Rzymki W. M., Kmiotek M., 2007, Reakcje interelastomero-we w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów, Polimery, 52(7-8), 511-516.
- [6] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Science and Technology of Rubber, wyd. 3, Elsevier Academic Press, Burlington, MA 1994, s.321-367, 529-555.
- [7] Alex R., De P. P., De S. K., 1989, Self vulcanisable rubber blend system based on epoxidised natural rubber and carboxylated nitrile rubber, J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett. Ed., 27, 361-367. ●

**Natalia Sienkiewicz, Tomasz Szmechtyk**

natalia.sienkiewicz@p.lodz.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

# Zastosowanie efektywnych nośników epoksydowych w katalizie heterogenicznej

## Wstęp

W ciągu ostatnich lat zainteresowanie polimerami funkcjonalizowanymi stosowanymi jako nośniki dla katalizatorów kompleksowych ciągle rośnie, co jest związane z ich korzystnymi właściwościami użytkowymi. Nośniki polimerowe, w tym nośniki epoksydowe wykorzystywane do osadzania metalicznych katalizatorów mają wiele zalet w porównaniu do najczęściej używanych nośników nieorganicznych takich jak tlenki (np. tlenek glinu czy krzemu), bezpostaciowe glinokrzemiany, węgiel aktywny czy krystaliczne glinokrzemiany (zeolity). Najważniejszą z zalet nośników polimerowych jest możliwość precyzyjnego modelowania struktur chemicznych polimerów zawierających różne typy wiążących grup funkcyjnych, co umożliwia oddziaływanie

między nośnikiem, a substratami.

Żywice epoksydowe są jak dotąd najważniejszymi tworzywami wykorzystywanymi w technologii materiałów powłokowych, klejów i kompozytów. Pomimo, iż procedura polimeryzacji wykorzystująca otwieranie pierścienia epoksydowego stwarza wiele możliwości na łatwą funkcjonalizację, jak i bezpośrednio wprowadzanie kompleksów metali w strukturę usieciowanej żywicy, to jak dotąd brak jest doniesień dotyczących wykorzystania żywic epoksydowych jako nośników katalizatorów kompleksowych stosowanych w syntezie organicznej. Jednym z nielicznych przykładów jest zastosowanie żywicy epoksydowej domieszkowanej molibdenem, palladem i rodem, które pełnią funkcję inicjatorów polimeryzacji,

