

Rys. 2. Wygląd roślin uprawianych w kontakcie z nanocząstkami CeO_2 (stężenie stresora odpowiednio 100 i 500 mg/l) w porównaniu do wariantu kontrolnego (fot. własna)

poszczególnych pierwiastków. Powszechnie stosowanymi do tego celu metodami są: absorpcyjna spektrometria atomowa AAS i atomowa spektrometria emisyjna ICP. Oznaczenie zawartości kluczowych składników mineralnych w korzeniach i pędach umożliwia określenie wpływu badanego stresora na pobór i akumulację danych pierwiastków przez rośliny.

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej od kilku lat prowadzone są badania interakcji nanocząstek tlenków różnych pierwiastków (cynku, krzemu, glinu i ceru) z roślinami. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów pokazują, że NPs uwalniane do środowiska na każdym etapie cyklu życia – produkcji, transportu, użytkowania oraz składowania [7] oddziałują z roślinami uprawnymi, wywołując zmiany morfologiczne w budowie korzeni i części nadziemnych (rys. 2) oraz zaburzając ich gospodarkę mineralną. Prowadzenie tego rodzaju badań prowadzi do poznania mechanizmów toksyczności NPs w stosunku do roślin i jest niezbędnym elementem oceny losu nanocząstek w środowisku.

Literatura

- [1]. Rizwan M., Ali S., Qayyum M.F., Ok Y.S., Adrees M., Ibrahim M., Zia-ur-Rehman M., Farid M., Abbas F., 2017, Effect of metal and metal oxide nanoparticles on growth and physiology of global import ant food crops: A critical review, *J. Hazard. Mater.*, 322, 2-16.
- [2]. Ma Ch., White J.C., Dhankher O.P., Xing B., 2015, Metal-based nanotoxicity and detoxification pathways In higher plants, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 7109-7122.
- [3]. Nowack B., Bucheli T.D., 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles In the environment, *Environ. Pollut.*, 150, 5-22.
- [4]. Rossi L., Zhang W., Ma X., 2017, Cerium oxide nanoparticles alter the salt stress tolerance of *Brassica napus* L. by modifying the formation of root apoplastic barriers, *Environ. Pollut.*, 229, 132-138.
- [5]. Montes A., Bisson M.A., Gardella J.A., Aga D.S., Uptake and transformations of engineered nanomaterials: Critical responses observed in terrestrial plants and the model plant *Arabidopsis thaliana*, 2017, *Sci. Total. Environ.*, 6-7-608, 1497-1516.
- [6]. Hydroponics – A Standard Methodology for Plant Biological Research, In Tech, Croatia 2012.
- [7]. Giese B., Klaessig F., Park B., Kaegi R., Steinfeldt M., Wigger H. von Gleich A., Gottschalk F., 2018, Risks, release and concentrations of engineered nanomaterial in the environment, *Scientific Report*, 8, 1565.

Piotr Kobędza

piotr.kobedza@edu.p.lodz.pl

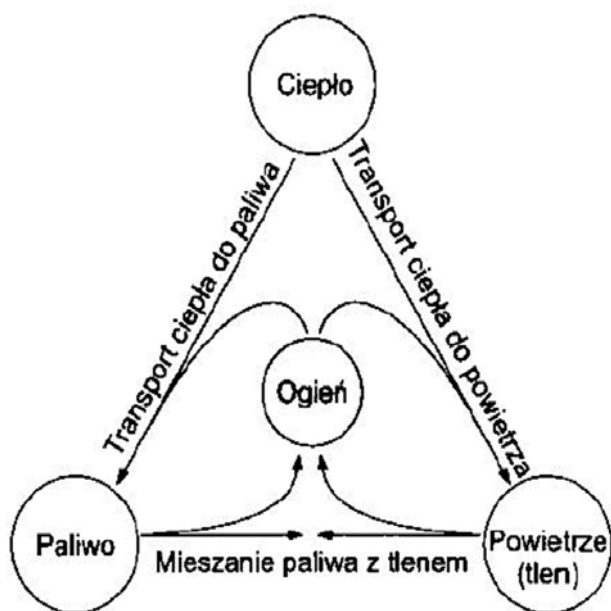
Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Uniepalnianie materiałów polimerowych

Polimery jako materiały użytkowe i konstrukcyjne są obecnie powszechne, towarzysząc nam na każdym kroku w codziennym życiu. Od ubrań, przez opakowania czy

elementy urządzeń elektrycznych, na oknach i oponach skończywszy. Kiedy w XIX w. Charles Goodyear opatentował sposób wulkanizacji kauczuku, a następnie Wesley Hyatt

opatentował technologię produkcji celulozoidu, pierwszego w historii tworzywa sztucznego, nikt nie mógł przypuszczać, że w przeciągu niespełna 200 lat polimery rozwiną się z nowinki naukowej do grupy materiałów będącej jedną z podstawowych budulców obecnego świata [1]. Taka powszechność polimerów wynika z ich unikatowych właściwości. Cechą łączącą wszystkie tworzywa sztuczne jest ich wytrzymałość w stosunku do gęstości. Lekkie materiały o dobrych właściwościach mechanicznych są pożądane szczególnie przy różnego rodzaju konstrukcjach, nie tylko budowlanych. Ponadto, polimery są łatwe w przetwórstwie, co wpływa na niski koszt wytworzenia gotowego produktu. Istotnym jest również, że modyfikując skład kompozycji polimerowej, możliwe jest otrzymanie materiału o ściśle sprecyzowanych właściwościach. Jednakże, pomimo okazałej ilości zalet, polimery nie są materiałami idealnymi. Najistotniejszą wadą jest długi czas rozkładu polimerów w środowisku naturalnym [2]. Dlatego prowadzone są badania nad sposobami zwiększenia ich biodegradacji, ale również rozważane są nowe sposoby recyklingu tworzyw sztucznych. Polimery są również materiałami palnymi. Wynika to z ich budowy – łańcuchy główne większości polimerów składają się z atomów węgla. Taka budowa, ale również obecność substancji dodatkowych w kompozycji powoduje, że tworzywa sztuczne mogą osiągać większą wartość opałową niż węgiel kamienny [3].



Rys. 1. Zależność między czynnikami w trakcie procesu spalania [4]

Palność polimerów to jeden z najistotniejszych czynników warunkujących bezpieczeństwo użytkowania gotowych produktów. Nie jest bowiem pożądane, aby w trakcie

zaistnienia niebezpiecznej sytuacji zagrożone było ludzkie zdrowie i życie. Oprócz oczywistego zagrożenia od ognia, niebezpieczne są również produkty spalania tworzyw sztucznych, które mogą być toksyczne. Ogólnie, palący się materiał jest skomplikowanym układem, w którym zachodzące reakcje można podzielić na trzy obszary: gazowy, przypowierzchniowy i w głębi materiału (zazwyczaj tylko w warstwie wierzchniej). W obszarze gazowym powstają palne, podtrzymujące spalanie gazy. Powstają one w wyniku endotermicznych reakcji degradacji i destrukcji polimeru. W warstwie przypowierzchniowej powstają gazy palne oraz zachodzą utleniające procesy pirolityczne. Jest to spowodowane procesami chemisorpcji, które wzbogacają spalaną powierzchnię tlenem dyfundującym z otoczenia. W warstwie wierzchniej, a więc w głębi materiału, dochodzi do endotermicznych procesów rozkładu [4].



Fot. 1. Badanie odporności na palenie kompozycji elastomerowej (fot. własna)



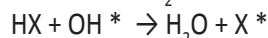
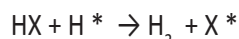
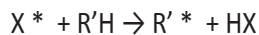
Istnieją jednak metody, dzięki którym możliwe jest ograniczenie palności kompozycji polimerowych. Przede wszystkim, istnieją polimery, które same w sobie są materiałami niepalnymi lub trudnopalnymi. Do tej grupy polimerów można zaliczyć wszystkie substancje, zawierające w makrocząsteczce atomy z grupy fluorowców, np. politetrafluoroetylen (PTFE), chlorosulfonowany polietylen (CSM), czy też kauczuk chloroprenowy (CR) [5]. Atomy fluoru lub chloru są inhibitorami procesów spalania. Jednakże, najbardziej powszechną metodą zwiększania odporności na palenie polimerów jest wprowadzenie antypirenów. Substancje te mogą być wprowadzone w trakcie syntezy bądź przetwórstwa polimerów, z czego bardziej rozpowszechniony jest pierwszy sposób. Jedynie mieszaniny antypirenów dodawane w trakcie przetwórstwa osiągają podobną skuteczność. Antypireny są to związki, których dodatek do polimeru powoduje wydzielanie się dużej ilości niepalnych gazów w trakcie spalania się materiału. Wydzielające się gazy powodują odcięcie dopływu tlenu do płonącego polimeru, zwiększając tym samym jego odporność na palenie. Ponadto powodują one zwiększenie pojemności cieplnej polimeru, zwiększenie przewodnictwa cieplnego, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia temperatury materiału, a także wytworzenia na powierzchni materiału warstwy izolacyjnej podczas palenia [6].

Antypireny można podzielić na cztery grupy:

- specjalne związki nieorganiczne,
- chlorowcowe związki organiczne,
- fosforowe związki organiczne,
- chlorowcowe związki organiczne fosforu.

Jako związek nieorganiczny najczęściej stosowany jest tlenek antymonu(III). Możliwe jest również stosowanie trójwodnego trójtlenku glinu. Dawniej wykorzystywane były również organiczne i nieorganiczne związki bromu, jednak ich stosowanie jest ograniczone, ze względu na powstawanie toksycznych związków podczas ich spalania. Obecnie stosowany jest wodorotlenek magnezu, hydroksycynian cynku, bądź uwodniony boran cynku. Chloroparafiny, pentabromoetylobenzen, czy też heksabromocyklododekan są natomiast najczęściej stosowanymi antypirenami z grupy chlorowcowych związków organicznych [7]. Ogólny schemat działania środków opóźniających palenie obrazują poniższe reakcje (I – IV). Jest to przykład z zastosowaniem chlorowcowych związków organicznych, jednakże jest on

prawidłowy również dla innych antypirenów oraz polimerów zawierających halogenki:



gdzie: R, R' – łańcuchy polimerowe,

X – atomy halogenku.

Termiczna degradacja materiałów polimerowych powoduje uwalnianie bardzo reaktywnych rodników wodorowych i wodorotlenowych, które podtrzymują palenie. Jednak obecność antypirenu w materiale powoduje, że powstające równolegle rodniki halogenowe reagują z H* oraz OH*, w wyniku czego powstaje związek HX. Jego obecność skutkuje spowolnieniem rozpadu łańcuchów [4]. Oprócz wprowadzenia antypirenów, które działają stricte na uniepalnienie materiału, korzystne jest również zastosowanie wybranych napełniaczy. Napełniacze, oprócz oczywistej funkcji zwiększania wytrzymałości mechanicznej i obniżania kosztów kompozycji, mogą również ograniczyć palność materiałów. Do napełniaczy wpływających na ograniczenie palenia polimerów zaliczyć należy napełniacze mineralne i nieorganiczne. Najpowszechniej stosowana jest krzemionka albo włókna szklane [8].

Literatura

- [1] <http://tworzywa.blogspot.com/2009/05/krotka-historia-syntetycznych-tworzyw.html>, 20.12.2018.
- [2] Rabek J. F., Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- [3] Wasilewski R., Siudyga T., 2013, Odzysk energetyczny odpadów tworzyw sztucznych, CHEMIK, 67 (5), 435–445.
- [4] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A., Palność polimerów i materiałów polimerowych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.
- [5] Zgłoszenie patentowe P.419628, Smejda-Krzewicka A., Kębęda P., Olejnik A., Strzelec K., „Sposób otrzymywania kompozycji elastomerowych zawierających kauczuk butadienowo-styrenowy, o zwiększonej odporności na palenie” (29.11.2016).
- [6] Rybiński P., Stabilność termiczna i palność elastomerów oraz materiałów elastomerowych, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2014.
- [7] Szlezzyngier W., Tworzywa sztuczne, t. 2, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 1998.
- [8] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/uniepalnianie-materialow-polimerowych;3991346.html>, 20.12.2018.