

JANUSZ ZIELIŃSKI, BLANDYNA OSOWIECKA,  
WIESŁAWA CIESIŃSKA, BARBARA LISZYŃSKA,  
TATIANA BRZOZOWSKA

Politechnika Warszawska  
Instytut Chemii w Płocku  
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock

## Badania wpływu modyfikacji paku węglowego nienasyconą żywicą poliestrową lub glikolami polioksyetylenowymi na zawartość benzo(a)pirenu w paku modyfikowanym

THE EFFECT OF A POLYESTER RESIN OR POLYOXYETHYLENE GLYCOLS AS COAL-TAR PITCH MODIFIERS ON PITCH'S BENZO[a]PYRENE CONTENT

**Summary** — Prolonged ( $\leq 5$  h) heating of a coal-tar pitch with an unsaturated polyester resin (Polimal 138) or with polyoxyethylene glycols (PEG) at elevated temperatures (140—150°C) resulted in nearly 90% reduction of the content of benzo[a]pyrene (BAP) in the pitch. The modified pitch contained novel systems involving essentially altered group and elementary compositions and had a reduced content of free radicals and a reduced degree of aromaticity. The modifications observed are believed to be due to strong molecular interactions and chemical transformations of pitch constituents with the polar modifiers added, presumably with polyester chains' terminal groups (e.g. hydroxyls) as inferred from studies conducted with PEG.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral changes observed suggest both O- and C- alkylation mechanisms to be operative in BAP—polyester and BAP—PEG interactions.

**Key words:** coal-tar pitch, benzo[a]pyrene, unsaturated polyesters, polyoxyethylene glycols, modifications.

Substancje bitumiczne — takie jak smoły, paki i asfalty — ze względu na dobre właściwości fizykochemiczne i reologiczne znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki. Tym niemniej rosnące wymagania dotyczące jakości stosowanych bitumów, głównie w budownictwie i drogownictwie, skłaniały do poszukiwań poprawy ich właściwości użytkowych. Jedną z dróg prowadzących do tego celu może być modyfikacja, zwłaszcza bitumów pochodzenia węglowego, za pomocą dodatków — m. in. asfaltów naftowych lub związków wielkocząsteczkowych. Stan wiedzy w tym zakresie został przedstawiony w publikacji [1].

Prace badawcze nad otrzymywaniem modyfikowanych paków węglowych były prowadzone w szerokim zakresie w Instytucie Chemii Politechniki Warszawskiej w Płocku wraz z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie. Obejmowały one badania nad otrzymywaniem jednorodnych i stabilnych układów: pak-asfalt naftowy [2—5], pak-polimer [6—10], pak-plastyfikator [6, 11, 12] oraz układów wieloskładnikowych opartych na mieszaninach pakowo-polimerowych [10, 13—15].

Prace te pozwoliły na ustalenie warunków sporządza-

nia jednorodnych kompozycji i czynników wpływających na stabilność termiczną modyfikowanego paku oraz na ocenę zmian koloidalnej struktury fizycznej bitumu [3]. Poza tym otrzymano materiały użytkowe typu mas izolacyjnych i uszczelniających, kitów i lepiszczy polimerowo-bitumicznych [6, 7, 10, 13—15].

Budowa chemiczna paków jest złożona. Obok wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) występują w nich alkirowane WWA z olefinowymi wiązaniami podwójnymi, a także policykliczne związki heteroaromatyczne z pierścieniami furanowymi, tiofenowymi i pirydynowymi. Innymi składnikami paku są związki typu fenolowego, aminowego, ketonowego i amidowego, jak również ich oligomeryczne pochodne. Podstawowymi składnikami paku są więc substancje aromatyczne (stanowiące do 98% masy paku), w tym węglowodory o 4—6 skondensowanych pierścieniach [16].

Proces modyfikacji paków węglowych w celu rozpoznań ich stosowania jako np. materiałów izolacyjno-uszczelniających został radykalnie ograniczony ze względu na występowanie w paku znacznych ilości

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o właściwościach kancerogennych, zwłaszcza benzo(a)pirenu (BAP). Rakotwórcze działanie BAP było główną przyczyną zamknięcia instalacji koksowania paku zarówno w Polsce, jak i w Niemczech [17]. W Niemczech wprowadzono zakaz stosowania paków węglowych zawierających więcej niż 50 ppm BAP, co w praktyce wyeliminowało go z wielu zastosowań [15].

Mechanizm rakotwórczego działania substancji chemicznych, w tym BAP, nie został dotąd w pełni wyjaśniony. Zakłada się, że działanie rakotwórcze związków chemicznych jest spowodowane tworzeniem przez nie wiązań kowalencyjnych z komórkami makrocząsteczkowymi, zwłaszcza takimi jak białka i kwasy nukleinowe. Badania wykazały, że najsilniejszym kancerogenym metabolitem BAP i innych rodzajów WWA są pochodne epoksydioli, w których grupa epoksydowa występuje bezpośrednio w sąsiedztwie enklawy (ang. *bay-region*) o zwiększonej względnej gęstości elektronowej [18].

Dlatego też uzasadnione było podjęcie badań mających na celu zmniejszenie zawartości BAP w pakach węglowych i opracowanych produktach pakowo-polimerowych. Badania w tym zakresie prowadzono w ramach projektu Nr 7 S 203 009 05 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Charakterystykę benzo(a)pirenu występującego w produktach naftowych i smołowych, jego działanie rakotwórcze oraz znane sposoby usuwania przedstawiono w pracach [16, 19]. Prowadzone w naszym zespole prace badawcze nad zmniejszeniem zawartości BAP w paku węglowym dotyczyły modyfikacji fizycznej i chemicznej. Ponieważ w obu tych wariantach jednym z podstawowych czynników jest temperatura, wstępnie określiliśmy jej wpływ na właściwości paku nie modyfikowanego. Rezultaty tych badań przedstawiliśmy w pracach [3, 8, 20, 21].

W ramach modyfikacji fizycznej paku węglowego, polegającej na homogenizacji składników w warunkach zachowawczych i destrukcyjnych, zbadaliśmy zależność zawartości BAP w paku od obecności związków wielocząsteczkowych, takich jak termoplasty [19, 22], polisačharydy i elastomery [10], odpadów związków wielocząsteczkowych [10, 19, 23], działania promieniowania UV/VIS oraz innych dodatków, np. siarki bezpostaciowej, oleju pirolitycznego, metakrzemianu sodu lub kwasu pikrynowego.

Badania nad modyfikacją chemiczną paku węglowego obejmowały ocenę wpływu następujących dodatków na właściwości paku i na zawartość w nim BAP: poliuretanu, nienasyconej żywicy poliestrowej i żywicy fenolowo-formaldehydowej oraz składników tych żywic, żywicy epoksydowej, czynników alkilujących (alkohol benzyłowy, chlorek benzyłu, styren, jodek butylu, chlorometylnaftalen, glikol etylenowy, glikole polioksyetylenowe), jak również czynników utleniających (nadtlenek benzoilu, wodorotlenek kumenu, woda utleniona, nadtlenkowe inicjatory polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych, tlen cząsteczkowy).

Jednoznaczna ocena zawartości BAP w pakach i produktach ich modyfikacji wymagała opracowania prostej i wiarygodnej metody oznaczania tego węglowodoru. Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego w tym zakresie wynikało, że brak jest metodyki badawczej spełniającej powyższe założenia [24]. Dlatego też we współpracy z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie i Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, na podstawie czasochłonnych badań, przystosowano spektroskopię UV i opracowano szczegółowe warunki oznaczania BAP w produktach stanowiących przedmiot naszych badań. Rezultaty tych prac zostały opublikowane i przedstawione na kilku konferencjach [25–29].

Wyniki naszych badań w zakresie modyfikacji chemicznej paku wykazały możliwość zmniejszenia zawartości BAP o ok. 90% w stosunku do paku nie modyfikowanego w przypadku dodania do niego nienasyconej żywicy poliestrowej lub glikolu polioksyetylenowego [10, 19, 30–32]. Dlatego też w dalszych pracach badawczych koncentrowano się na układach złożonych z paku i żywicy poliestrowej lub glikolu polioksyetylenowego. Prace te miały również na celu zaproponowanie hipotezy wyjaśniającej mechanizmy sprzyjające skutecznemu oddziaływaniu tego rodzaju polimerów na zmniejszenie zawartości BAP w paku. Ich wyniki zawiera niniejszy artykuł.

W badaniach tych wprowadziliśmy dodatkowo inicjatory i aktywatory procesu sieciowania w paku stanowiącym środowisko o dużej zawartości składników inhibitujących polimeryzację rodnikową. Podyktowane to było m. in. wcześniej prowadzonymi badaniami nad modyfikacją asfaltów naftowych (również środowisko silnie inhibitujące) żywicą poliestrową z dodatkiem inicjatorów; wynikało z nich, że dopiero 10-proc. udział inicjatora zapewnia efektywne oddziaływanie żywicy ze składnikami asfaltu [33].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Pak węglowy normalny (PN-81/C-97035) z Zakładów Chemicznych „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, o temperaturze mięknięcia 68,5°C, zawierający 18,4% mas. składników nierozpuszczalnych w toluenie oraz 1,83% mas. BAP.

— Nienasycona żywica poliestrowa typu Polimal 138 z Zakładów Chemicznych w Nowej Sarzynie, wytwarzana z propoksylovanego dianu i bezwodnika maleinowego, o lepkości 340–400 mPa·s w temp. 25°C (PN-86/C-89082/04) i gęstości przekraczającej w tej temperaturze 1030 kg/m<sup>3</sup>. Żywicę Polimal 138 traktowano jako wzorcowy modyfikator polimerowy paku.

— Utwardzacz niskotemperaturowy — nadtlenek ketonu metyloowoetylenowego typu Interlox MEKP-LA-3 z firmy „Peroxid-Chemie” GmbH (Monachium, Niemcy).

— Aktywator — roztwór naftenianu kobaltu (II) w

styrenie zawierający ok. 2% kobaltu, z Zakładu Produkcyjno-Handlowego ILT w Poznaniu.

— Glikole polioksyetylenowe o różnych ciężarach cząsteczkowych, pochodzące od rozmaitych producentów (tabela 1).

**T a b e l a 1.** Charakterystyka glikoli polioksyetylenowych  
**T a b l e 1.** Characteristics of polyoxyethylene glycols (PEG)

| Postać          | Ciężar cząsteczkowy | Producent                                              |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------------------------|
| Bezbarwna ciecz | 300                 | „Koch-Light Laboratories” Ltd, Anglia                  |
| Bezbarwna ciecz | 400                 | „International Enzymes” Ltd, Windsor Berkshire, Anglia |
| Olej            | 1 500               | „Fluka” AG, „Buchs” SG, Szwajcaria                     |
| Biały proszek   | 2 000               | PPH „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice            |
| Białe płatki    | 15 000              | „Loba-Chemie Wien”, Fischamend, Austria                |

— Benzo(a)piren (BAP) czysty z firmy „International Enzymes” Ltd (Windsor, Berkshire, W. Brytania) używany do sporządzania mieszanin wzorcowych.

### Sposób otrzymywania kompozycji pakowo-polimerowych

Mieszaniny (400 g) paku z żywicą poliestrową homogenizowano w ciągu 0,5 h w temp. 100–105°C, po czym dozowano układ inicjujący (10% mas. inicjatora + 0,15% mas. aktywatora w stosunku do żywicy) i mieszano przez dalsze 10 min. Tak otrzymaną kompozycję sieciowano w zakresie temperatury od pokojowej do 150°C w czasie do 4 h.

Pak z glikolami polioksyetylenowymi homogenizowano w temp. 160°C w ciągu 0,5 h.

### Metodyka oznaczeń analitycznych

— Temperaturę mięknięcia oznaczano wg metody „Pierścień i Kula” (PiK), PN-73/C-04021.

— Temperaturę kroplenia oznaczano wg Ubbelohde’a, PN-55/C-04020.

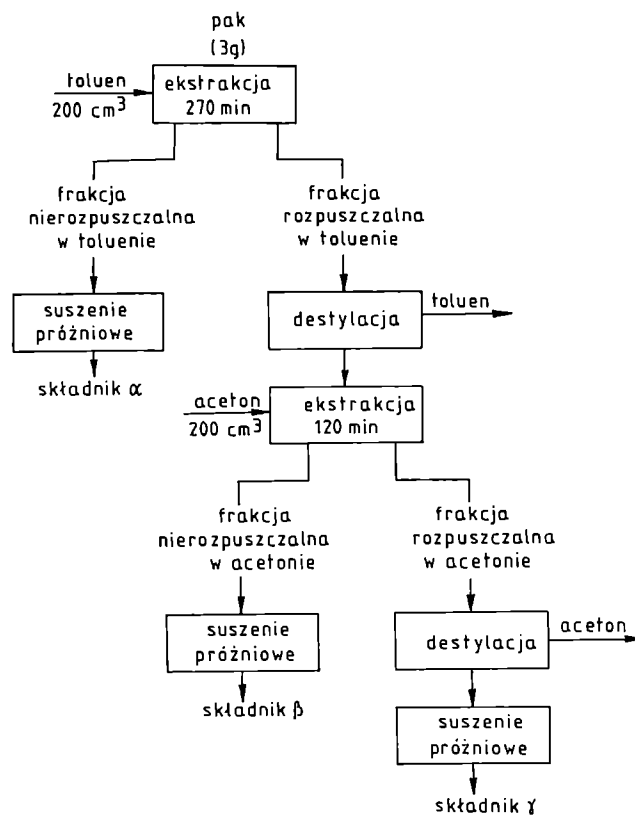
— Penetrację (P) określano wg PN-84/C-04134 w zakresie temperatury 20–50°C.

— Zawartość części nierozpuszczalnych w toluenie oznaczano metodą Jurkiewicza wg PN-82/C-97057.

— Zawartość BAP badano metodą spektrofotometryczną UV/VIS w cykloheksanie [26].

— Rozdział na składniki grupowe paku i kompozycji wykonywano wykorzystując metodę selektywnego oddziaływania rozpuszczalników — toluenu i acetonu. Sposób ten, oparty na metodzie Jurkiewicza [34], umożliwia wydzielenie składników  $\alpha$  (nierozpuszczalnych w toluenie),  $\beta$  (nierozpuszczalnych w acetonie) i  $\gamma$  (rozpuszczalnych w acetonie). W przypadku kompozycji pakowo-polimerowych metoda ta wymaga modyfikacji wynikającej z faktu ograniczonych możliwości sączenia

za pomocą tygli tradycyjnych. Rys. 1 przedstawia schemat rozdziału paku i kompozycji według zmodyfikowanej metody Jurkiewicza.



**Rys. 1.** Schemat rozdziału paku na składniki grupowe  
**Fig. 1.** Separation of pitch into group constituents

— Skład elementarny oznaczano w aparacie Perkin Elmer CHN 2400.

— Stężenie wolnych rodników określano metodą EPR, posługując się spektrometrem ESP-300 firmy „Bruker”.

— Zmiany strukturalne w pakach obserwowano metodą IR za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer FTIR (model 1640) oraz metodą <sup>13</sup>C-NMR w aparacie Varian Gemini 2000 (200 MHz).

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wcześniejsze badania [19, 27] wykazały, że największą (o ok. 90%) redukcję zawartości BAP w paku węglowym można uzyskać modyfikując go dodatkiem żywicy poliestrowej w ilości 30% mas. W odniesieniu do takiego układu zbadaliśmy wpływ czasu i temperatury sieciowania kompozycji o stałym składzie (70% mas. paku węglowego + 30% mas. Polimalu 138) na zmiany właściwości paku oraz zmniejszenie zawartości w nim BAP. Tabela 2 przedstawia wyniki tych badań.

We wszystkich kompozycjach następuje więc znaczne zmniejszenie zawartości BAP (o ok. 80–90%). Minimal-

**T a b e l a 2.** Właściwości modyfikowanych kompozycji zawierających 70% mas. paku węglowego i 30% mas. Polimalu 138  
**T a b l e 2.** Property data of (70:30 wt. %) pitch—Polimal 138 blends

| Numer kompozycji     | Warunki wygrzewania |         | Właściwości    |               |                                            |                                               |                      |
|----------------------|---------------------|---------|----------------|---------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|
|                      |                     |         | temperatura    |               | penetracja ( $\times 10^4$ m) w temp. 25°C | składniki nierozpuszczalne w toluenie, % mas. | zawartość BAP % mas. |
|                      | temperatura, °C     | czas, h | mięknienia, °C | kroplenia, °C |                                            |                                               |                      |
| Pak nie modyfikowany | —                   | —       | 68,5           | 82,0          | 0                                          | 18,4                                          | 1,83                 |
| 1                    | pokojowa            | 0       | 29,0           | 65,0          | >400                                       | 20,2                                          | 0,21                 |
| 2                    | 140                 | 1       | 40,0           | 70,0          | 157 $\pm$ 12,7                             | 20,4                                          | 0,17                 |
| 3                    | 140                 | 2       | 46,3           | 81,5          | 74,0 $\pm$ 1,4                             | 22,0                                          | 0,21                 |
| 4                    | 140                 | 4       | 62,0           | 96,0          | 13,6 $\pm$ 2,0                             | 27,1                                          | 0,18                 |
| 5                    | 140                 | 5       | 64,3           | 92,0          | 17,0 $\pm$ 0,8                             | 26,3                                          | 0,16                 |
| 6                    | 150                 | 1       | 46,3           | 81,0          | 129,3 $\pm$ 4,0                            | 23,9                                          | 0,17                 |
| 7                    | 150                 | 2       | 42,6           | 80,5          | 48,3 $\pm$ 2,9                             | 25,1                                          | 0,16                 |
| 8                    | 150                 | 4       | 75,2           | 124,0         | 4,7 $\pm$ 0,5                              | 25,3                                          | 0,24                 |

na zawartość BAP w paku modyfikowanym, wynoszącą 9% zawartości pierwotnej, stwierdziliśmy już po 1 h wygrzewania zarówno w temp. 140°C, jak i 150°C.

Przedłużenie czasu sieciowania (do 4 h) nie wpływa już w istotny sposób na zmianę ilości BAP, która jest porównywalna we wszystkich badanych próbkach. Maksymalne osiągalne ograniczenie zawartości BAP następuje zatem pod wpływem ogrzewania paku z Polimalem 138 w temperaturze 140–150°C w ciągu 1 h. W tym zakresie temperatury możliwe jest również przedłużenie czasu sieciowania do 4 h, w zależności od wymagań dotyczących reologicznych właściwości kompozycji, zmieniających się w toku sieciowania.

Interesujący jest fakt zmniejszenia (o ok. 88%) zawartości BAP w paku nie wygrzewanym, sieciowanym w temperaturze pokojowej. Można więc przypuszczać, że przemiany odpowiedzialne za redukcję zawartości BAP w paku mają miejsce głównie na etapie homogenizacji paku z żywicą, natomiast wynikiem procesu wygrzewania są już tylko dalsze, niewielkie zmiany. Prawdopodobnie przemiany te są związane głównie z obecnością aktywnych grup funkcyjnych, np. hydroksylowych, na końcach łańcucha poliestru, a nie, jak zakładano wcześniej, z procesem sieciowania przebiegającym z udziałem wiązań podwójnych poliestru.

Zakres badań kompozycji obejmował również badania reologiczne, stanowiące podstawę do oceny właści-

wości aplikacyjnych paku modyfikowanego. Wykazaliśmy, że istnieje możliwość doboru czasu sieciowania w zależności od wymagań jakościowych stawianych pakowi modyfikowanemu. Czas sieciowania w temperaturze z zakresu od pokojowej do 150°C można zmieniać od 1 do 4 h. Umożliwia to uzyskanie kompozycji od bardzo plastycznych do utwardzonych, ze zmniejszoną o 80–90% zawartością BAP. Zbliżone wyniki uzyskaliśmy w przypadku kompozycji nie zawierających dodatku układu inicjującego; redukcja ilości BAP w paku jest wówczas o ok. 10% mniejsza w stosunku do kompozycji zawierających układ inicjujący.

Ze względu na pozytywne wyniki badań układów pak-poliester i wysuniętą hipotezę dotyczącą roli reaktywnych grup hydroksylowych poliestru w przemianach prowadzących do zmniejszenia zawartości BAP w paku, w kolejnym etapie badań oceniliśmy skuteczność takiego działania glikoli poliksyetylenowych (PEG). Odpowiednie wyniki dotyczące stałej ilości glikolu (10% mas.) zawiera tabela 3. Właściwości kompozycji są więc uzależnione od ciężaru cząsteczkowego dodawanego glikolu. PEG o ciężarze cząsteczkowym nie przekraczającym 1500 nadają kompozycjom cechy elastoplastyczne, PEG zaś o ciężarze cząsteczkowym większym niż 1500 — cechy lepkosprężyste. Stwarza to możliwość wykorzystania mieszanin paku z PEG jako lepszyc w materiałach bitumicznych. Maksymalną redukcję zawartości

**T a b e l a 3.** Wybrane właściwości paku węglowego modyfikowanego dodatkiem 10% mas. glikolu polioksyetylenowego  
**T a b l e 3.** Selected property data of PEG (10 wt. %)-modified pitch

| Numer kompozycji     | Ciężar cząsteczkowy glikolu | Temperatura    |               | Penetracja ( $\times 10^4$ m) w temp. 25°C | Składniki nierozpuszczalne w toluenie, % mas. | Zawartość BAP % mas. |
|----------------------|-----------------------------|----------------|---------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|
|                      |                             | mięknienia, °C | kroplenia, °C |                                            |                                               |                      |
| pak nie modyfikowany |                             | 68,5           | 82,0          | 0                                          | 18,4                                          | 1,83                 |
| 1                    | 300                         | 61,0           | 80,0          | 4,0 $\pm$ 0                                | 22,2                                          | 0,50                 |
| 2                    | 400                         | 58,7           | 77,0          | 7,0 $\pm$ 0                                | 20,4                                          | 0,39                 |
| 3                    | 1 500                       | 55,5           | 67,5          | 6,75 $\pm$ 0,87                            | 18,1                                          | 0,38                 |
| 4                    | 2 000                       | 70,6           | 67,5          | 1,0 $\pm$ 0                                | 22,7                                          | 0,30                 |
| 5                    | 15 000                      | 74,8           | 93,7          | 0                                          | 20,2                                          | 0,29                 |

BAP (o ok. 84%) stwierdziliśmy w przypadku paku modyfikowanego glikolami o ciężarze cząsteczkowym  $\geq 2000$ . Dlatego też, w dalszych pracach skoncentrowaliśmy się na modyfikacji paku za pomocą takich właśnie PEG.

Jeżeli założyć, że spadek zawartości BAP w paku jest wynikiem przebiegającej reakcji alkilowania BAP modyfikującym polimerem, to większą skuteczność dodatku o większym ciężarze cząsteczkowym można tłumaczyć lepszą stabilnością tworzącego się karbokationu glikolu; udział grup hydroksylowych PEG w przemianach paku bądź jego składników grupowych jest przy tym bardzo prawdopodobny.

Dalsze badania miały na celu pogłębienie wiadomości dotyczących wzajemnych oddziaływań pomiędzy BAP zawartym w paku a modyfikatorami polimerowymi. Badaliśmy kompozycje sporządzone w skrajnie różnych warunkach (kompozycje nr 1 i 8 z tabeli 2 oraz nr 4 z tabeli 3), jak również kompozycje wzorcowe I i II złożone z BAP odczynnikowego i żywicy poliestrowej lub glikolu polioksyetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000. Kompozycje wzorcowe zawierały 2 g żywicy i 0,1 g BAP albo 2 g PEG i 0,36 g BAP, co odpowiadało ilościowemu udziałowi tych składników w paku modyfikowanym dodatkiem odpowiednio 30% mas. Polimalu 138 lub 10% mas. PEG. Kompozycje rozdzielano na składniki grupowe, w których oznaczano zawartość

BAP, skład elementarny i stężenie wolnych rodników (EPR). Wyniki tych badań zawiera tabela 4.

Modyfikacja powoduje największe zmiany ilościowe zawartości BAP w grupie składników  $\gamma$ , zwłaszcza w przypadku kompozycji nie wygrzewanej; wskazuje to na istotną rolę odgrywaną przez reaktywne grupy hydroksylowe obecne w poliestrze. Potwierdzają to również wyniki badania paku modyfikowanego PEG: i tu składnik  $\gamma$  ulega dużym zmianom ilościowym. Przemiany przebiegające w składnikach  $\gamma$  paku są szczególnie interesujące ze względu na to, że w tej grupie skoncentrowany jest głównie BAP i te więc właśnie przemiany decydują o zmniejszeniu zawartości BAP.

Pak węglowy, podobnie jak asfalty naftowe [35], można traktować jako układ koloidalno-dyspersyjny. Fazę rozproszoną tworzą tu micelle zbudowane głównie ze składników  $\alpha_2$  (m. in. nierozpuszczalne w chinolinie wielkocząsteczkowe żywice o porowatej strukturze) i częściowo ze składników  $\alpha_1$  (rozpuszczalne w chinolinie a nierozpuszczalne w toluenie średnicząsteczkowe żywice decydujące o zdolnościach wiążących i spiekających paku), a fazę rozpraszającą — tak zwane oleje, w skład których wchodzi składniki  $\gamma$  i częściowo  $\beta$ . Część składników  $\alpha_1$  i  $\beta$  nie biorących udziału w tworzeniu micel prawdopodobnie tworzy układ przejściowy pomiędzy obydwoma fazami.

Obserwując zmiany zawartości składników grupowych

T a b e l a 4. Skład grupowy paku węglowego surowego i modyfikowanego oraz charakterystyka składników grupowych (por. rys. 1)  
T a b l e 4. Group compositions of unmodified and modified pitches and characteristics of group components (cf. Fig. 1)

| Rodzaj próbki                                                                  | Udział składników grupowych, % mas. | Zawartość BAP % mas. <sup>1)</sup>        | Stosunek molowy H/C | Stężenie wolnych rodników |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Pak węglowy:                                                                   |                                     |                                           |                     |                           |
| $\alpha$                                                                       | 40,1                                | 0,15                                      | 0,490               | 0,830                     |
| $\beta$                                                                        | 11,6                                | 0,60                                      | 0,574               | 0,084                     |
| $\gamma$                                                                       | 46,9                                | 3,95                                      | 0,714               | 0,120                     |
| Pak modyfikowany 30% mas. Polimalu 138 — nie wygrzewany:                       |                                     |                                           |                     |                           |
| $\alpha$                                                                       | 32,9                                | 0,20                                      | 0,663               | 0,022                     |
| $\beta$                                                                        | 6,5                                 | 0,01                                      | 0,757               | 0,620                     |
| $\gamma$                                                                       | 53,2                                | 0,75                                      | 0,773               | 0,050                     |
| Pak modyfikowany 30% mas. Polimalu 138 — wygrzewany w temp. 150°C w ciągu 4 h: |                                     |                                           |                     |                           |
| $\alpha$                                                                       | 46,9                                | 0,14                                      | 0,706               | 0,450                     |
| $\beta$                                                                        | 3,4                                 | 0,01                                      | 0,772               | 0,110                     |
| $\gamma$                                                                       | 49,1                                | 1,28                                      | 0,758               | 0,060                     |
| Pak modyfikowany 10% mas. PEG 2000:                                            |                                     |                                           |                     |                           |
| $\alpha$                                                                       | 31,1                                | 0,11                                      | —                   | —                         |
| $\beta$                                                                        | 10,4                                | 0,31                                      | —                   | —                         |
| $\gamma$                                                                       | 58,0                                | 0,36                                      | —                   | —                         |
| Polimal 138 + 4,8% mas. BAP (kompozycja wzorcową)                              | —                                   | 2,09 <sup>**) 4,76<sup>***)</sup></sup>   | 1,08                | 3,375                     |
| PEG 2000 + 15,2% mas. BAP (kompozycja wzorcową II)                             | —                                   | 13,25 <sup>**) 15,25<sup>***)</sup></sup> | 1,67                | 0,564                     |

<sup>1)</sup>Odpowiada 100-proc. zawartości paku w próbce. <sup>\*\*)Określona doświadczalnie. <sup>\*\*\*)Wyjściowa.</sup></sup>

wych paku modyfikowanego nienasyconą żywicą poli-  
estrową lub PEG nie stwierdziliśmy typowych przemian  
 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ , tak charakterystycznych dla asfaltów na-  
ftowych i asfalto-polimerów, a wskazujących na zacho-  
dzenie procesów chemicznych, np. polikondensacji lub  
polimeryzacji. W przypadku paku modyfikowanego ży-  
wicą poliestrową, z pominięciem dodatkowego procesu  
wyrzewnania, zaobserwowaliśmy nawet wyraźny  
wzrost (o ok. 6% mas.) udziału składników  $\gamma$  (tabela 4).  
Było to wynikiem wzbogacenia tej frakcji paku o wpro-  
wadzoną ilość żywicy, nie biorącej udziału w procesach  
aglomeracji struktury koloidalnej paku i, prawdopodobnie,  
o część składników  $\alpha_1$  i  $\beta$ , które uległy rozproszeniu  
w środowisku tego polarnego polimeru.

Znaczną analogię do takiego zachowania wykazuje  
kompozycja pak-PEG. Efektywność PEG jest znacznie  
większa niż poliestru, bowiem skutek jego oddziaływa-  
nia był widoczny już w przypadku 10% mas. PEG za-  
wartego w paku.

Natomiast dodatkowe wygrzewanie mieszaniny pak-  
poliester w wysokiej temperaturze spowodowało nie  
tylko wyeliminowanie zjawiska przechodzenia części  
składników  $\alpha$  do  $\gamma$ , ale nawet ok. 7-proc. zwiększenie  
udziału składników  $\alpha$  w stosunku do paku nie mody-  
fikowanego i znacznie mniejszy przyrost zawartości  
składników  $\gamma$  (tabela 4). Zjawiska te potwierdzają dotych-  
czasowe spostrzeżenia, że w środowisku paku w pro-  
cesie sieciowania bierze udział tylko część wprowadzo-  
nej żywicy, zaś pozostała jej część wzbogaca ilościowo  
fazę rozpraszającą paku, tj. składnik  $\gamma$ .

Spadek udziału składników  $\beta$  (tabela 4), zwłaszcza w  
przypadku kompozycji pakowo-poliestrowych, potwier-  
dza ich „prześciową” rolę w oddziaływaniach między-  
fazowych. W kompozycji nie wygrzewanej część ma-  
łocząsteczkowych żywic, które stanowią składnik  $\beta$ , wraz  
z częścią składników  $\alpha_1$  przechodzi do fazy rozprasz-  
jącej. W stosunku do kompozycji zawierającej PEG, zja-  
wisko to zachodzi w znacznie mniejszym stopniu, a faza  
rozpraszająca układu, to jest składnik  $\gamma$ , uzupełniana jest  
głównie przez polimer.

Natomiast w kompozycji wygrzewanej pak-Poli-  
mal 138 istotny spadek udziału składników  $\beta$  nie tylko w  
stosunku do nie modyfikowanego paku, ale także w  
stosunku do kompozycji nie wygrzewanej, jest prawdopo-  
dobnie wynikiem dwukierunkowej migracji substancji  
tworzących składnik  $\beta$ , tj. po części do fazy dyspergu-  
jącej układu i po części do procesu tworzenia rozbudo-  
wanych form micelarnych. Wyniki analizy grupowej po-  
twierdzają wcześniej sformułowaną hipotezę o możli-  
wości udziału reaktywnych grup żywicy poliestrowej w  
przemianach chemicznych ze składnikami paku.

Tabela 4 zawiera również wyniki oznaczeń zawartości  
BAP w poszczególnych składnikach grupowych wy-  
dzielonych z paku surowego i paku po modyfikacji.  
Zatem BAP jest skoncentrowany głównie (ok. 93% jego  
łącznej zawartości) w składniku  $\gamma$  paku. Wynik ten po-  
zostaje w pełnej zgodności z danymi literaturowymi [16,  
19]. W paku modyfikowanym względne rozmieszczenie

BAP w poszczególnych składnikach grupowych nie ule-  
ga zmianie, zmniejsza się natomiast bezwzględna ilość  
tego węglowodoru. Redukcja zawartości BAP w skład-  
niku  $\gamma$  kompozycji w stosunku do składnika  $\gamma$  wyjścio-  
wego paku zależy od rodzaju modyfikatora i od wa-  
runków prowadzenia procesu modyfikacji. Największa  
redukcja (o ok. 87%) następuje w przypadku modyfika-  
cji paku PEG, najmniejsza (o ok. 66%) — w przypadku  
wyrzewnanej kompozycji modyfikowanej Polimalem 138.  
Duża zawartość BAP w składniku  $\gamma$  wygrzewanej  
kompozycji pak-Polimal 138 potwierdza istotną rolę  
procesów chemicznych (np. alkilacji) pomiędzy składni-  
kami kompozycji (odpowiednio mniejsza zawartość  
BAP w modyfikowanej Polimalem 138 kompozycji nie  
wyrzewnanej, lecz tylko homogenizowanej w temp.  
100—105°C) oraz znacznie mniejszą skuteczność pod  
tym względem pozostałych procesów przebiegających  
w wyniku działania podwyższonej temperatury, takich  
jak sieciowanie lub kondensacja. Tworzące się w tych  
warunkach rozbudowane struktury o charakterze aglo-  
meratów w małym tylko stopniu umożliwiają trwałe  
blokowanie BAP. Natomiast BAP występujący w skład-  
nikach  $\gamma$ , nie związany chemicznie i dodatkowo uzupeł-  
niony w wyniku przejścia części składników  $\beta$  do skład-  
ników  $\gamma$ , ulega wymyciu acetonem w procesie rozpusz-  
czalnikowego rozdziału.

Zwraca uwagę większa ilość BAP obliczona po zsu-  
mowaniu jego zawartości w poszczególnych składni-  
kach grupowych  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  (tabela 4) niż ilość BAP ozna-  
czona w całej kompozycji (tabela 2, 3). Prawdopodobnie  
jest to wynikiem naruszenia trwałości koloidalnej stru-  
ktury fizycznej badanych układów na skutek działania  
rozpuszczalników w trakcie procesu rozdziału. Dotyczy  
to w szczególności oddziaływania acetonu na te skład-  
niki  $\gamma$ , które nie oddziałują bezpośrednio z modyfi-  
katorem. Potwierdza to rozważania dotyczące zmian  
ilościowych składników grupowych paku modyfikowa-  
nego, w których przyjęliśmy, że zmiany te są efektem  
oddziaływań pomiędzy polimerem (modyfikatorem) a  
częścią poszczególnych składników grupowych. Wyni-  
ka to również z relacji ilościowych poliestru i paku.  
Wobec powyższego wydaje się, że również trwałe prze-  
miany najprawdopodobniej związane z procesami alki-  
lacji BAP, zwłaszcza w składnikach  $\gamma$ , nie odnoszą się  
do całkowitej ilości tego węglowodoru. Można sądzić,  
że pewna niewielka jego ilość jest też blokowana na  
drodze fizycznej przemiany w wyniku powstania bar-  
dziej złożonych koloidalnych struktur fizycznych. W ta-  
kim przypadku ingerencja rozpuszczalników w ostrych  
warunkach rozdziału grupowego prowadzi do części-  
owego zniszczenia nowopowstałych struktur koloidal-  
nych i „ujawnienia” związanego w nich BAP. Dlatego  
też ilość BAP, będąca sumą jego ilości w poszczególnych  
składnikach grupowych, jest znacznie większa niż oz-  
naczona w odniesieniu do odpowiedniej próbki jako  
całości.

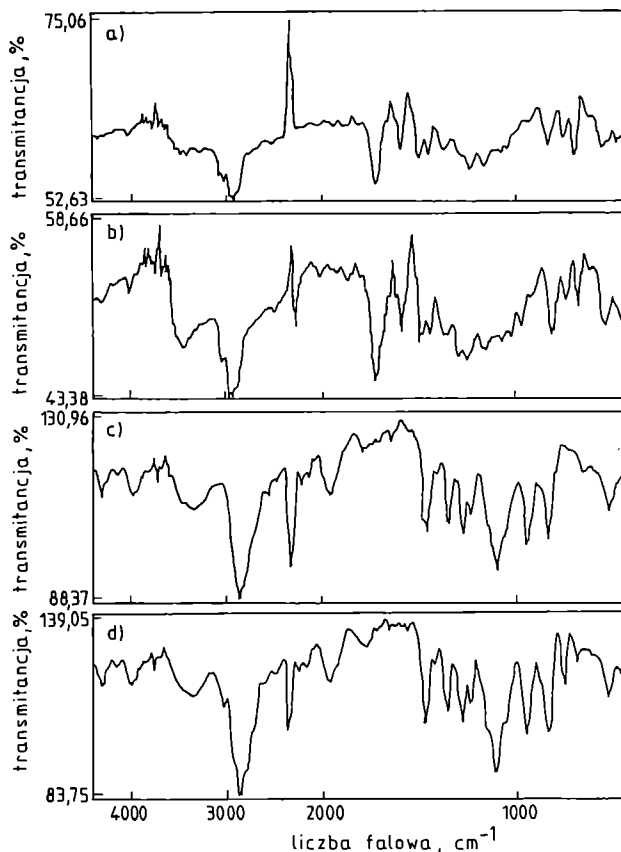
Modyfikacja paku Polimalem 138 powoduje zmniej-  
szenie stężenia wolnych rodników oraz spadek stopnia

aromatyczności (zwiększenie stosunku molowego H/C) w porównaniu z pakim wyjściowym (tabela 4). Zmniejszenie stężenia wolnych rodników w składnikach  $\alpha$  i  $\gamma$  paku modyfikowanego można uznać za efekt aktywności rodnikowej tego modyfikatora bądź wchodzących w jego skład poliestru nienasyconego i styrenu. W przypadku składników  $\gamma$ , w których znajduje się największa ilość żywicy nie usieciowanej, procesy tu zachodzące są związane przede wszystkim z aktywnością właśnie poliestru nienasyconego i styrenu. Natomiast w składnikach  $\alpha$  występuje największa ilość żywicy usieciowanej, co wskazuje na przebieg procesów rodnikowych z udziałem paku i żywicy. Wyjątek stanowią składniki  $\beta$ , w przypadku których stężenie wolnych rodników jest większe niż w paku wyjściowym. Wzrost ten należy przypisać zainicjowaniu procesu sieciowania żywicy pod wpływem układu inicjującego.

BAP, zawarty głównie w składniku  $\gamma$  paku, jest być może odpowiedzialny za wysoki poziom stężenia wolnych rodników w tym składniku (większy niż w składniku  $\beta$ ) w wyjściowym paku. Najprawdopodobniej BAP reaguje z żywicą poliestrową bądź z jej składnikami. Dominuje wówczas reakcja rekombinacji rodników i następuje pewien spadek ich stężenia w modyfikowanym paku. Wyrzutowanie modyfikowanej kompozycji nie wpływa już w istotny sposób na stężenie wolnych rodników.

Zmianę struktury chemicznej badaliśmy metodą IR w odniesieniu do składników grupowych wydzielonych z paku węglowego oraz z kompozycji pakowo-poliestrowych wygrzewanych i nie wygrzewanych. Dla celów porównawczych zbadaliśmy też same modyfikatory polimerowe (usieciowany Polimal 138 i PEG 2000) oraz kompozycje wzorcowe I i II sporządzone odpowiednio z Polimalu 138 i BAP oraz PEG 2000 i BAP (tabela 4). Wybrane widma IR przedstawia rys. 2. Powstawanie bądź zanik charakterystycznych grup w poszczególnych składnikach paku modyfikowanego dowodzi przemian chemicznych przebiegających podczas modyfikacji paku żywicą poliestrową. Szczególnie duże zmiany widoczne są w grupie składników  $\alpha$ . Efektem modyfikacji jest zanik grup eterowych, karbonylowych oraz ketonowych. W grupie składników  $\beta$  paku modyfikowanego zanikają grupy karboksylowe, a powstają grupy estrowe, natomiast w grupie  $\gamma$  powstają tylko grupy estrowe. Obecność grup estrowych w składnikach  $\beta$  i  $\gamma$  paku modyfikowanego wskazuje, że w tych składnikach, zwłaszcza w składniku  $\gamma$ , występuje nie usieciowana żywica poliestrowa. Prawdopodobnie reaktywne składniki żywicy przekształcają BAP w inną postać chemiczną. Efektem tych przekształceń jest zmniejszenie zawartości BAP. Ponadto obserwuje się wyraźne zmiany w pasmach charakterystycznych dla grup hydroksylowych.

Analiza widm kompozycji wzorcowych dowodzi, że BAP dodany w ilości około 5% mas. do żywicy poliestrowej nie powoduje widocznych w podczerwieni zmian w pasmach aromatycznych, natomiast wywołuje duże zmiany w strukturze polimeru. Widma IR próbek wzorcowych świadczą bowiem o wzroście ilości wiązań

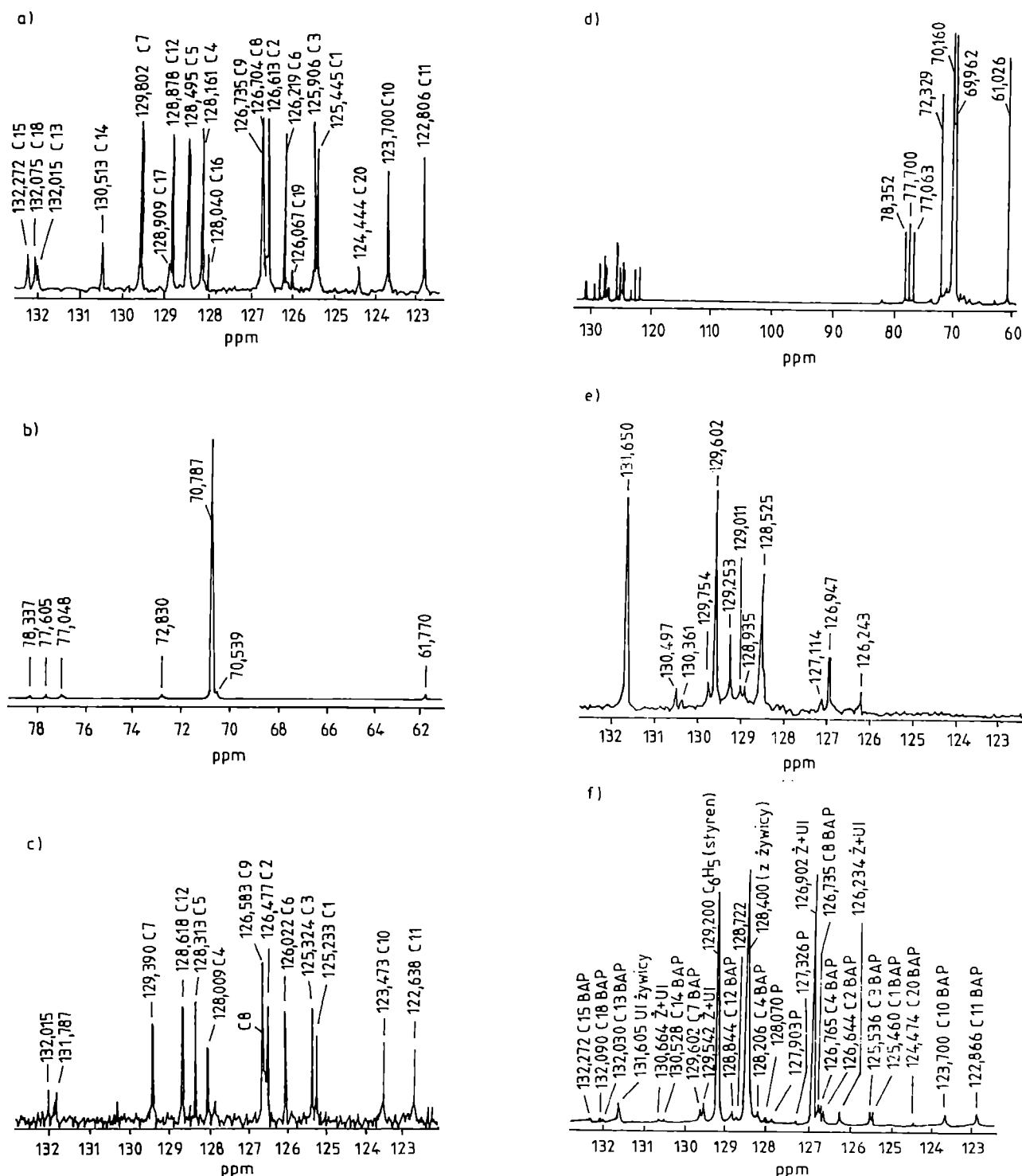


Rys. 2. Widma IR modyfikatorów paku węglowego oraz mieszanin wzorcowych: a) Polimalu 138, b) kompozycji wzorcowej I (Polimal 138 + 4,8% mas. BAP), c) PEG 2000, d) kompozycji wzorcowej II (PEG 2000 + 15,2% mas. BAP)

Fig. 2. IR spectra of the pitch modifiers and model compositions: a) Polimal 138, b) model composition I (Polimal 138 + 4.8 wt. % BAP), c) PEG 2000, d) model composition II (PEG 2000 + 15.2 wt. % BAP)

nienasyconych, eterowych i alkoholowych, a także karbonylowych. Jest to prawdopodobnie skutkiem uruchomienia przez BAP określonych procesów destrukcyjnych w polimerze, odbywających się z udziałem BAP oraz tlenu z powietrza i przebiegających z niewielką szybkością. Być może proces destrukcji polega na odrywaniu z łańcucha poliestru cząsteczek wody i powstawaniu wiązań nienasyconych, które są poddawane działaniu tlenu z powietrza. W efekcie mogą powstać krótsze łańcuchy zakończone grupami hydroksylowymi lub aldehydowymi.

Dodatkowo przeprowadziliśmy badania metodą  $^{13}\text{C}$ -NMR (rys. 3). W widmach kompozycji wzorcowych I i II można odnaleźć wszystkie sygnały rezonansowe BAP, pomimo nakładania się w zakresie aromatycznym dodatkowych pików pochodzących od aromatycznych atomów węgla poliestru (oprócz atomów węgla związanych z obecnością styrenu lub innego środka sieciującego o charakterze aromatycznym). Na drodze eliminacji ustaliliśmy, że pomiędzy widmami badanych układów występują znaczne różnice wynikające z pojawienia się w kompozycji Polimal 138 + BAP sygnałów po-



Rys. 3. Widma  $^{13}\text{C}$ -NMR: a) BAP, b) PEG 2000, c) kompozycji wzorcowej II (132–123 ppm), d) kompozycji wzorcowej II (130–60 ppm), e) Polimalu 138, f) kompozycji wzorcowej I; Ż — żywica, UI — układ inicjujący, P — produkt reakcji  
 Fig. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra: a — BAP, b — PEG 2000, c — model composition II (132–123 ppmw), d — model composition II (130–60 ppmw), e — Polimal 138, f — model composition I: Ż — resin, UI — initiating system, P — reaction product

chodzących z dużym prawdopodobieństwem od powstałego produktu reakcji (P na rys. 3) pomiędzy żywicą a BAP. Ponadto obserwuje się przesunięcia kilku sygnałów odpowiadających żywicy z inicjatorami (bez BAP), co sugeruje aktywność tych fragmentów polimeru w stosunku do BAP.

Zmiany te potwierdzają zachodzenie reakcji pomię-

dzy nienasyconą żywicą poliestrową a BAP, najprawdopodobniej według mechanizmu zarówno O- jak i C-alkilacji. Wskazują na to znaczne zmiany intensywności i położenia różnych, odpowiadających za C-alkilację sygnałów kompozycji wzorcowej I w stosunku do samego Polimalu 138 oraz duże zakresy widma nie wykazujące tego rodzaju zmian, co sugeruje proces O-alk-



kilacji. Z porównania widma kompozycji wzorcowej I z widmami indywidualnych jej składników (Polimalu i BAP) wynika więc, że nie jest ono prostą sumą widm tych składników; wydaje się przy tym, że różnice dotyczą głównie poliestru, a nie BAP.

Z porównania widm BAP i kompozycji wzorcowej II (BAP + PEG 2000) wynika istotne zmniejszenie intensywności sygnałów trzeciorzędowych atomów C-7 i C-4 oraz mniejsze C-8 i C-9. Można to wyjaśnić ich przekształceniem w czwartorzędowe atomy węgla na skutek podstawienia fragmentami PEG. Ze względu na fakt, że w zakresie widma odpowiadającego glikolowi etylenowemu nie stwierdziliśmy zmian dotyczących atomów C, można przyjąć mechanizm O-alkilacji jako odpowiedzialny za zmianę zawartości BAP w paku modyfikowanym PEG.

#### PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ czasu i temperatury wygrzewania paku węglowego modyfikowanego dodatkiem Polimalu 138 lub PEG na wyniki takiej modyfikacji. Wykazano, że przemiany odpowiedzialne za zmniejszenie zawartości BAP mają miejsce głównie na etapie homogenizacji paku z żywicą poliestrową (zawartość BAP zmniejsza się wówczas o ok. 88%). Wygrzewanie paku w temp. 140°C powoduje dalsze ograniczenie zawartości BAP (łącznie o ok. 91%). Przemiany BAP są prawdopodobnie związane z obecnością aktywnych grup funkcyjnych na końcach łańcucha poliestru, a nie jak zakładano wcześniej z procesem sieciowania, przebiegającym z udziałem wiązań podwójnych poliestru.

Badania (zawartość BAP, skład elementarny, stężenie wolnych rodników, analiza widm IR i NMR) składników grupowych paków modyfikowanych oraz kompozycji wzorcowych (Polimal 138 + BAP, PEG 2000 + BAP) wykazały, że odpowiedzialnym za przekształcenia chemiczne BAP jest rodnikowy mechanizm konwersji tego węglowodoru, obejmujący głównie procesy O-alkilacji w przypadku PEG lub procesy O- i C-alkilacji gdy zastosuje się żywicę poliestrową.

*Autorzy dziękują dr. Jerzemu Polaczkowi za przedyskutowanie wyników i cenne uwagi oraz dr Annie Łabudzińskiej i mgr Małgorzacie Miklaszewskiej z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie jak również dr Krystynie Kubicy z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze za wykonanie i zinterpretowanie oznaczeń BAP w próbkach oraz analiz IR i EPR.*

#### LITERATURA

- Zieliński J., Piotrowska K. : *Chemik* 1993, **46**, nr 7—8, 188.
- Zieliński J., Piotrowska K., Polaczek J. : *Koks Smoła Gaz* 1990, **35**, nr 8, 190.
- Zieliński J., Bukowski A., Osowiecka B. : *J. Therm. Anal.* 1995, **43**, 271.
- Zieliński J. : *Karbo, Energochemia, Ekologia* 1995, **40**, nr 9, 233.
- Zieliński J., Piotrowska K. : *Ropa Uhle* 1991, **33**, 503.
- Zieliński J., Górecki G. : ACS Division of Fuel Chemistry, Chicago, 1993, **4**, 927.
- Zieliński J., Piotrowska K., Polaczek J. : *Polimery* 1995, **38**, 537.
- Zieliński J., Osowiecka B., Polaczek J., Machowska Z. : *Polimery* 1995, **40**, 591.
- Zieliński J. : 7-th International Congress APLI-CHEM, Bratysława-Nitra 1991.
- Zieliński J., Liszyńska B., Osowiecka B. : „Investigations on Decrease of Benzo(a)pyrene Content in Coal-tar Pitch and on its Utilization in Insulating - seal Materials”, Conference on Carbon and Carbonaceous Composite Materials, Malenowice 1995, str. 9.
- Zieliński J., Piotrowska K., Bukowska A. : „Investigation on Utilization of Anthracene Oil for Coal-tar Pitch — Polymer Compositions Plastification”, 3rd International Conference „Ecological Utilization of Fuels”, Praga 1991.
- Piotrowska K., Zieliński J. : „Badania nad otrzymywaniem plastycznych kompozycji pakowo-polimerowych”, Zjazd Naukowy PTCh/SITPChem, Szczecin 1990, str. 25.
- Zieliński J. : „Pak węglowy jako bazowy składnik materiałów izolacyjno-uszczelniających”, Second International Symposium on Structure, Properties and Reactivity of Coal, Kraków 1992, str. 100.
- Pat. polski* 165 095 (1994).
- Pat. niemiecki* 4 138 561 (1992).
- Zieliński J., Osowiecka B., Bukowski A., Machowska Z. : *Karbo, Energochemia, Ekologia* 1995, **40**, nr 4, 107.
- Nashan G. : *Erdol, Erdgas, Kohle*, 1993, **33**, 109.
- Praca zbiorowa: „Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym”, Warszawa 1988.
- Zieliński J., Osowiecka B., Polaczek J., Górecki G. : ACS, Division of Fuel Chemistry, Chicago 1995, **40**, 768.
- Zieliński J., Osowiecka B., Liszyńska B., Gurdzińska E. : „Badania nad wykorzystaniem polimerów do poprawy stabilności termicznej paku węglowego”, XII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej 1995, **45**, 394.
- Zieliński J., Brzozowska T., Ciesińska W., Kubica K., Machnikowski J. : *Karbo, Energochemia, Ekologia* 1996, **41**, nr 12, 477.
- Zieliński J., Osowiecka B., Bukowski A., Machowska Z. : „Badania wpływu wybranych rodzajów polimerów na zawartość benzo(a)pirenu w paku węglowym”, Zjazd Naukowy PTCh/SITPChem, Warszawa 1994, S-15.

23. Zieliński J., Osowiecki B., Bukowski A., Machowska Z.: „Odpady polimerowe jako modyfikatory właściwości paku węglowego”, Krajowa Konferencja „Polimery-Środowisko-Recykling”, Międzyzdroje 1995, str. 393.
24. Zieliński J., Osowiecka B., Bukowski A., Gorczyńska K., Łabudzińska A.: *Chemicz* 1995, 48, nr 11, 311.
25. Łabudzińska A., Gorczyńska K., Polaczek J., Zieliński J., Osowiecka B.: ICRI Annual Report '93, Industrial Chemistry Research Institute, Warszawa 1994, str. 84.
26. Łabudzińska A., Gorczyńska K., Zieliński J., Osowiecka B., Kubica K., Rzepa B.: *Karbo, Energochemia, Ekologia* 1995, 40, nr 11, 290.
27. Łabudzińska A., Gorczyńska K., Miklaszewska M., Zieliński J.: „Single UV-VIS Spectrophotometric Method of Benzo[a]pyrene. Determination in Products of Carbo- and Petrochemical Industry”, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXIX IUPAC, Lipsk 1995, str. 493.
28. Łabudzińska A., Gorczyńska K., Miklaszewska M., Zieliński J., Osowiecka B.: „Oznaczanie benzo(a)pirenu metodą spektrofotometrii UV/VIS w substancjach bitumicznych”: V Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Gdańsk 1995, str. 622.
29. Łabudzińska A., Gorczyńska K., Miklaszewska M., Zieliński J., Osowiecka B., Kubica K., Rzepa B.: *Chem. Anal.* 1996, 41, 459.
30. Osowiecka B., Zieliński J., Liszyńska B., Bukowski A., Ciesińska W.: „Badanie wpływu nienasyconych żywic poliestrowych na zawartość benzo(a)pirenu w paku węglowym”, Zjazd Naukowy PTCh/SITPChem, Lublin 1995, S-4.
31. Zieliński J., Liszyńska B., Osowiecka B., Bukowski A., Piotrowska T.: „Badanie wpływu zmian właściwości paku węglowego w wyniku działania czynników alkilujących”, Zjazd Naukowy PTCh/SITPChem, Lublin 1995, S-4.
32. Osowiecka B., Zieliński J., Bukowski A., Polaczek J.: „Badanie zmian właściwości paku węglowego w wyniku sieciowania nienasyconych żywic poliestrowych”, Krajowa Konferencja „Polimery-Środowisko-Recykling”, Międzyzdroje 1995, str. 339.
33. Osowiecka B.: „Badania nad zastosowaniem poliestrów nienasyconych do modyfikowania asfaltów ponaftowych”, praca doktorska, Politechnika Warszawska 1979.
34. Jurkiewicz J., Rosiński S.: „Chemia węgla”, PWN, Warszawa 1968.
35. Syunyaev Z.: *Khim. Tekh. Topl. Masel* 1978, 22, 38.

Otrzymano 28 II 1997 r.

## CO PISZĄ INNI

c.d. ze str. 154

Bojanowicz J.: Odzysk styropianu z opakowań. *Eko-Problemy* 1997, 6, nr 3, 18.

Ladra T.: Czy wymrażanie może być alternatywą dla spalania przy utylizacji odpadów gumowych. *Eko-Problemy* 1997, 6, nr 3, 6.

Śmiech J., Pacud E.: Gazociągi z rur PE. *Rurociągi* 1997, nr 2, 9.

(Red.): PN-C-89264-1:1997 Tworzywa sztuczne — Folie z celulozy regenerowanej — Metody badań (zastępuje BN-85/6385-03/07, BN-85/6385-03/0, BN-86/6385-03/08, BN-89/6385-03/04). *Normalizacja* 1997, 65, nr 7, 6 (wkładka).

(Red.): PN-C-89264-2:1997 Tworzywa sztuczne — Folie z celulozy regenerowanej — Folia nie lakierowana (zastępuje BN-83/6385-03/12). *Normalizacja* 1997, 65, nr 7, 6 (wkładka).

(Red.): PN-C-89264-3:1997 Tworzywa sztuczne — Folie z celulozy regenerowanej — Folia lakierowana (zastępuje BN-83/6385-03/02, BN-86/6385-03/01, BN-87/6385-03/13, BN-89/6385-03/00, BN-89/6385-03/14). *Normalizacja* 1997, 65, nr 7 (wkładka).

(Red.): PN-ISO 1390-2:1997 Bezwodnik maleinowy techniczny. Metody badań — Oznaczanie barwy stopionego produktu (zastępuje BN-77/6026-72 p. 5.4.3.). *Normalizacja* 1997, 65, nr 9 (wkładka).

(Red.): PN-ISO 1390-4:1997 Bezwodnik maleinowy techniczny. Metody badań. Oznaczanie zawartości bezwodnika maleinowego. Metoda miareczkowa (zastępuje BN-77/6026-72 p. 5.4.2.). *Normalizacja* 1997, 65, nr 7, 9 (wkładka).

W.G.: ISO 4589-1:1996 Plastics — Determination of burning behaviour by oxygen index — Part 1: Guidance (Tworzywa sztuczne — Oznaczenie palności metodą wskaźnika tlenowego — Arkusz 1: Wytyczne. *Normalizacja* 1997, 65, nr 7, 24.

W.G.: ISO 1825:1996 Rubber hoses and hose assemblies for aircraft ground fueling and defueling — Specification (Wężę i zespoły węzowe gumowe do naziemnego tankowania i opróżniania zbiorników paliwa w samolotach). *Normalizacja* 1997, 65, nr 7, 26.

J.S.