

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Nauki techniczne i inżynieryjne

Część I



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2022

Redakcja naukowa

dr Jędrzej Nyckowiak

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-66743-63-2)

ISBN (wydanie online 978-83-66743-78-6)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66743-77-9)

Data wydania: maj 2022

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

Spis treści

1. Nanomateriały w przemyśle kosmetycznym i nie tylko	
<i>Chuchracka Klaudia</i>	7
2. Ocena oddziaływania nanomateriałów na środowisko w aspekcie zrównoważonego rozwoju	
<i>Chuchracka Klaudia</i>	15
3. Właściwości termiczne systemów kontrolowanego uwalniania leków otrzymywanych metodą <i>hot melt extrusion</i>	
<i>Lewandowska Aneta, Biedrzycka Kinga, Marcinkowska Agnieszka</i>	23
4. Wpływ budowy tiolu na właściwości przewodzące i mechaniczne jonożeli tiol-en	
<i>Lewandowska Aneta, Gajewski Piotr, Marcinkowska Agnieszka</i>	33
5. Toksyczne pigmenty ołowiowe – historia i współczesność	
<i>Julia Michalak</i>	43
6. Optymalizacja topologiczna konstrukcji wyrobów rehabilitacyjnych	
<i>Mikulíková Aleksandra, Wyleżoł Marek, Muzalewska Małgorzata</i>	53
7. Reakcje Hornera-Wadswortha-Emmonsa	
<i>Katarzyna Salamon-Krokosz, Katarzyna Koroniak-Szejn, Henryk Koroniak</i>	63
8. Problematyka zmian konfiguracji sieci średnich napięć w Polsce	
<i>Karol Sidor</i>	71

Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika kolekcję monografii naukowych dotyczących szerokiego spektrum nauk. Znajdują się tutaj pozycje dotyczące nauk medycznych i nauk o zdrowiu, nauk przyrodniczych, nauk technicznych i inżynierskich oraz szeroko pojętych nauk humanistycznych i społecznych.

W prezentowanych monografiach poruszany jest bardzo szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, spójnych tematycznie, dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodsi absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Czytelnikom życzymy wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac. Uważamy, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa „Młodzi Naukowcy”, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy. Dzięki temu, z pewnością wielu autorów niniejszych prac, z czasem zacznie publikować prace naukowe w prestiżowych czasopismach. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

Redakcja

1. Nanomateriały w przemyśle kosmetycznym i nie tylko

Chuchracka Klaudia

Zakład Stereochemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Chuchracka Klaudia: klaudia.chuchracka@onet.pl

Opiekun naukowy: prof. Paweł Skowronek

Słowa kluczowe: nanotechnologia, toksykologia, związki biologicznie aktywne

Streszczenie

W artykule przeglądowym przedstawiono przykłady najważniejszych nanomateriałów, stosowanych do produkcji kosmetyków, jak również w środkach bakteriobójczych, katalizatorach, medycynie, ogrodnictwie, farbach, czujnikach, opakowaniach, zabawkach, sztucach oraz innych przedmiotach codziennego użytku. Zwrócono także uwagę na istotne różnice między cząsteczkami tej samej substancji, ale o różnych wielkościach ziaren. Jednakże duże rozpowszechnienie nanostruktur daje nie tylko wiele korzyści, ale stwarza też liczne zagrożenia.

1. Wstęp

Nanomateriały definiowane są jako materiały, w których strukturze co najmniej jeden wymiar (wewnętrzny lub zewnętrzny) mieści się w skali nano (Jeevanandam et al. 2018). Zazwyczaj są otrzymywane metodami klasycznych syntez, a następnie rozdrabniane, w celu utrzymania niewielkich średnic (Klaine 2008) (metody fizyczne, określane, jako top-down) lub przez składanie większych struktur z pojedynczych atomów (metody chemiczne, określane, jako bottom-up) (Bayer et al. 2012).

2. Opis zagadnienia

Nanomateriały to proszki, warstwy i spieki polikrystaliczne o rozmiarach „ziaren” w zakresie nanometrycznym i o innych właściwościach niż te same materiały zbudowane z większych „ziaren”. Różnice we właściwościach nanomateriałów w stosunku do układów makro wynikają z wielkości obiektów tworzących te materiały. Właściwości nanomateriałów zależą też od właściwości nanocząstek, z których są tworzone. Nanocząstki składają się z trzech warstw: warstwy powierzchniowej, warstwy otoczki i rdzenia. Te trzy warstwy mogą być zbudowane z jednego materiału lub składać się z kilku różnych. Zmiany właściwości fizykochemicznych nanomateriałów w porównaniu do układów makro są wynikiem ograniczenia kwantowego elektronów w małych nanocząstkach oraz zwiększonego stosunku liczby atomów lub jonów powierzchniowych do tych znajdujących się wewnątrz danej cząstki. Całkowita energia powierzchniowa wzrasta wraz ze wzrostem całkowitej powierzchni. Zmiany energii powierzchniowej oraz energii krawędziowej dla różnej wielkości kryształów 1g chlorku sodu przedstawił Cao (Cao 2004). Obliczona całkowita energia powierzchniowa oraz energia krawędziowa dla 1g chlorku sodu w zależności od wielkości kryształu NaCl drastycznie wzrasta po przejściu do wielkości nanokryształów (Tab. 1).

Nanostruktury można podzielić na różne sposoby, najprostszy z systemów oparty jest na podziale klasycznym na związki organiczne (związki organiczne, połączenia węgla pierwiastkowego: fulereny, nanorurki węglowe, grafit, grafen) i nieorganiczne (Pb, Al, Ni,

Pt, Pd, Co, TiO₂, MgO, ZnO, CuO, CeO₂, Fe₃O₄, CdSe, Ag, Au, Cu, Fe, Mn, MnO, NiO). (Hyung et al. 2007; Bundschuh et al. 2018). Inna możliwość segregacji nanomateriałów oparta jest na ich pochodzeniu. Według tego podziału nanomateriały dzielimy na: naturalne (Bi₂O₃, C, CaCO₃, glukoza, DNA, białka, hemoglobina, micle, rybosomy, enzymy, przeciwciała) lub sztuczne (C, TiO₂, CNTs, Ag, Au, CdSe, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Cu, NiO, CuO, ZnO, Pb, Pt, Pd, Al₂O₃, CeO₂, Mn, MnO, NiO). Tak zaproponowany podział nie jest jednoznaczny, ponieważ wiele produkowanych nanomateriałów występuje również w naturalnym środowisku, bądź jest wytwarzana przy mikroorganizmy. Bardziej rozbudowany podział nanomateriałów dokonywany jest w oparciu o skład pierwiastkowy i budowę materii. Stosując te kryteria wyróżniamy pięć kategorii nanomateriałów: tlenki metali, nanorurki węglowe i ich pochodne, nanocząsteczki półprzewodnikowe (niektóre metale, oraz ich siarczki, selenki i telurki), nanometale (na zerowym stopniu utlenienia) oraz nanopolimery (Klaine et al. 2008). Nanostruktury organiczne można podzielić ze względu na ich wymiary i budowę przestrzenną. I tak mamy struktury ograniczone w trzech wymiarach 3D (nanocząstki, nanopory, nanokrystaliczne ciała stałe), w dwóch wymiarach 2D (nanorurki, nanowłókna, nanodrutki oraz nanopręty; nanorurki i nanodrutki często określane, jako nanolinki), oraz w jednym wymiarze 1D (nanowarstwy, dyski, płytki, materiały wielowarstwowe i ultra cienkie warstwy powierzchniowe) (Kelsall i in. 2008). Dodatkowo nanocząsteczki przybierają rozmaite kształty, wśród których wyróżniamy: kule, trójkąty, kostki, sześciokąty, owale, spirale, pryzmaty oraz pręty (Gatoo et al. 2014) stosując to kryterium można dokonać kolejnego podziału nanomateriałów. Inna segregacja nanocząsteczek skupia się na obszarach, w których dane materiały znajdują zastosowanie (Tab. 2) (López-Serrano et al. 2014)

Tab. 1. Całkowita energia powierzchniowa oraz energia krawędziowa dla 1g chlorku sodu w zależności od wielkości kryształu NaCl.

Wielkość (cm)	Całkowita powierzchnia (cm ²)	Długość krawędzi (cm)	Energia powierzchni (J/g)	Energia krawędziowa (J/g)
0.77	3.6	9.3	7.2x10 ⁻⁵	2.8x10 ⁻¹²
0.1	28	550	5.6x10 ⁻⁴	1.7x10 ⁻¹⁰
0.01	280	5.5x10 ⁴	5.6x10 ⁻²	1.7x10 ⁻⁸
10 ⁻⁴	2.8x10 ⁴	5.5x10 ⁸	0.56	1.7x10 ⁻⁴
10 ⁻⁷	2.810 ⁷	5.5x10 ¹⁴	560	170

Tab. 2. Podział nanocząsteczek, ze względu na ich zastosowania.

Obszar zastosowania nanocząsteczek		
Biomedycyna	Ochrona środowiska	Przemysł
CNTs, fulereny, TiO ₂ , ZnO, tlenki żelaza, CdSe, CdS, ZnS, Ag, Au, SiO ₂ , CuO, Zn, Al, Pt, MnO, NiO	CNTs, APU, TiO ₂ , Fe, alginian, chitosan, ZnO, MgO	CNTs, TiO ₂ , SiO ₂ , CeO ₂ , CuO, Al ₂ O ₃ , CdSe, ZnO, Pb, Al, Pt, Pd, Cu, Mn, MnO, NiO

3. Przegląd Literatury

Obecnie najczęściej stosowane nanomateriały można scharakteryzować w następujący sposób:

- SiO_2 – ditlenek krzemu jest jednym z najważniejszych, wykorzystywanych nanomateriałów. Nanocząstki krzemionkowe o średnicy od 5 nm do kilku mikronów mogą być otrzymywane za pomocą takich metod jak: synteza z zastosowaniem odwróconych miceli lub zol–żel, synteza w płomieniowym reaktorze aerozoli, wysokotemperaturowa hydroliza SiCl_4 w reaktorze płomieniowym, termiczne utlenianie tetraetoksylanu (TEOS) w fazie gazowej, technika matrycy koloidalnej lub matrycy na bazie surfaktantu (Jankiewicz i in. 2010). Nanokrzemionka ma dużą powierzchnię, dzięki czemu jest atrakcyjnym materiałem, jako wypełniacz w przemyśle gumowym (Dominic et al. 2013), dodana do gleby poprawia rozwój wielu gatunków roślin uprawnych (Lu et al. 2015), a do betonu – poprawia jego właściwości (Quercia et al. 2013; Shakhmenko et al. 2013). Nanokrzemionka znalazła zastosowanie w przemyśle spożywczym (Bernardos i Kourimska 2013), medycynie (Moritz 2012; Tang i Cheng 2013), przemyśle środków ochrony roślin i środków owadobójczych (El-Helaly et al. 2016), w produkcji farb i lakierów (Yazdimamaghami et al. 2013), jako materiały adsorpcyjne w membranach ceramicznych nadających się do recyklingu (Tolba et al. 2016) oraz w produkcji ceramiki szklanej (Mukhejee i Das 2013).
- CdSe – selenek kadmu, chalkogenek (analog tlenków i siarczków). W postaci nanomateriału przyjmuje strukturę jonowych nanokropek (Salem et al. 2017), które charakteryzują się niezwykłymi właściwościami optycznymi, takimi jak ostre i symetryczne widmo emisyjne, wysoka wydajność kwantowa i fotostabilność (López-Serrano et al. 2014). Nanocząsteczki CdSe można otrzymać kilkoma metodami, do których należą metody sonochemiczne, radiolityczne, strącanie i piroliza (Didenko i Suslick 2005). Nano CdSe jest używany do produkcji paneli słonecznych (Robel et al. 2006), diod (Colvin et al. 1994) oraz jako pomarańczowy pigment. CdSe próbowano zastosować, jako sondy fluorescencyjne do wykrywania białek, komórek i tkanek. Obecnie nie jest jednak używany ze względu na wysoką toksyczność (może uwalniać wysoce szkodliwe jony Cd^{2+}) oraz brak selektywności i specyficzności oznaczeń (Cademartiri i Ozin 2011). Przyczynia się również, w reakcji chemicznej, do powstawania tlenku azotu (Rajkishore et al. 2013).
- Fe_2O_3 – nanometryczny tlenek żelaza (III) można otrzymać prostą metodą współstrącania z heksahydratu chlorku żelaza (III) w roztworze amoniakalnym (Farahmandjou i Soflaee 2015). Nanocząsteczki Fe_2O_3 wykazują szczególne właściwości magnetyczne (określane jako superparamagnetyzm) i wysoki stosunek powierzchni do objętości (Ali et al. 2016). Pełnią rolę markerów w obrazowaniu biologicznym (Khan et al. 2019), są też stosowane do regeneracji tkanek, dostarczania leków, odtruwania płynów biologicznych i produkcji testów immunologicznych oraz nanoczuJNIKÓW (López-Serrano et al. 2014). Tlenek żelaza może kumulować się w mózgu (średnica 21 nm) lub generować w organizmie reaktywne formy tlenu (średnica 22 i 33 nm). Toksyczność nanotlenku zależy w dużym stopniu od jego pokrycia (Yokel et al. 2013). Nanometryczny Fe_2O_3 ma tendencje do tworzenia skupisk i utleniania się na powietrzu do magnetytu. Aby temu zapobiec nanomateriał pokrywa się

cząsteczkami organicznymi, polimerami, surfaktantami, biomolekułami, krzemionką, metalami, siarczkami metali, tlenkami metali lub niemetalami. W przypadku stosowania nano Fe_2O_3 do celów medycznych, ważne jest, aby powłoka była biozgodna (Ali et al. 2016).

- C – podstawowy pierwiastek budujący organizmy żywe. W postaci pierwiastkowej przyjmuje rozmaite formy: diament o strukturze heksagonalnej, grafit o strukturze składającej się z wielu warstw sześciokątów, fulereny, o strukturze kulistej zbudowanej z pięcio- i sześciokątów, otrzymywane przy pomocy generatora naddźwiękowego z grafitu, w obecności gazu buforowego (argon, wodór, metan, benzen), a także poprzez łuk elektryczny wytworzony między prętami grafitowymi (Przygocki i Włochowicz 2001), karbin, niekiedy określany jako polimer węglowy o strukturze liniowej (Ernest et al. 2014), włókna węglowe o strukturze sieci heksagonalnej, podobnej do grafitu i nanorurki węglowe, o jedno- (SWCNT – single walled carbon nanotubes) lub wielowarstwowej strukturze (MWCNT – multi walled carbon nanotubes), przy czym każda z grafenowych warstw ma grubość jednego atomu węgla (Schroeder i in. 2013). SWCNT i MWCNT dzięki swojej wytrzymałości, dużej powierzchni właściwej oraz specyficznemu przewodnictwu znalazły liczne zastosowania w technologii elektronicznej i materiałowej, jako czujniki, nośniki, nanoporniki czy też membrany filtracyjne (Huczko 2004), w medycynie do walki z patogenami i jako nanosorbenty do usuwania metali ciężkich i zanieczyszczeń organicznych (López-Serrano et al. 2014). Natomiast z innymi pierwiastkami węgiel tworzy molekuly amfifilowe, posiadające część hydrofilową, zwaną „głową” i hydrofobową, zwaną „ogonem”, zdolne do tworzenia miceli (Cademartiri i Ozin 2011). W nanotechnologii największe zastosowania znajdują fulereny i ich pochodne, oraz nanorurki węglowe. Wśród tych pierwszych najczęściej stosowany jest fuleren C_{60} . Dzięki właściwościom antywirusowym fulereny znajdują liczne zastosowania w medycynie. Mogą też wiązać się z katalitycznymi miejscami enzymów (López-Serrano et al. 2014). Fulereeny wykazują niewielką tendencję do odkładania się w korzeniach roślin (Rawat et al. 2017). Z kolei CNT przyspieszają kiełkowanie i wzrost nasion pomidora (López-Serrano et al. 2014), a ponadto SWCNT blokują kanały transportujące jony potasowe o wiele bardziej niż fulereny (Gatoo et al. 2014), które z drugiej strony zakłócają wzrost bakterii występujących w glebie i w wodach, w środowisku naturalnym (Rajkishore et al. 2013). Odmiany alotropowe węgla mogą przyjmować struktury 0D, 1D, 2D oraz 3D (Georgakilas et al. 2015; Baig et al. 2019)
- Au – nanokryształy złota były testowane do fototermalnego leczenia raka (Cademartiri i Ozin 2011). Naukowcy z Uniwersytetu Nebraski – Lincoln ustalili, iż nanozłoto przybiera formę klastera, złożonego z 68 atomów Au połączonych w pary przez grupy -SH (Phys.org 2015). Nanocząsteczki złota są szeroko stosowane w biomedycynie ze względu na łatwość ich otrzymywania i wprowadzania modyfikacji powierzchni za pomocą peptydów, DNA i przeciwciał. Mają również zdolność do ogromnej absorpcji i rozpraszania światła. Te wszystkie właściwości pozwalają stosować nano Au w diagnostyce, oznaczaniu komórek, kontrolowanym dostarczaniu leków, obrazowaniu medycznym, rezonansie plazmowym, leczeniu nowotworów, wytwarzaniu biosensorów (Ali et al. 2016) i czujników optycznych (López-Serrano et al. 2014). Mimo, że złoto samo w sobie nie jest toksyczne, to jego cząsteczki o średnicy 1.4

nm są niebezpieczne dla myszy. Łatwo wchłaniają się w jelicie cienkim, skąd trafiają do krwi, mózgu, płuc, serca, nerek, wątroby, śledziony i żołądka (Schrand et al. 2010). Powoduje także generowanie reaktywnych form tlenu (RFT/ROS) i uszkodzenia DNA (Ali et al. 2016) oraz plemników. Mimo to nanomateriał pozostaje nieszkodliwy dla mikroorganizmów żyjących w glebach (Ernest et al. 2014). Niewykluczone, że modyfikacje powierzchniowe materiału, stężenie, kształt i ładunek na atomach również mają wpływ na jego toksyczność (Gatoo et al. 2014; López-Serrano et al. 2014; Yokel et al. 2013), ale sam rozmiar (w zakresie 3-100 nm) już nie (Gatoo et al. 2014).

- Ag – najbardziej rozpowszechniony nanomateriał (Klaine et al. 2008), który może przyjmować różnorodne struktury, w zależności od sposobu przygotowania (Kan et al. 2008), a także obecności czynników biologicznych (Ashkarran et al. 2013). Można wyróżnić: wielościennie formy, składające się z trójkątnych i sześciokątnych nanopłytek, prostokątne, przecinające się nanotaśmy (nanowstążki) o grubości 100 nm i szerokości 300 nm (Li et al. 2016), a nawet kształty przypominające gałązki drzew iglastych (Fang et al. 2007). Nanocząsteczki srebra znajdują zastosowanie w rezonansie plazmowym. Ze względu na swoje właściwości antybakteryjne są też dodawane do wielu przedmiotów codziennego użytku min. do pościeli, zmywaczy, past do zębów, szamponów, dezodorantów, tkanin, filtrów, farb, przyborów kuchennych, nawilżaczy i zabawek, oraz do sprzętów medycznych np. bandaży i cewników. Cząsteczki srebra o średnicy ok. 50 nm były dodawane do tuszy drukarskich, umożliwiając drukowanie nawet na szkle. Nanosrebro potrafi zwalczyć ponad 650 różnych czynników chorobotwórczych, w tym także wirusów, ponieważ ma możliwość związania białka i tym samym zahamowania namnażania lub rozmnażania patogenów. Oprócz tego nanometryczne srebro ma o wiele lepszą zdolność do przenikania przez tkanki niż ten sam metal w skali mikro, a przy średnicy 25 nm może generować reaktywne formy tlenu. Również powierzchnia właściwa nanomateriału (Walters et al. 2014) i obecność naturalnych ligandów wpływają na jego toksyczność (López-Serrano et al. 2014). W środowisku wodnym nanocząsteczki srebra kumulują się, tworząc koloidy, które zakłócają wzrost i rozwój tamtejszych roślin i zwierząt (Pham et al. 2011).
- CuO – nanometryczny tlenek miedzi (II) pełni rolę czujnika gazu. Jest też półprzewodnikiem, o strukturze nanokropek, mającym zastosowania fotowoltaiczne oraz w produkcji paneli słonecznych. 80-cio nanometrowe cząsteczki mogą być wytwarzane techniką zol-żel (Etefagh et al. 2013), a dzięki nowoczesnym metodom elektrycznym można otrzymać kropki o rozmiarze 4 nm (Borghain et al. 2000). Nanomateriał znajduje także liczne zastosowania w biomedycynie: do wykrywania glukozy, dopaminy i H_2O_2 , zwalczania mikroorganizmów, jako immunoczuJNIK, oraz w leczeniu nowotworów i ran (Verma i Kumar 2019). Jednakże nano CuO jest szkodliwy dla roślin; stwierdzono, że kumuluje się w latorośli pszenicy. Zakłóca również wzrost korzenia (Rawat et al. 2017) i ma właściwości antybakteryjne (Rajkishore et al. 2013); potrafi niszczyć liczne bakterie, w tym MRSA i E. coli. Nanotlenek posiada zdolność do uwalniania jonów Cu^{2+} , a jego toksyczność w stosunku do DNA jest dość wysoka, w porównaniu do innych nanomateriałów (Ahmad et al. 2012).
- TiO_2 – w skali nano ditlenek tytanu przybiera dwie struktury: rutyl (15-20 nm) i anataz (7-10 nm). Formy te różnią się toksycznością. Obydwie są wchłaniane

przez rośliny i odkładają się w ich liściach i owocach (Rawat et al. 2017), ale tylko rutył uszkadza DNA i lipidy, poprzez peroksydację (Gatoo et al. 2014). Jednakże, testy na szpinaku wskazują, że może przyspieszać wzrost rośliny i wzmacniać ją, poprzez wspomaganie powstawania chlorofilu i działania enzymu rubisco (López-Serrano et al. 2014). Ponadto włókniste cząsteczki nanotlenku wykazują większą cytotoksyczność aniżeli sferyczne. Sama długość włókien również wpływa na efekt toksyczny (dłuższe są groźniejsze) (Gatoo et al. 2014). Generalnie właściwości ditlenku tytanu różnią się w zależności od rozmiaru jego ziaren. I tak dla ziaren w skali makro (0,1-0,3 μm) jest to biały proszek. Średnio absorbuje promieniowanie UV i nie jest hydrofiliowy, a jego aktywność fotokatalityczna i zdolność antibakteryjna jest niewielka. Mikro TiO_2 jest głównie stosowany, jako pigment. Ten sam tlenek w skali nano (1-100 nm) jest przezroczysty i charakteryzuje się wysoką hydrofiliowością, aktywnością fotokatalityczną, zdolnością do absorpcji promieniowania UV i zwalczania bakterii. Związek ten znalazł szerokie zastosowanie do produkcji fotokatalizatorów (Schroeder i in. 2013). Jest też używany do uzdatniania wody i jako dodatek do kosmetyków i filtrów. Podczas długotrwałego stosowania, nanoditlenek tytanu penetruje skórę, kumulując się w warstwie rogowej naskórki i mieszkach włosowych (Schrand et al. 2010). Indykuje też powstawanie ROS (Rajkishore et al. 2013).

4. Podsumowanie

Na podstawie zaprezentowanych przykładów widać, iż nanomateriały z powodzeniem mogą być stosowane w wielu różnych dziedzinach. Trzeba jednak pamiętać, że właściwości (zwłaszcza toksyczne) nanostruktur nie zostały w pełni poznane, toteż należy zachować szczególną ostrożność przy wprowadzaniu nanocząsteczek do obiegu.

5. Literatura

- Ahmad Z et al. (2012) Nanomedicine, Methods in Enzymology
- Ali A et al. (2016) Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. Nanotechnology, Science and Applications: 49-67
- Ashakrhan AA et al. (2013) Controlling the Geometry of Silver Nanostructures for Biological Applications. Physics Procedia 40: 76-83
- Baig N et al. (2019) Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. TrAC Trends in Analytical Chemistry 111: 47-61
- Bayer IS et al. (2012) Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. Advances in Colloid and Interface Science 170, 2-27
- Bernardos A, Kourimska L (2013) Applications of mesoporous silica materials in food – a review. Czech J. Food Sci. 31: 99-107
- Borghain K et al. (2000) Quantum size effects in CuO nanoparticles. Physical Review B 61 (16)
- Bundschuh M et al. (2018) Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? Environmental Science Europe 30(1)
- Cademartiri L Ozin GA (2014) Nanochemia. Podstawowe koncepcje. Wydawnictwo Naukowe PWN
- Cao (2004) Nanostructures and nanomaterials. Imperial College Press
- Didenko YT Suslick Chemical KS Aerosol Flow Synthesis of Semiconductor Nanoparticles. Journal of the American Chemical Society 127(35): 12196-12197

- Dominic MCD et al. (2013) Synthesis, characterization and application of rice husk nano silica in natural rubber. *Int. J. Sci. Environ. Technol.* 2: 1027-1035
- El-Helaly AA et al. (2016) The silica-nano particles treatment of squash foliage and survival and development of *Spodoptera littoralis* (Bosid.) larvae. *J. Entomol. Zool. Stud.* 4:1 75-180
- Ernest C et a. (2014) *Nanotechnology Applications for Clean Water (Second Edition), Solutions for Improving Water Quality Micro and Nano Technologies*
- Eterfagh R et al. (2013) Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi *Scientia Iranica* 20(3): 1055-1058
- Fang J et al. (2007) Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction. *Crystal Growth & Design* 7(5)
- Farahmandjou M Soflaee F (2015) Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles by simple co-precipitation method. *Research Letters in Physical Chemistry* 3(3): 193
- Gatoo MA et al. (2014) Physicochemical Properties of Nanometrials. Implication in Associated Toxic Manifestations *BioMed Research International*
- Georgakilas V et al. (2015) Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews* 115(11): 4744-4822
- Huczko A (2004) Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku
- Hyung H et a. (2007) Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environ Sci Technol* 41(1), 179-184
- Jankiewicz BJ i in. (2010) Nano-struktury krzemionkowo- metaliczne. *Wiadomości Chemiczne* 64: 11-12
- Jeevanandam J et al. (2018) Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Bernstein Journal of Nanotechnology* 9: 1050-1074
- Kan CX et al. (2008) Silver nanostructures with well-controlled shapes: synthesis, characterization and growth mechanisms *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(15)
- Kelsall RW et al *Nanotechnologie* (2008) Wydawnictwo Naukowe PWN
- Khan et al. (2019) Nanoparticles: Properties, applications and toxicities *Arabian Journal of Chemistry* 12(7): 908-931
- Klaine SJ et al. (2008) Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability and effects, *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 1825-1851
- Li P et al. (2016) Silver nanostructures synthesis via optically induced electrochemical deposition *Scientific Reports* 6 Article number: 28035
- López-Serrano A et al. (2014) Nanoparticles: A global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Analytical methods.* 6(1)
- Lu MMD et al. (2015) Effects of nanosilica powder from rice hull ash on seed germination of tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Philipp. e-J. Appl. Res. Dev.* 5: 11-22
- Moritz M Moritz G (2012) Application of nano materials in medical sciences. *CHEMIK* 66: 219-222
- Mukherjee DP Das SK (2013) Effects of nano silica on synthesis and properties of glass ceramics in SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ glass system: a comparison. *J. Non-Cryst. Solids* 368: 98-104
- Quercia G et al. (2013) Brouwers. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. *Cement Concr. Compos.* 44: 77-92

- Pham CH et al. (2011) Biomarker gene response in male Medaka (*Oryzias latipes*) chronically exposed to silver nanoparticle. 78: 239-245
- Przygocki W Włochowicz A (2001) Fulereny i nanorurki: 33-111
- Rajkishore SK et al. (2013) Nanotoxicity at various trophic levels: a review. Supplement on Toxicology. 8(3): 975-982
- Salem A et al. (2017) Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles via thermal treatment technique. Results in Physics: 1556-1562
- Shakhmenko G et al. (2013) Influence of sol-gel nano silica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste. Procedia Eng. 57: 1013-1021
- Schand AM et al. (2010) Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment. Nanomed Nanobiotechnol. 2: 544-568
- Schroeder G in in. (2013) Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna: 217
- Tang L Chang Y (2013) Nonporous silica nanoparticles for nano medicine application. Nano Today: 290-312
- Tolba GMK et al. (2016) Effective and highly recyclable ceramic membrane based on amorphous nano silica for dye removal from the aqueous solutions. Arab. J. Chem. 9: 287-296
- University of Nebraska-Lincoln (2015) Research team models new atomic structures of gold nanoparticle. <https://phys.org/news/2015-04-team-atomic-gold-nanoparticle.html>
- Verma N Kumar N (2019) Synthesis and Biomedical Applications of Copper Oxide Nanoparticles: An Expanding Horizon. ACS Biomater. Sci. Eng. 5(3): 1170-1188
- Walters CR et al. (2014) Ecotoxicity of silver nanomaterials in the aquatic environment: A review of literature and gaps in nano-toxicological research. 49(13); 1588-1601
- Yazdimamaghami M et al. (2013) Synthesis and characterization of encapsulated nanosilica particles with an acrylic copolymer by in situ emulsion polymerization using thermo responsive nonionic surfactant Materials 6: 3727-3741
- Yokel RA et al. (2013) Metal-based nanoparticle interactions with the nervous system: The challenge of brain entry and the risk of retention in the organism. Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology 5: 346-373

2. Ocena oddziaływania nanomateriałów na środowisko w aspekcie zrównoważonego rozwoju

Chuchracka Klaudia

Zakład Stereochemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Chuchracka Klaudia: klaudia.chuchracka@onet.pl

Opiekun naukowy: prof. Paweł Skowronek

Słowa kluczowe: nanotechnologia, toksykologia, Reaktywne Formy Tlenu

Streszczenie

W artykule przeglądowym przedstawiono najważniejsze pojęcia związane z nanomateriałami i celami zrównoważonego rozwoju. Poza tym przyjrano się charakterystycznym właściwościom materiałów nanometrycznych i możliwym konsekwencjom ich obecności w naturalnym środowisku.

1. Wstęp

Nanotechnologia jest stosunkowo młodą dziedziną nauki. Nazwa ta po raz pierwszy została użyta w 1974 roku (Taniguchi et al. 1974). Przyjęcie idei nanotechnologii wprowadziło do świata nauki nowe, dotychczas nie definiowane obiekty materialne – nanomateriały. Przed wkroczeniem w temat nanomateriałów warto zapoznać się z podstawowymi pojęciami z dziedziny nanotechnologii:

- Nanoskala – w przybliżeniu zakres od 1 do 1000 nanometrów.
- Nanonauka – nauka i badania nad materią w skali nano, zajmujące się rozpracowywaniem właściwości uwarunkowanych rozmiarami i strukturą oraz porównywaniem różnic między pojedynczymi atomami, cząsteczkami lub „dużymi” materiałami.
- Nanotechnologia – wytwarzanie materiałów w skali nano, poprzez wykorzystywanie wiedzy naukowej na temat różnych przemysłowych i biomedycznych zastosowań.
- Nanomateriał – materiał, w którego strukturze co najmniej jeden wymiar (wewnętrzny lub zewnętrzny) mieści się w skali nano.
- Nano-obiekt – materiał, którego jeden lub więcej z wymiarów obwodu mieści się w skali nano.
- Nanocząstka – nano-obiekt, którego wszystkie trzy wymiary zewnętrzne mieszczą się w skali nano. Gdy najdłuższa i najkrótsza oś różnią się znacząco używa się odpowiednio terminów nanopręt i nanopłytką.
- Nanowłókno – określa strukturę, w której dwa wymiary zewnętrzne są podobnej długości, a trzeci jest znacznie dłuższy.
- Nanokompozyt – struktura wielofazowa, w której co najmniej jedna faza jest w rozmiarze nano.
- Nanostruktura – układ połączonych części składowych w skali nano.
- Materiały nanostrukturalne – materiały zawierające nanostrukturę wewnątrz lub na powierzchni (Jeevanandam et al. 2018).

2. Opis zagadnienia

Nanomateriały (zwane też materiałami o budowie nanometrycznej) są to indywidualia, których, co najmniej jeden wymiar mieści się w granicach 1 – 100 nanometrów. Granice takiego przedziału wyznaczają odległości typowe dla pojedynczych atomów (1 nm) oraz te spotykane w ciele stałym (100 nm) (R. W. Kelsall et al. 2008). Nanomateriał różni się od klasycznego materiału (makro) faktem, że poniżej pewnych rozmiarów efekty kwantowe istotnie wpływają na właściwości oraz zachowanie danej materiału.

Wynikiem rozdrobnienia materiału jest duża powierzchnia właściwa nanomateriałów, co powoduje zwiększenie ilości niewysyconych miejsc koordynacyjnych, defektów oraz naprężeń sieci krystalicznej. Stąd też atomy i jony powierzchniowe znajdują się w innym otoczeniu koordynacyjnym, co warunkuje zmianę właściwości fizykochemicznych, mechanicznych (tarcie, ciągliwość, sprężystość) i spektroskopowych, temperatury topnienia, gęstości, rozpuszczalności, przewodnictwa elektrycznego, napięcia powierzchniowego, inną odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne (Batlle 2002; Ostrikov et al. 2013; Astruc et al. 2005).

W 2015 wszystkie państwa członkowskie ONZ przyjęły agendę 2030 zawierającą 17 Celów Zrównoważonego Rozwoju, które mają zostać osiągnięte do 2030 roku (ONZ, 2015).

- a) Koniec z ubóstwem
- b) Zero głodu
- c) Dobre zdrowie i jakość życia
- d) Dobra jakość edukacji
- e) Równość płci.
- f) Czysta woda i warunki sanitarne
- g) Czysta i dostępna energia
- h) Wzrost gospodarczy i godna praca
- i) Innowacyjność, przemysł, infrastruktura
- j) Mniej nierówności
- k) Zrównoważone miasta i społeczności
- l) Odpowiedzialna konsumpcja i produkcja
- m) Działania w dziedzinie klimatu
- n) Życie pod wodą
- o) Życie na lądzie
- p) Pokój, sprawiedliwość i silne instytucje
- q) Partnerstwa na rzecz celów

Ze względu na możliwość oddziaływania z naturalnym środowiskiem, nanomateriały niewątpliwie sprzężone są z kilkoma punktami, a konkretniej: 3, 6, 12, 13, 14 i 15.

3. Przegląd Literatury

W grupie obecnie stosowanych materiałów, zarówno w życiu codziennym jak i w przemyśle, szczególnie miejsce coraz częściej zajmują nanomateriały. Nanocząstki, jak każde inne materiały, mogą wykazywać toksyczny wpływ na środowisko i żyjące w nim organizmy. Sformułowanie Paracelsusa: *Omnia sunt venena, nihil est sine veneno. Sola dosis facit venenum*, czyli *Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną, bo tylko dawka czyni trucizną* (Mastalerz 2012) dzisiaj już nie znajduje uzasadnienia, iż nie tylko dawka, ale również wielkość/rozdrobnienie odgrywa kluczowe znaczenie w negatywnym

oddziaływaniu materii. W wielu podręcznikach i opracowaniach jako truciznę rozumie się substancję, która po dostaniu się do organizmu lub wytworzona w organizmie powoduje zaburzenie jego funkcji lub śmierć, a każda substancja obecna w środowisku w postaci stałej, ciekłej czy gazowej, wywierająca nań szkodliwy wpływ jest uważana za toksyczną (Seńczuk i inni 1990). Takie sformułowania są bardzo pomocne w zrozumieniu zagadnień toksyczności przez przeciętnego mieszkańca naszego globu, jednak każdego z nas w tym zakresie obowiązują przepisy prawne, precyzyjnie definiujące pojęcia związane z toksycznością związków chemicznych czy materiałów.

Niewątpliwym jest, że działalność człowieka powoduje różnorakie zmiany w otoczeniu, ale nie zawsze zmiany te są dobre. Często pociągają za sobą skażenie środowiska naturalnego, czyli powietrza, gleby i wody, a co za tym idzie, także flory i fauny. Gwałtowny rozwój cywilizacji spowodował naruszenie równowagi ekologicznej poprzez wprowadzenie do ekosystemu wielu syntetycznych substancji takich jak: środki czystości, środki ochrony roślin i różnorakie opakowania. Wiadomo, że w dzisiejszych czasach środowisko skażone jest metalami ciężkimi, pestycydami, związkami azotu oraz różnymi toksycznymi gazami (Manahan 2010), jednakże mało kto zdaje sobie sprawę z zagrożenia jakie niosą ze sobą nanocząstki, które, mimo niewielkich rozmiarów, wywierają ogromny wpływ na ekosystem. Należy zwrócić uwagę, że wraz z dynamicznym rozwojem nanotechnologii, rośnie wykorzystanie materiałów nanometrycznych, stosowanych w wielu gałęziach przemysłu: biomedycynie, farmacji, diagnostyce, kosmetykach, jako dodatki do żywności, w dostarczaniu leków, oczyszczaniu środowiska czy w produkcji różnorodnych sprzętów (Kurwadkar et al. 2015; Antonietta et al. 2014). Ponieważ nanomateriały to głównie metale i ich tlenki, nie ulegają one biodegradacji, bo pamiętajmy, że w przyrodzie nic nie ginie. Nawet jeśli pierwiastki rozdrobione do skali nano zmieniają swoją formę (specjację), to i tak pozostaną w środowisku. Co więcej, z biegiem lat zastosowanie nanomateriałów rośnie i coraz częściej można je znaleźć w produktach codziennego użytku, zatem ilość odpadów, zawierających nanocząstki jest coraz większa (Bundshuh et al. 2018). To właśnie te odpady i półprodukty składające się z nanometrycznych substancji, oraz ich niewłaściwe składowanie, transport i wywóz (nieregulowane prawnie ze względu na brak wystarczających danych na temat ekotoksyczności nanomateriałów) są głównymi przyczynami wzrastających ilości nanozanieczyszczeń (Kurwadkar et al. 2015).

Najważniejszym źródłem zanieczyszczenia środowiska jest skażenie powietrza, widoczne w postaci gazów, pyłów, dymów i mgieł (Seńczuk i in. 1990), a także fabryki, kopalnie, składowiska odpadów i nanometale starte z różnych powłok. Ponadto substancje toksyczne prędzej czy później trafiają z atmosfery do wody, osadów i gleby, wraz z deszczem (Kurwadkar et al. 2015; Zoroddu et al. 2014), a finalnie do organizmów żywych. Naturalne zanieczyszczenia powietrza powstają na skutek pożarów lasów i wybuchów wulkanów, a sztuczne poprzez spalanie węgla i ropy naftowej, palenie kominkach, produkcje w zakładach przemysłowych oraz spalanie benzyny. Skażenia wód pochodzą ze ścieków, wód opadowych, a także ze śmieci nagminnie wyrzucanych do rzek i jezior. Toksyczne substancje najdłużej utrzymują się w glebie, czego najgorszym skutkiem jest skażenie plonów jako, że rośliny łatwo wchłaniają wiele szkodliwych pierwiastków, głównie metalicznych. Źródłami zanieczyszczeń w glebie są, podobnie jak dla wody i powietrza, przemysł, rolnictwo, transport i gospodarstwa domowe (Seńczuk i in. 1990).

Nanocząstki, jak wiele innych pierwiastków i związków, w niewielkim stopniu, występują pierwotnie w środowisku (Klaine et al. 2008), a ich naturalnymi źródłami są wybuchy wulkanów, pożary i fotochemiczne przemiany, zachodzące w atmosferze (Bundschuh et al. 2018). Od czasu powstania nanometryczne indywidua zostały

rozprowadzone po Ziemi poprzez procesy agregacji i rozpuszczania. Niektóre nanomateriały (Fe, TiO₂, ZnO, CeO₂, jednościenne nanorurki węglowe, oraz Fe₃O₄) są też wprowadzane do środowiska z premedytacją, w celu remediacji wód podziemnych, oczyszczania wód powierzchniowych oraz monitorowania stanu wody i powietrza (Kurwadkar et al. 2015). Jednakże większość materiałów nanometrycznych trafia tam głównie przez ścieki, w mniejszym stopniu ze składowisk odpadów (Bunschuh et al. 2018) oraz w trakcie spalania węgla, gazu ziemnego i ropy. Złożone mieszaniny nanocząstek powstają także podczas wybuchów bomb (Zoroduu et al. 2014). W konsekwencji tych działań nanometryczne cząsteczki akumulują się w osadach, skąd zostają wymywane do wód, gdzie tworzą koloidy (Klaine et al. 2008). Nanomateriały zawarte w farbach mogą wraz z oparami przedostać się do powietrza. Innymi źródłami nanozanieczyszczeń są spaliny (Pd, Rh uwalniane z katalizatorów) (Bunschuh et al. 2018), aerozole, komory produkcyjne, różne kosmetyki i lekarstwa (Kurwadkar et al. 2015). Nanocząstki uwolnione do powietrza mogą reagować z innymi zanieczyszczeniami tam zawartymi oraz ulegać przemianom pod wpływem promieniowania słonecznego, podobnie dzieje się w ściekach. Dzięki dużej powierzchni właściwej nanomateriały łatwo sorbują cząsteczki organiczne i surfaktanty obecne w wodzie. Cząsteczki o wielkości nano mogą również przedostać się do gleby bezpośrednio z powietrza (tzw. sucha depozycja) lub wytrącić się na powierzchni ziemi (tzw. mokra depozycja). Poza tym zanieczyszczenia zawarte w mule po dłuższym czasie przechodzą do wód podziemnych i powierzchniowych (Kurwadkar et al. 2015).

Ze względu na intensywnie prowadzone badania nad nanotechnologią ludzie są narażeni na szkodliwe działanie nanocząstek. Również szerokie zastosowanie nanostruktur w przemyśle chemicznym, elektronicznym, budowniczym, lotniczym, spożywczym, kosmetycznym, opakownictwie, gospodarce komunalnej, celach militarnych oraz w biomedycynie nie pozostaje bez znaczenia (Foltynowicz i in. 2017; Lewinski et al. 2008). Nanocząstki są wprowadzane do organizmu doustnie lub dożylnie, w celach leczniczych (dostarczenie leku w konkretne miejsce) lub diagnostycznych (obrazowanie kontrastowe) (Lewinski et al. 2008). Jednakże najwięcej nanocząstek dostaje się do środowiska podczas procesów technologicznych, odbywających się w wysokich temperaturach. Osoby obsługujące maszyny i pakujące nanoprodukty są najbardziej narażone na zatrucia (Langauer-Lewowicka i Pawlas 2014). W celu lepszej kontroli nad stale napływającymi nanozanieczyszczeniami podejmuje się szereg działań, min. monitorowanie badań nad nanotechnologią, prowadzenie szerokich, interdyscyplinarnych badań nad oddziaływaniem nanocząstek na biosferę, opracowywanie regulacji prawnych dotyczących nanomateriałów, budzenie świadomości ekologicznej społeczeństwa oraz opracowywanie charakterystyki nanocząstek i metod stosowanych w analityce pomiarowej do wiarygodnej oceny negatywnego oddziaływania materiałów nanometrycznych (Foltynowicz i in. 2017). Przypuszczalny mechanizm cytotoksyczności nanomateriałów przedstawia się następująco: cząsteczki w skali nano (zazwyczaj pod wpływem światła) indukują powstanie tzw. Reaktywnych Form Tlenu (RFT lub ROS – reactive oxygen species). Są to najczęściej rodniki tlenowe, które wywołują stres oksydacyjny. Jego następstwami są uszkodzenia DNA, białek i lipidów, prowadzące do śmierci komórek przez nekrozę lub apoptozę (Fard et al. 2015). Oprócz tego nanocząstki podczas wnikania do komórek mogą uszkadzać cytoszkielet, wpływając tym samym na ich kształt, podział i zdolność do poruszania się (Liu et al. 2019).

Do organizmów żywych nanocząstki mogą trafić kilkoma różnymi drogami: inhalacyjną (osadzają się w płucach, zaburzając pracę układu oddechowego i krwionośnego), przez skórę (zawarte w kremach), doustnie (wraz z pokarmem lub

napojem). Substancje w skali nano mogą również przenikać przez barierę krew-mózg, a także pełnić funkcje nośników dla innych trucizn (Foltynowicz i in. 2017). Krytycznym narządem dla nanocząstek jest najprawdopodobniej wątroba, odgrywająca kluczową rolę w przemianach metabolicznych. Dla kropek kwantowych dochodzi dodatkowo do uwalniania jonów Cd^{2+} , które oprócz tego, że indukują formowanie wolnych rodników i śmierć komórek, są też kancerogenami i powodują spustoszenie w układzie wydalniczym, kostnym, oddechowym i rozrodczym (same kropki kwantowe CdSe/ZnS kumulują się w wątrobach i śledzionach gryzoni) (Lewinski et al. 2008; Liu et al. 2019). Po przedostaniu się do organizmu Cd^{2+} „wchodzi w miejsce” Zn^{2+} , ze względu na ich podobne rozmiary (Fard et al. 2015). Upustowi jonów kadmu z kropek kwantowych można zapobiec, pokrywając je polimerowymi powłokami lub zastępując kadm cynkiem (Liu et al. 2019). Same kropki po około 10 dniach są wydalane z kałem i moczem (Lewinski et al. 2008). Wchłonięcie nanomiedzi (wziewnie lub doustnie) skutkuje uszkodzeniem dróg oddechowych, przewodu pokarmowego, wątroby, śledziony i nerek, przy czym nanometryczna miedź jest o wiele bardziej szkodliwa niż w skali mikro, ponieważ może również przenikać przez skórę. Dodatkowo badania na szczurach wykazały apoptozę neuronów u gryzoni. Z drugiej strony nanocząstki tlenku miedzi działają cytotoksycznie na ludzkie komórki nowotworowe (Sahu et al. 2016). Nanocząstki złota z przyłączoną polietylenoiminą infekują nerki małp, natomiast w formie nanomuszli Au kumuluje się w wątrobie i śledzionie, co wykazały badania na myszach. Po 28 dniach nanometal został częściowo wypłukany z organizmów gryzoni. Na podstawie innych badań można wnioskować, że nanomuszle są usuwane z organizmu wraz z moczem. Natomiast nanopręty Au/Ni kumulują się w cytoplazmie komórek nerkowych ludzkiego zarodka (Lewinski et al. 2008).

Trafiwszy do środowiska nanocząstki mogą przechodzić różne przemiany chemiczne. Z powodu nietypowej reaktywności, wytrzymałości i właściwości elektrochemicznych ciężko jest przewidzieć skutki, jakie pociąga za sobą ich nadmiarowa obecność (Kurwadkar et al. 2015). Wiadomo jednak, że nanosrebro w wodzie, przy $pH = 5$, ulega dysocjacji, czego nie można zaobserwować dla większych cząsteczek metalu (Elzey i Grassian 2010). Nanometryczny nikiel również jonizuje w kwaśnym pH , a powstałe jony Ni^{2+} uszkadzają DNA narażonych komórek. Z kolei nanotlenek cynku wewnątrz komórek uwalnia jony Zn^{2+} , które przyłączają się do różnych białek, min. enzymów (Zoroddu et al. 2014). Nanosrebro może też ulegać siarkowaniu (w formie siarczku jest mniej toksyczne) (Thalman et al. 2016; Kurwadkar et al. 2015), podobnie jak nanometryczny tlenek cynku (Brunetti et al. 2015) i nanometryczny tlenek miedzi (Gogos et al. 2017). Przemiany nanocząstek są silnie uzależnione od miejsca, do którego trafiają. W wodzie zachodzi wolna sedimentacja, przez co pojedyncze nanocząstki długo utrzymują się w toni wodnej, stanowiąc tym samym zagrożenie dla tamtejszych organizmów. Inaczej sytuacja wygląda w glebie: niektóre nanocząstki ulegają biodegradacji (zostają zneutralizowane), ale większość przez dłuższy czas pozostaje niemieniona. Ewentualne chemiczne transformacje obejmują utlenianie (nanocząstki żelaza, cynku, miedzi, krzemu), całkowitą degradację (fulereny C_{60} i C_{70} w obecności grzybów) oraz znaczące zmiany we właściwościach fizycznych i chemicznych (Langauer-Lewowicka i Pawlas, 2014).

Ekotoksyczność nanomateriałów bada się zwykle na podstawie obserwacji wodnych organizmów, takich jak bezkręgowce (rozwiłtelki, małże, orzęski, polipy), bakterie (*Vibrio fischeri*, *Escherichia coli*) i rośliny (glony), a także ryby (głównie danio pręgowany). W przypadku zanieczyszczenia wody nanocząsteczkami najbardziej prymitywne organizmy łatwo je wchłaniają, a wraz z łańcuchem pokarmowym nanometryczne zanieczyszczenia

trafiają do wyższych organizmów. Mechanizm przechodzenia materiałów nanometrycznych do komórek można tłumaczyć różnymi procesami: bierną dyfuzją i endocytozą za pośrednictwem receptorów, klatriny lub kaweoliny. Jednakże przez pory jądra komórkowego przechodzą tylko cząsteczki o średnicy 1-10 nm, a większe (16-60 nm) mogą przedostać się przez błonę jądrową tylko, gdy ta jest przerwana (np. podczas podziału komórki) (Tino et al. 2014). Najgroźniejszymi zanieczyszczeniami w skali nano są TiO_2 , SiO_2 i fulereny. Pierwszy z nich tworzy ROS, które oddziałują na puryny i pirymidyny, powodując mutacje genetyczne i niszcząc strukturę DNA. Po wnikięciu do jądra komórki ditlenek tytanu zmienia jego kształt, co może zakłócić segregację chromosomów podczas mitozy (Tino et al. 2014). Wykazuje również toksyczność w stosunku do organizmów żyjących w wodzie (Bundschuh et al. 2018), która polega min. na wzmaganiu bioakumulacji toksycznych jonów miedzi (II) w ciele wioślarki (Fan et al. 2011). Natomiast obecność nanosrebra w środowisku wodnym może osłabiać procesy oddychania i fotosyntezy żyjących tam organizmów (Gil-Allué et al. 2015).

Dużym problemem jest utylizacja nanometrycznych zanieczyszczeń. Przy bioutylizacji cząsteczki białek mogą łączyć się powierzchnią nanomateriałów, tworząc tzw. korony (Aker et al. 2017), wpływające na aktywność nanostruktur, zapobiegając agregacji oraz reagując z biocząsteczkami. Struktury te dzielą się na miękkie (składające się głównie z białek) i twarde (oprócz białek zawierają również tłuszcze i cukry); te drugie są bardziej stabilne, przez co wolniej reagują z biomolekułami. Skład korony ma silny wpływ na losy cząsteczki, na której się znajduje. Na przykład korona z ApoE łatwo dostaje się do mózgu. Również obecność ligandów, takich jak insulina, transferyna, laktoferyna, kwas foliowy czy pullulan, na powierzchni nanometali i ich tlenków wpływa na wchłanianie cząsteczek przez komórki. Tiole, aminy, kwasy karboksylowe, fosfiny i disulfidy łatwo łączą się z powierzchnią metali, co pozwala regulować rozmiary cząsteczek i ich toksyczność. Cytotoksyczne i genotoksyczne właściwości niektórych nanocząstek mogą być użyteczne przy leczeniu raka, ze względu na selektywne działanie w stosunku do konkretnych komórek (Teske i Detweiler 2015).

Jednakże nie dla wszystkich nanomateriałów udowodniono toksyczne działanie, chociażby dla nanorurek węglowych, wbrew wcześniejszym przewidywaniom, nie zaobserwowano szkodliwego wpływu na RMcp (makrofagi z organizmu szczura) (Pulskamp et al. 2007), podobnie nanotlenek żelaza, pokryty dekstranem, wykazuje niewielką szkodliwość i to w dodatku przy bardzo wysokich stężeniach (Müller et al. 2007). Ponadto nanocząstki mogą wywierać również pozytywny wpływ na środowisko, chociażby w obecności nanometrycznego ditlenku tytanu organizmy wodne słabiej absorbują inne toksyny, takie jak pentachlorofenol (Fang et al. 2015) i benzo(a)piren (Farkas et al. 2015). Niemniej jednak efekt obecności ditlenku tytanu dla roślin pozostają nierozstrzygnięte: początkowo stwierdzono, iż wspomaga wzrost nasion (Zheng et al. 2005) (2005 rok), ale później (2017 rok) wykazano odwrotny skutek (Tan et al. 2017).

4. Podsumowanie

Konkludując, obecność nanocząstek w środowisku może mieć zarówno pozytywne jak i negatywne skutki, w związku z czym musimy pamiętać, że wprowadzenie jakiegokolwiek nowej substancji do ekosystemu ma swoje konsekwencje, które mogą ujawnić się dopiero po wielu, a nawet i setkach lat. Analizując przytoczone przykłady możemy uznać, iż nanomateriały mają znaczenie dla 3, 6, 12, 13, 14 i 15 celu zrównoważonego rozwoju. Oddziałując na środowisko (13), nanomateriały wpływają na żyjące w nim

organizmy (14 i 15) oraz jakość jego zasobów (6, 12), a w konsekwencji na warunki naszego życia (3).

5. Literatura

- Akter M et al. (2017) A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives, *Journal of advanced Research*
- Astruc D et al. (2005) Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Fron-tier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 7852-7872
- Battle X, Labarta A (2002) 4. Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *J. Phys. D Appl. Phys.* 35: 15-42
- Brunetti G et al. (2015) Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks. *Water Research* 77: 72-84
- Bunschuh M et al. (2018) Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Science Europe.* 30(1)
- Bystrzejewska-Piotrowska G et al. (2009) Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management* 29(9): 2587-2595
- Cabiscol E et al. (2000) Oxidative stress in bacteria and protein damage by reactive oxygen species. *Int Microbiol* 3(1): 3-8
- Crisponi G et al. (2017) Chapter 18 – Toxicity of Nanoparticles: Etiology and Mechanisms. *Antimicrobial Nanoarchitectonics From Synthesis to Applications:* 511-546
- Elzey S, Grassian VH (2010) Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. *Journal of Nanoparticle Research* 12(5): 1945-1958
- Fan W et al. (2011) Nano-TiO₂ enhances the toxicity of copper in natural water to *Daphnia magna*. *Environmental Pollution* 159(3): 729-734
- Fang Q et al. (2015) Effect of titanium dioxide nanoparticles on the bioavailability, metabolism and toxicity of pentachlorophenol in zebrafish larvae. *J Hazard Mater* 283: 897-904
- Fard JK et al. (2015) A Review of Molecular Mechanisms Involved in Toxicity of Nanoparticles. *Advanced Pharmaceutical Bulletin* 5(4): 447-454
- Farkas J et al. (2015) The impact of TiO₂ nanoparticles on uptake and toxicity of benzo(a)pyrene in the blue mussel (*Mytilus edulis*). *Sci Total Environ* 511: 469-476
- Foltynowicz Z i in. (2017) Aspekty nanomateriałów w zastosowaniach cywilnych i militarnych. Część 2. Wykorzystanie i obawy wynikające z ich uwalniania do środowiska przyrodniczego. *Materiały Wysokoenergetyczne* 9: 76-80
- Gil-Allué C et al. (2015) Silver nanoparticle effects on stream periphyton during short-term exposures. *Environ Sci Technol* 49(2): 1165-1172
- Gogos A et al. (2017) Sulfidation kinetics of copper oxide nanoparticles. *Environmental Science: Nano* 4(8)
- Jeevanandam J et al. (2018) Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Bernstein Journal of Nanotechnology* 9: 1050-1074
- Kelsall RW et al. *Nanotechnologie* (2008) Wydawnictwo Naukowe PWN
- Klaine SJ et al. (2008) Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27: 1825-1851
- Kurwadkar S et al. (2015) Nanoparticles in the Environment: Occurrence, Distribution and Risks. *Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste* 19 (3)

- Langauer-Lewowicka H, Pawlas K (2014) Nanocząstki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe. *Medycyna środowiskowa* 17(2): 7-14
- Lewinski N et al. (2008) Cytotoxicity of Nanoparticles. *Small* 4(1): 18-39
- Liu X et al. (2019) A brief review of cytotoxicity of nanoparticles on mesenchymal stem cells in regenerative medicine, *International Journal of Nanomedicine* 14: 3875-3892
- Manahan SE (2010) Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne: 123-124
- Mastalerz P (2012) Ekologiczne kłamstwa ekowojowników: 28
- Müller K et al. (2007) Effect of ultrasmall superparamagnetic iron oxide nanoparticles (Ferumoxtran-10) on human monocyte-macrophages in vitro. *Biomaterials* 28(9): 1629-1642
- Ostrikov K et al. (2013) Plasma Nanoscience: From Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids. *Adv. Phys.* 62: 113-224
- Przekształcamy nasz świat: Agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030. Rezolucja Zgromadzenia Ogólnego ONZ A/RES/70/1 (2015)
- Pulskamp K et al. (2007) Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicol Lett* 168(1): 58-74
- Sahu D et al. (2016) In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles: A Comparison between Particle Size and Cell Type. *Journal of Nanoscience*
- Seńczuk W i in. (1990) Toksykologia: 32: 781-807
- Tan WJ et al. (2017) Surface coating changes the physiological and biochemical impacts of nano-TiO₂ in basil (*Ocimum basilicum*) plants. *Environ Pollut* 222: 64-72
- Taniguchi N et al. (1974) On the Basic Concept of 'Nano-Technology'. *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering*
- Teske SS, Detweiler CS (2015) The Biomechanisms of Metal and Metal-Oxide Nanoparticles' Interactions with Cells. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 12: 1112-1134
- Tino A et al. (2014) Molecular Bases of Nanotoxicology: 229-253
- Zheng L et al. (2005) Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. *Biol Trace Elem Res* 104(1): 83-92
- Zoroddu MA et al. (2014) Toxicity of Nanoparticles. *Current Medicinal Chemistry* 2: 3837-3853

3. Właściwości termiczne systemów kontrolowanego uwalniania leków otrzymywanych metodą *hot melt extrusion*

Thermal properties of controlled drug delivery systems obtained by the „hot melt extrusion” method

Lewandowska Aneta, Biedrzycka Kinga, Marcinkowska Agnieszka

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

Aneta Lewandowska: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: Ibuprofen, substancja czynna, metoda wytłaczania gorącego stopu, hot melt extrusion, biodostępność

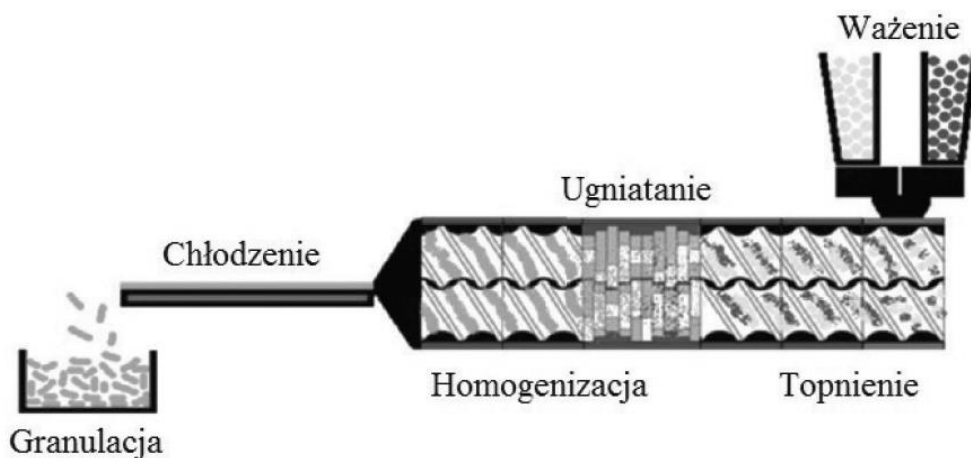
Streszczenie

W latach 80-tych XX wieku zaobserwowano wzrost zainteresowania przemysłu farmaceutycznego metodą wytłaczania stopu na gorąco *hot melt extrusion* (HME), czyli metodą wytwarzania stałych dyspersji substancji aktywnej w matrycy polimerowej. Metoda HME polega na poddawaniu obróbce polimerów lub mieszanin substancji, np. matrycy polimerowej z dodatkiem substancji czynnej (API) w określonych warunkach ciśnienia, temperatury oraz szybkości podawania w celu przeprowadzenia surowca w produkt o jednolitym kształcie i gęstości. Stosując tą metodę w przemyśle farmaceutycznym otrzymuje się lek osadzony na nośniku polimerowym. HME charakteryzuje się wieloma zaletami w stosunku do konwencjonalnych technik wytwarzania leków. Jako metoda bezrozpuszczalnikowa jest przyjazna dla środowiska, zapewnia możliwość ciągłego przetwórstwa, wymaga mniejszej liczby etapów podczas przetwarzania, a także przyczynia się do poprawy biodostępności substancji leczniczej. Ograniczeniem tej metody jest konieczność stosowania wysokich temperatur, w związku z tym uniemożliwia zastosowanie związków wrażliwych termicznie. Dodatkowo na rynku występuje ograniczona liczba polimerów termostabilnych, które mogą być zastosowane w formulacji z wrażliwą substancją aktywną. Metoda *hot melt extrusion* jest uważana za jedną z najbardziej efektywnych technologii wykorzystywanych do przygotowania stałych dyspersji substancji aktywnej w matrycy polimerowej. Rozwój tej techniki może stanowić odpowiedź na wysokie wymagania stawiane przemysłowi farmaceutycznemu. Obecnie dzięki tej metodzie powstaje wiele form dawkowania leków, takich jak kapsułki, tabletki, czopki, czy implanty.

1. Wstęp

Metoda wytłaczania stopu na gorąco *hot melt extrusion* jest procesem przebiegającym z zastosowaniem odpowiedniej temperatury oraz ciśnienia, w wyniku którego z surowca otrzymuje się produkt o jednolitym kształcie i gęstości. Przemysłowe zastosowanie tej techniki sięga lat 30-tych XX wieku, a obecnie jest stosowana w przemyśle tworzyw sztucznych oraz gumy jako główna metoda ich przetwarzania (Mehuys i in. 2005). W przemyśle farmaceutycznym HME jest techniką osadzania leku w nośniku polimerowym, gdzie użyty materiał zostaje przeprowadzony ze stanu surowego w produkt charakteryzujący się homogenicznością oraz jednakowym kształtem dzięki przetłaczaniu przez dyszę w określonych warunkach (Anders i in. 2008; Willimas i in. 2010). Na Rys.1 przedstawiono diagram przebiegu procesu wytłaczania na gorąco, który można podzielić na cztery etapy.

Pierwszy polega na kontrolowanym podawaniu materiału do wylączarki. Drugi stanowi przejście masy m.in. topnienie, ugniatanie, mieszanie oraz homogenizację. Kolejny to przepływ przez dyszę, a ostatni stanowi wyjście z matrycy, chłodzenie materiału oraz przetworzenie produktu (Maniruzzaman i in. 2012). Proces kontrolowany jest dzięki obserwacji i modyfikowaniu parametrów procesu m.in. temperatury, ciśnienia, szybkości ślimaka - prędkości posuwu, momentu obrotowego oraz szybkości podawania materiału (Forster i in. 2001; Liu i in. 2013).



Rys.1. Schematyczny diagram przebiegu procesu „hot melt extrusion”.

Przetwarzanie substancji czynnych (*active pharmaceutical ingredient*, API) nastręcza wiele trudności w przemyśle farmaceutycznym. API są często trudno rozpuszczalne lub całkowicie nierozpuszczalne w wodzie, a ich rozpuszczalność i lipofilowość znacząco wpływają na szybkość uwalniania oraz przenikalność przez błony biologiczne. Wytłaczanie prowadzone w wysokiej temperaturze umożliwia wytworzenie układu dyspersji substancji leczniczej w zastosowanym polimerze, zwiększając jej rozpuszczalność, a w konsekwencji pozwala osiągnąć odpowiedni profil uwalniania (Almeida i in. 2011; Olejniczak i in. 2016). Właściwości substancji czynnej zawartej w leku często ograniczają możliwości przetwarzania i formułowania nowych form dawkowania leku. Podwyższona temperatura może wpływać na degradację API, która może zachodzić według procesów takich jak: hydroliza, solwoliza oraz utlenianie. HME jako metoda bezwodna pozwala uniknąć potencjalnych hydrolitycznych szlaków degradacji API (Andrews i in. 2008). Dobór parametrów procesowych dla leku wytwarzanego metodą HME ma ogromny wpływ na stabilność całego produktu, dlatego bardzo ważne jest ściśle kontrolowanie samego procesu (Kalivoda i in. 2012).

Materiały polimerowe wykorzystywane jako nośniki w HME powinny charakteryzować się niską temperaturą topnienia; posiadać wysoką stabilność termiczną (temperatura topnienia w zakresie 50-180°C) (Ozguney i in. 2009); niską higroskopijność, która zapobiega krystalizacji leku oraz nietoksyczność (Maniruzzaman i in. 2012).

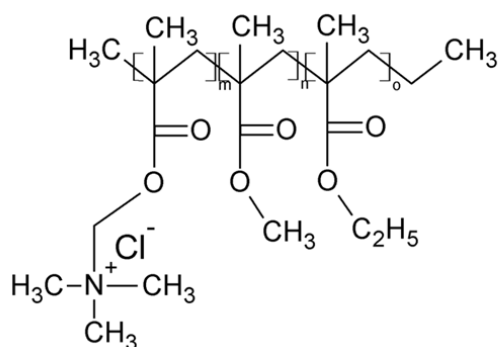
Zaletami stosowania techniki HME w stosunku do powszechnie występujących metod przetwarzania są m.in. zwiększenie biodostępności i rozpuszczalności związków; modyfikowanie uwalniania; otrzymanie jednolitej dyspersji cząstek; mniej etapów przetwarzania; bezpieczne stosowanie u ludzi; wytwarzanie szerokiej gamy postaci

dawkowania (jak kapsułki, tabletki, czopki); brak wymagań dotyczących prasowalności składników (Wilson i in. 2012; Włodarski i Sawicki 2013; Gryczke i in. 2011). Natomiast do najważniejszych wad tej metody zalicza się konieczność uzyskania stabilności termicznej układu lek/polimer oraz brak możliwości stosowania wrażliwych temperaturowo materiałów ze względu na stosunkowo wysokie temperatury wykorzystywane w procesie (np. mikroorganizmy oraz białka) (Sarode i in. 2013).

2. Materiały i metody

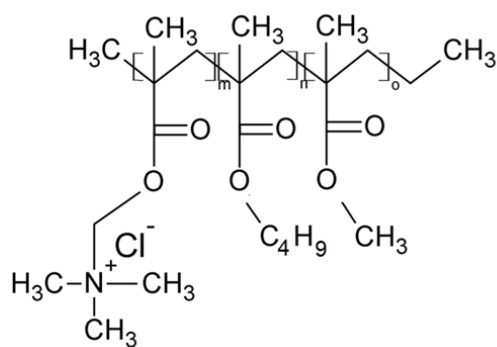
2.1 Przygotowanie systemów kontrolowanego uwalniania leku

Jako substancję aktywną zastosowano niesteroidowy lek przeciwzapalny - Ibuprofen (kwas 2-(p-izobutylofenylo)propionowy). Kopolimery metakrylowe Eudragit, tj. Eudragit RL PO, Eudragit RS PO oraz Eudragit E PO użyto jako nośniki polimerowe (Rys.2). Natomiast Compritol 888ATO będący mieszaniną izomerów mono-, di- i triestrów kwasu behenowego z glicerolem zastosowano jako plastyfikator. Stężenie Ibuprofenu w badanych materiałach wynosiło 40% mas. w przeliczeniu na masę całego układu.



Eudragit RL PO $m=0.2; n=2; o=1$

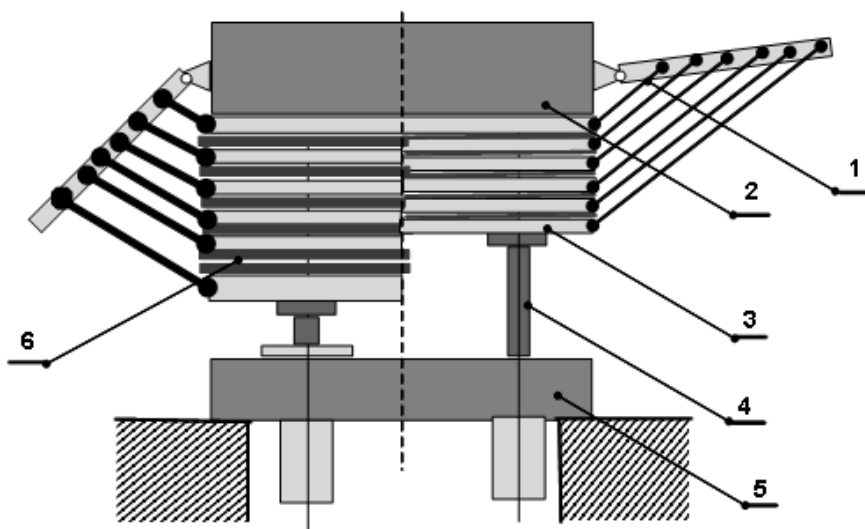
Eudragit RS PO $m=0.1; n=2; o=1$



Eudragit E PO $m=2; n=2; o=1$

Rys.2. Wzory stosowanych Eudragitów.

W pierwszym etapie przygotowano dwie serie kompozycji, które następnie poddano procesowi prasowania. Pierwsza seria stanowiła matrycę polimerową/Ibuprofen. Natomiast druga seria zawierała matrycę polimerową/Ibuprofen/Compritol 888ATO, plastyfikator zastosowano w ilości 10% mas. W procesie prasowania napełniano matrycę o kształcie krążka 0,1g przygotowanego materiału. Matryca do prasowania została umieszczona na folii teflonowej, a następnie przykryta kolejną folią teflonową. Prasowano w zakresie temperatur 80-120°C, pod ciśnieniem do 1500 MPa, przez okres czterech minut (ok. 1 minuty na 1 mm grubości kompozycji w matrycy), po czym wyciągano sprasowany na tabletkę produkt. Schemat zastosowanej prasy płytowej przedstawiono na Rys.3. Otrzymane sprasowane próbki mieszanin matryca polimerowa/substancja czynna oraz matryca polimerowa/substancja czynna/plastyfikator poddano badaniom różnicowej kalorymetrii skaningowej. Wszystkie próbki przebadano pod względem właściwości termicznych.



Rys.3. Prasa płytowa: 1. cięgna, 2. stół górny, 3. półki prasy, 4. siłownik hydrauliczny (nurnik), 5. stół dolny, 6. prasowane płyty.

2.2 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC Mettler-Toledo) określono temperatury przemian fazowych wyjściowych składników, tj. Eudragitów, Ibuprofenu, Compritolu 888ATO oraz układów matryca polimerowa/substancja czynna i matryca polimerowa/substancja czynna/plastyfikator. Badania prowadzono przy stałej szybkości grzania/chłodzenia $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ w zakresie temperatur zależnym od badanych substancji. Na podstawie otrzymanych termogramów w postaci zależności strumienia przepływu ciepłego w funkcji temperatury wyznaczano temperatury zeszklenia (T_g) oraz topnienia (T_i) badanych próbek.

3. Dyskusja i wyniki

3.1 Właściwości termiczne wyjściowych substancji

Określono temperatury przemian fazowych dla wyjściowych substancji stosując metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Temperatury zeszklenia Eudragitów wynoszą odpowiednio: 46°C dla Eudragitu E PO, 63°C dla Eudragitu RL PO oraz 54°C dla Eudragitu RS PO (Rys.4). Natomiast temperatura topnienia plastyfikatora wynosi 75°C , a substancji czynnej 80°C .

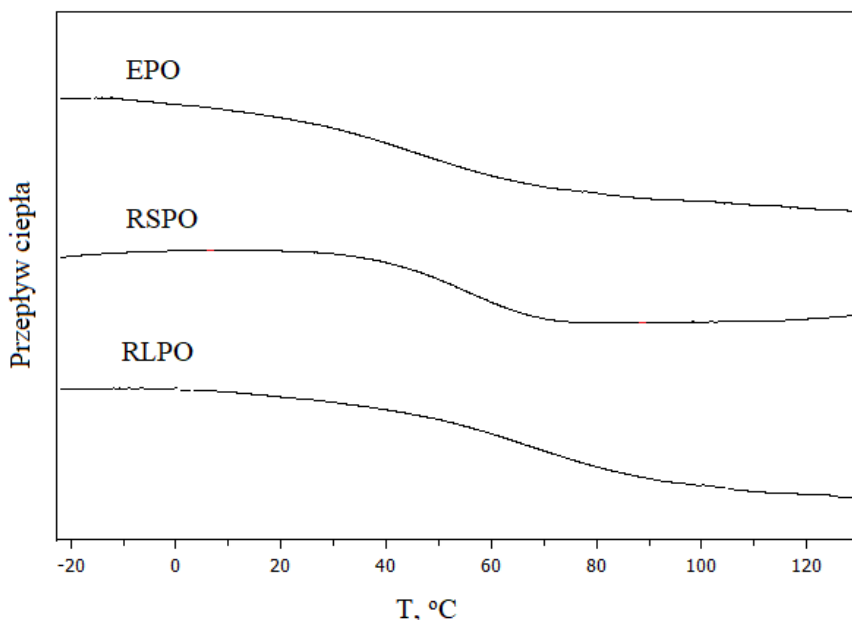
3.2 Właściwości termiczne otrzymanych produktów

W Tab.1 przedstawiono temperatury zeszklenia (T_g) dla układów matryca polimerowa/substancja czynna.

Dla układów zawierających 40% mas. substancji czynnej zaobserwowano obniżenie temperatury zeszklenia matrycy polimerowej. Dodatek Ibuprofenu wpływa więc na układ plastyfikujący. Największy spadek T_g , tj. o 70°C oraz 69°C , zaobserwowano dla produktów zawierających odpowiednio RL PO oraz RS PO. Podobne zależności wynikają ze zbliżonej budowy tych dwóch Eudragitów. Oba te związki to kopolimery metakrylanowe zawierające grupy amoniowe. Eudragit RL zawiera 10%, a RS 5% czwartorzędowych grup amoniowych.

W przypadku Eudragitu E PO zaobserwowano mniejszy spadek temperatury zeszklenia wynoszący 38°C.

W kolejnym etapie analizowano układy Eudragit/Compritol 888ATO oraz Eudragit/Ibuprofen/Compritol 888ATO, w celu oceny wpływu dodatku plastyfikatora na właściwości termiczne produktu. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla wszystkich analizowanych układów z plastyfikatorem przedstawiono w Tab.2.



Rys.4. Temperatury zaszklenia badanych Eudragitów.

Tab.1. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla układów Eudragit/Ibuprofen

Eudragit/Ibuprofen	T_g , °C
RL PO	-7
RS PO	-15
E PO	8

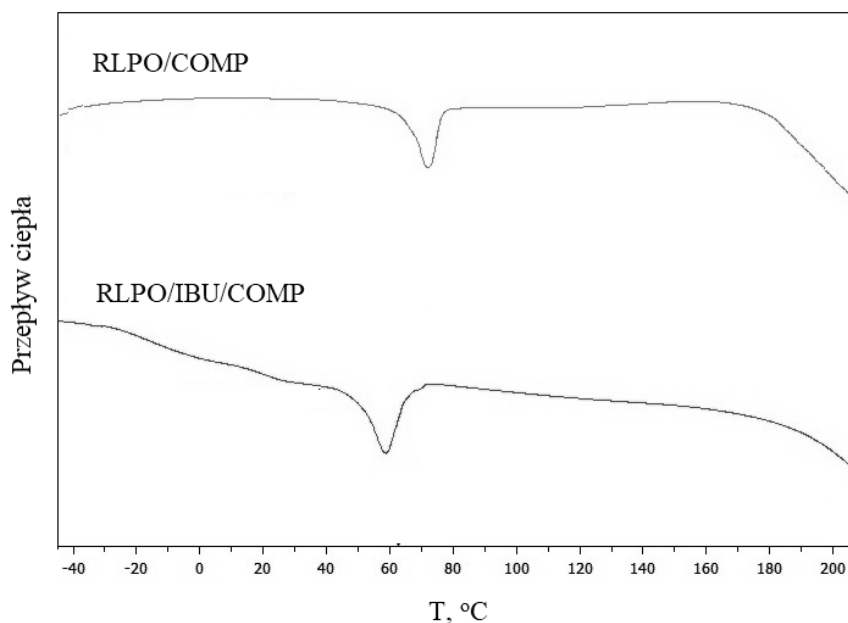
Tab.2. Wartości temperatury zeszklenia (T_g) dla układów Eudragit/Compritol 888ATO oraz Eudragit/Ibuprofen/Compritol 888ATO.

Eudragit	Eudragit/Compritol 888ATO	Eudragit/Ibuprofen/Compritol 888ATO
	T_g , °C	T_g , °C
RL PO	22	-18
RS PO	20	-13
E PO	25	7

W przypadku matrycy zawierającej Eudragit RL PO wprowadzenie plastyfikatora (Compritol 888ATO) spowodowało obniżenie wartości T_g z temperatury 63°C do 22°C. Dla

matrycy z Eudragitem RS PO zaobserwowano spadek wartości T_g o 34°C , a dla Eudragitu E PO o 21°C . W przypadku wszystkich układów Eudragit/Ibuprofen/Compritol 888ATO nie odnotowano aż tak znaczących różnic w zmianie temperatury zeszklenia w porównaniu do układów matryca polimerowa/substancja czynna. Efekt plastyfikujący, który wywołuje Ibuprofen, ulega wyraźnie zmniejszeniu w obecności Compritolu 888ATO.

Na termogramach układów z Compritolem 888ATO zaobserwowano pik topnienia zawiązany z fazą plastyfikatora. Świadczy to o jedynie częściowej rozpuszczalności plastyfikatora w matrycy polimerowej. Podczas analizy próbek z Eudragitem RL PO zauważono, że wartość temperatury topnienia maleje po dodaniu substancji czynnej. Temperatura topnienia fazy Compritolu 888ATO w układzie z samym Eudragitem RL PO wynosi 72°C , natomiast układ z Eudragitem RL PO, plastyfikatorem i 40% zawartością Ibuprofenu charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą 58°C (Rys.5).

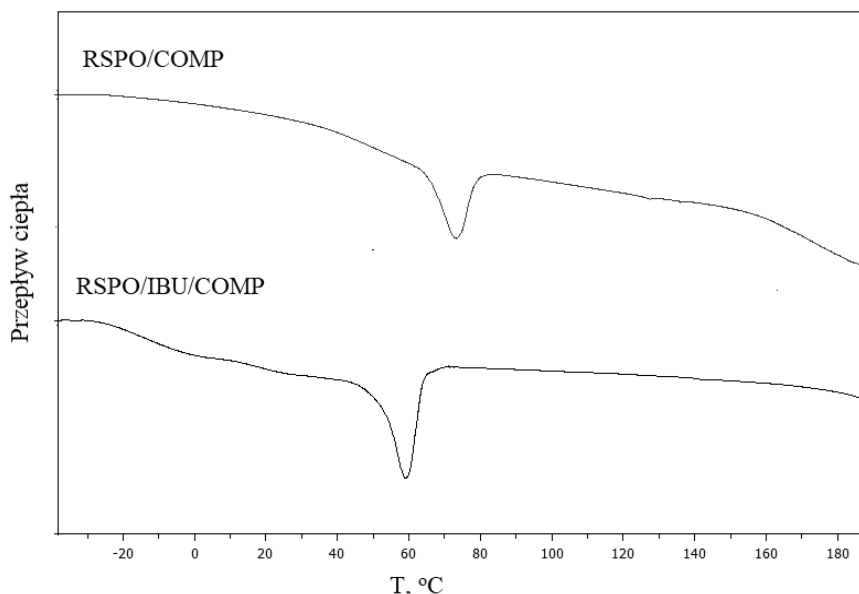


Rys.5. Piki topnienia Compritolu 888ATO widoczne na termogramach układów Eudragit RL PO/Compritol 888ATO (RLPO/COMP) oraz Eudragit RL PO/Ibuprofen/Compritol 888ATO (RLPO/IBU/COMP).

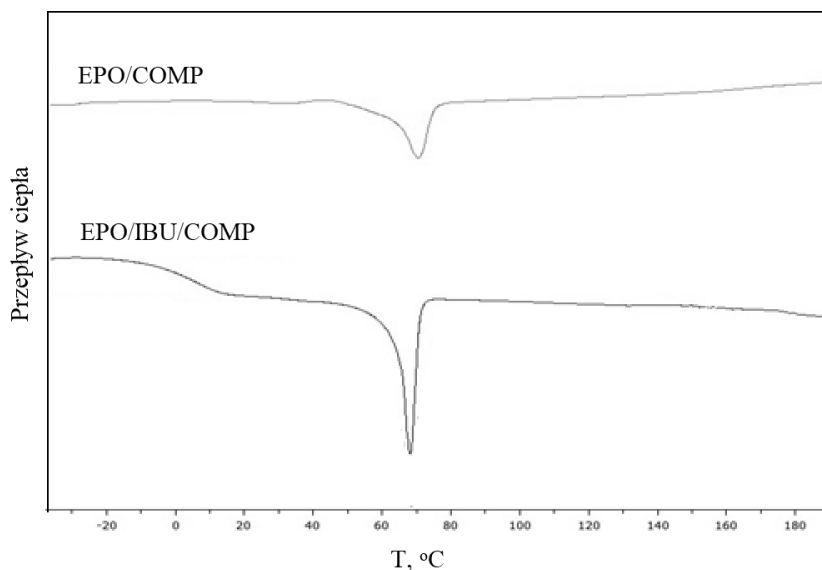
Temperatura topnienia fazy Compritolu 888ATO w kompozycji z matrycą polimerową RS PO wynosi 72°C , natomiast układ z Eudragitem RS PO, plastyfikatorem i 40% stężeniem Ibuprofenu charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą 59°C (Rys.6).

Znaczny spadek temperatury topnienia Compritolu 888ATO, w układach z Eudragitami RL PO i RS PO, może oznaczać zmniejszanie zawartości fazy krystalicznej oraz zmniejszenie i pogorszenie jakości kryształów. Może to sugerować, że Ibuprofen poprawia kompatybilność Compritolu 888ATO z matrycą polimerową.

W przypadku układów zawierających Eudragit E PO zaobserwowano, że wartości temperatury topnienia są w podobnym zakresie (Rys.7). Dodatek substancji czynnej nie wpływa więc znacząco na temperaturę topnienia plastyfikatora.



Rys.6. Piki topnienia Compritolu 888 ATO widoczne na termogramach układów Eudragit RS PO/Compritol 888ATO (RSPO/COMP) oraz Eudragit RS PO/Ibuprofen/Compritol 888ATO (RSPO/IBU/COMP).



Rys.7. Piki topnienia Compritolu 888 ATO widoczne na termogramach układów Eudragit E PO/Compritol 888ATO (EPO/COMP) oraz Eudragit E PO/Ibuprofen/Compritol 888ATO (EPO/IBU/COMP).

4. Wnioski

Ibuprofen ma plastyfikujący wpływ na matrycę polimerową. Dodatek substancji czynnej powoduje przesunięcie temperatur zeszklenia badanych matryc w kierunku niższych temperatur o kilkadziesiąt stopni, co świadczy o dużej kompatybilności tych dwóch składników. Dodatek Compritolu 888ATO w niewielkim stopniu wpływa na temperaturę

zaszklenia preparatu. Dodatkowo na termogramach obserwuje się dodatkowy pik topnienia pochodzący od plastyfikatora, wskazujący na jego niecałkowite rozpuszczenie w matrycy.

5. Literatura

- Almeida A, Possemiers S, Boone MN et al. (2011) Ethylene vinyl acetate as matrix for oral sustained release dosage forms produced via hot-melt extrusion. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 77:297-305.
- Andrews G, Jones SD, Abu Diak O et al. (2008) The manufacture and characterization of hot-melt extruded enteric tablets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 69:264-273.
- Forster A, Hempenstall J, Tucker I et al. (2001) Selection of excipients for melt extrusion with two poorly water-soluble drugs by solubility parameter calculation and thermal analysis. *International Journal of Pharmaceutics* 226:147-161.
- Gryczke A, Schminke S, Maniruzzaman M et al. (2011) Development and evaluation of orally disintegrating tablets (ODTs) containing Ibuprofen granules prepared by hot melt extrusion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 86:275-284.
- Kalivoda A, Fischbach M, Kleinebudde P (2012) Application of mixtures of polymeric carriers for dissolution enhancement of oxeglitazar using hot-melt extrusion 439:145-156.
- Liu J, Cao F, Zhang C et al. (2013) Use of polymer combinations in the preparation of solid dispersions of thermally unstable drug by hot-melt extrusion. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 3(4):263-272.
- Jijun F, Lili Z, Tingting G et al. (2010) Stable nimodipine tablets with high bioavailability containing NM-SD prepared by hot-melt extrusion. *Powder Technology* 204:214-221.
- Maniruzzaman M, Boateng JS, Snowden MJ et al. (2012) *Douroumis: Hot-Melt Extrusion (HME): From Process to Pharmaceutical Applications*. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 2-13.
- Mehuys E, Remon JP, Vervaet C (2005) Production of enteric capsules by means of hot-melt extrusion. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 24:207-212.
- Olejniczak K, Andrzejewska E, Szpikowska M et al. (2016) Badania układu lek/Eudragit dla wytwarzania systemów kontrolowanego dostarczenia leków metodą „hot-melt extrusion”. *Materiały Konferencyjne, Materiały Polimerowe Pomerania Plast Międzydroje* 243-244.
- Olejniczak K, Andrzejewska E, Szpikowska M et al. (2016) Badania układu lek/Eudragit/plastyfikator dla wytwarzania systemów kontrolowanego dostarczenia leków metodą „hot-melt extrusion”. *Materiały Konferencyjne, Materiały Polimerowe Pomerania Plast Międzydroje* 119-120.
- Ozguney I, Shuwisitkul D, Bodmeier R (2009) Development and characterization of extended release Kollidon SR mini-matrices prepared by hot-melt extrusion. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 73:140-145.
- Sarode LA, Sandhu H, Shah N et al. (2013) Hot melt extrusion (HME) for amorphous solid dispersions: Predictive tools for processing and impact of drug-polymer interactions and supersaturation. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 40:371-384.
- Willimas M, Tian Y, Jones D, Andrews G (2010) Hot-melt extrusion technology: optimizing drug delivery. *European Industrial Pharmacy* 7-10.
- Wilson M, Williams MA, Jones DS et al. (2012) Hot-melt extrusion technology and pharmaceutical application, *Therapeutic Delivery* 3(6):787-97.

Włodarski K, Sawicki W (2013) Innowacyjny proces ekstruzji na gorąco (Hot Melt Extrusion) w stałej postaci leku. *Farmacja Polska* 69:253-260.
Praca ta jest finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

4. Wpływ budowy tiolu na właściwości przewodzące i mechaniczne jonożeli tiol-en

Influence of thiol structure on the conductive and mechanical properties of thiol-ene ionogels

Lewandowska Aneta, Gajewski Piotr, Marcinkowska Agnieszka

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

Aneta Lewandowska: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, przewodnictwo jonowe, separacja faz, właściwości mechaniczne, żelowe elektrolity polimerowe

Streszczenie

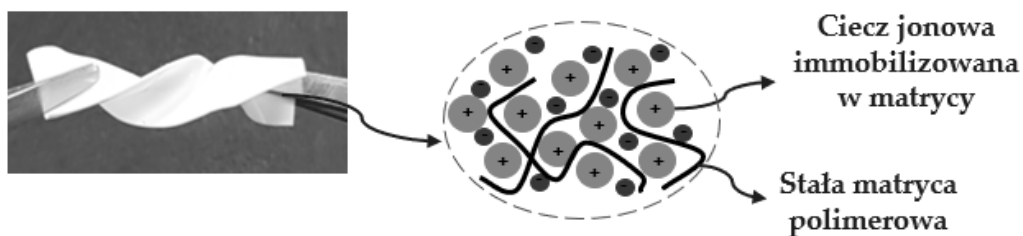
Jonożele polimerowe otrzymywane w wyniku immobilizowania cieczy jonowej w stałej matrycy polimerowej, to hybrydowe materiały, charakteryzujące się właściwościami będącymi wypadkową właściwości składników, z których są zbudowane. Ciecz jonowa nadaje materiałowi przewodnictwo jonowe oraz niską prężność pary, przy jednoczesnej utracie płynności. Natomiast matryca nadaje odpowiednie właściwości mechaniczne. Jonożele można otrzymać metodą *in situ*, która polega na polimeryzacji monomeru rozpuszczonego w cieczy jonowej. Najczęściej jest to polimeryzacja metakrylanów, która obok wielu zalet posiada również wady takie jak: wrażliwość na tlen, skurcz polimeryzacyjny czy tworzenie heterogenicznej sieci polimerowej. Wady te pozwoliło wyeliminować zastosowanie polimeryzacji tiol-en, która przebiega według mechanizmu stopniowej polimeryzacji rodnikowej między wielofunkcyjnym tiolem i wielofunkcyjnym enem. Prowadzi to do utworzenia homogenicznej sieci polimerowej oraz niewielkiego skurczu polimeryzacyjnego przy dużej szybkości reakcji. Dodatkowo dzięki obecności tiolu reakcja ta jest niewrażliwa na inhibicję tlenową. Celem pracy była synteza jonożeli polimerowych o wysokim przewodnictwie jonowym ($> 1 \text{ mS cm}^{-1}$) oraz dobrych właściwościach mechanicznych m.in. odporności materiału na uszkodzenia mechaniczne.

1. Wstęp

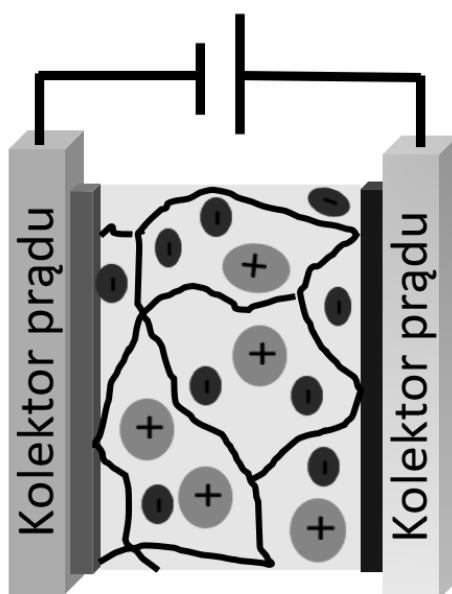
Jonożele polimerowe to nowoczesne materiały hybrydowe powstałe w wyniku połączenia cieczy jonowej (IL) oraz matrycy polimerowej (Néouze i in. 2006) (Rys.1). Pozwala to na zachowanie charakterystycznych właściwości cieczy jonowej m. in. wysokiego przewodnictwa jonowego czy niskiej prężności par przy równoczesnej utracie jej płynności.

Ciecze jonowe charakteryzują się wieloma unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi, które uzależnione są od struktury kationu oraz anionu budujących ciecz jonową (Wasserscheid i Wetton 2008; Earle i Seddon 2000). Dzięki immobilizacji cieczy jonowej w matrycy polimerowej jonożele mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory, czujniki, systemy dostarczania leków, czy żelowe elektrolity polimerowe (GPE) (Stępiak i Andrzejewska 2009; Andrzejewska i in. 2017). GPE charakteryzujące się wysokim przewodnictwem jonowym ($>1 \text{ mS cm}^{-1}$) oraz odpornością mechaniczną mogą zostać zastosowane w kondensatorach elektrochemicznych. Żelowe elektrolity polimerowe pełnią zarówno funkcję elektrolitu, jak i separatora oddzielającego elektrody (Arora i Zhang 2004;

Schneuwly i Gallay 2000; Lewandowska i in. 2021). Budowę kondensatora zawierającego żelowy elektrolit polimerowy przedstawiono na Rys.2.

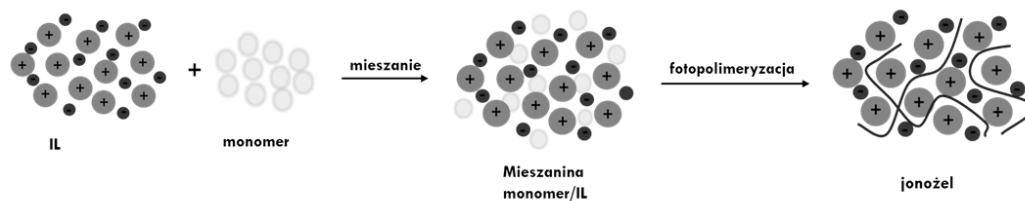


Rys.1. Budowa jonożelu.



Rys.2. Schemat kondensatora z żelowym elektrolitem polimerowym.

Jonożele polimerowe można otrzymać metodami *ex-situ* oraz *in-situ*. Ta ostatnia metoda polega na bezpośredniej polimeryzacji monomeru rozpuszczonego w cieczy jonowej (Rys.3.) (Fouassier 1995; Zgrzeba i in. 2015). W przypadku metod *ex-situ* stosuje się gotowy polimer. Jedną z nich zachodzi z użyciem rozpuszczalnika. Proces ten polega na rozpuszczeniu polimeru oraz cieczy jonowej w lotnym rozpuszczalniku, a następnie odparowaniu rozpuszczalnika. Jonożele otrzymane tą metodą charakteryzują się słabymi właściwościami mechanicznymi, dodatkowo nie można bezpośrednio stosować polimerów usieciowanych, a w celu poprawy ich właściwości konieczne jest przeprowadzenie dodatkowego procesu sieciowania (Bideau i in. 2011; Singh i in. 2014; Andrzejewska i in. 2017). Druga metoda *ex-situ* polega na spęcznianiu usieciowanego polimeru przez cieczą jonową lub tworzenie mikroporowatych membran, a następnie ich impregnacja cieczą jonową. Główną wadą tej metody jest brak kontroli ilości cieczy jonowej zaabsorbowanej w matrycy polimerowej (Kim i Matic 2010; Kubisa 2004).



Rys.3. Schemat polimeryzacji monomerów rozpuszczonych w cieczy jonowej.

Fotopolimeryzacja tiol-en posiada zalety typowej polimeryzacji met(akrylanów) takie jak: duża szybkość reakcji, brak konieczności użycia rozpuszczalnika, otrzymanie optycznie przejrzystych polimerów o dobrych właściwościach mechanicznych (Wutticharoenwong i Soucek 2008; Lee i in. 2006). Jednak polimeryzacja ta posiada szereg dodatkowych zalet w stosunku do polimeryzacji (met)akrylanów. Charakteryzuje się zredukowanym lub całkowitym brakiem inhibicji tlenowej, dodatkowo reakcja może zachodzić bez użycia inicjatora, a powstająca sieć polimerowa jest homogeniczna (Cramer i in. 2003; Northrop i Coffey 2012).

2. Materiały i metody

2.1 Synteza jonożeli

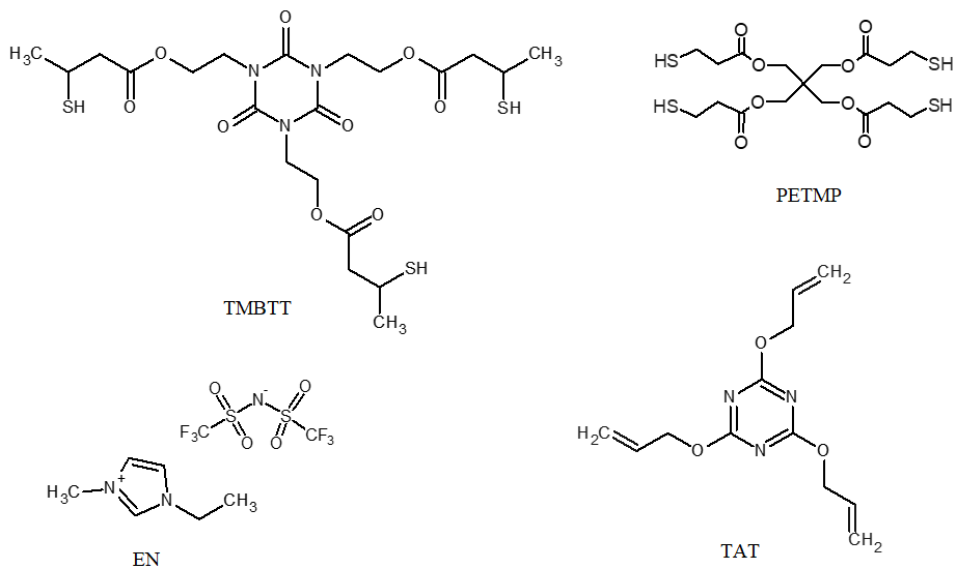
Jonożele otrzymano *in-situ* metodą fotopolimeryzacji monomerów tiol-en rozpuszczonych w cieczy jonowej. Użyto pierwszorzędowego czterofunkcyjnego tiolu: tetrakis(3-merkaptopropionianu) pentaerytrytolu (PETMP) oraz drugorzędowego trójfunkcyjnego tiolu: 1,3,5-tris(3-mekaptobutyloksyetylo)-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trionu (TMBTT). Jako trójfunkcyjny en zastosowano: 2,4,6-trialliloksy-1,3,5-triazynę (TAT). Użyto imidazoliową ciecz jonową: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EN) (Rys.4). Fotoinicjatorem reakcji był 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA).

Monomery zastosowano w ilości 30% mas., a ciecz jonową w ilości 70% mas. W przeliczeniu na masę całej kompozycji. Stosunek molowy reaktywnych grup funkcyjnych SH do C=C wynosił 1:1. Wielofunkcyjne tirole zmieszano w różnym stosunku molowym TMBTT do PETMP przedstawionym w Tab.1. Fotoinicjator zastosowano w stężeniu 0,2% mas. w odniesieniu do masy całego układu.

Tab.1. Ułamek molowy badanych monomerów tiol, en w kompozycjach badanych.

Numer układu	x_{mol} TMBTT	x_{mol} PETMP	x_{mol} TAT
1	1	0	1
2	0,9	0,1	1
3	0,8	0,2	1
4	0,7	0,3	1
5	0,6	0,4	1
6	0,5	0,5	1
7	0,4	0,6	1
8	0,3	0,7	1
9	0,2	0,8	1
10	0,1	0,9	1
11	0	1	1

W pierwszym etapie mieszano składniki kompozycji uzyskując jednorodne mieszaniny, następnie tak przygotowaną kompozycję fotoutwardzalną wylewano do szklanej formy o grubości 300 μm i polimeryzowano przez 10 minut z obu stron w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm i $I_0 = 6 \text{ mW cm}^{-2}$. Z otrzymanych arkuszy jonożeli wycinano próbki o kreślonej średnicy do dalszych badań.



Rys.4. Wzory monomerów oraz cieczy jonowej stosowanych do badań.

2.2 Przewodnictwo jonowe

Przewodność jonową wszystkich otrzymanych jonożeli badano metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstotliwości 1kHz - 1MHz. Badania wykonano w temperaturze pokojowej w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślano zależność przewodności od częstotliwości i odczytano przewodność jonową dla plateau występującego w zakresie częstotliwości od około 100kHz do około 1MHz. Przewodnictwo jonowe otrzymanych jonożeli (σ) obliczono na podstawie równania (1):

$$\sigma = l/A \cdot \sigma_s \quad (1)$$

gdzie:

σ - przewodnictwo jonowe jonożelu, mS cm^{-1} ,

l - grubość badanego jonożelu, cm ,

A - powierzchnia badanego jonożelu, cm^2 ,

σ_s - przewodność objętościowa badanego jonożelu mS .

Dodatkowo obliczono przewodnictwo względne jonożeli (σ_{wzg}) na podstawie zależności (2):

$$\sigma_{wzg} = \sigma/\sigma_e \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

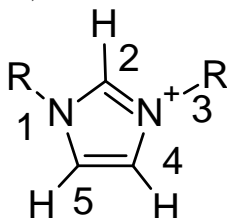
σ_{wzg} - przewodnictwo względne jonożelu, %,

σ - przewodnictwo jonowe jonożelu, $mS\ cm^{-1}$,

σ_e - przewodnictwo jonowe cieczy jonowej, $mS\ cm^{-1}$; wartość przewodnictwa jonowego dla EN wynosi $9,1\ mS\ cm^{-1}$.

2.3 Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe

Badania oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w otrzymanych jonożelach prowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) z zastosowaniem techniki osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Analizowano położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego w otrzymanych jonożelach w stosunku do położenia pasm absorpcji wyjściowej cieczy jonowej C(2)-H oraz C(4,5)-H (Rys. 5).



Rys.5. Numeracja atomów pierścienia imidazoliowego.

2.4 Wytrzymałość mechaniczna

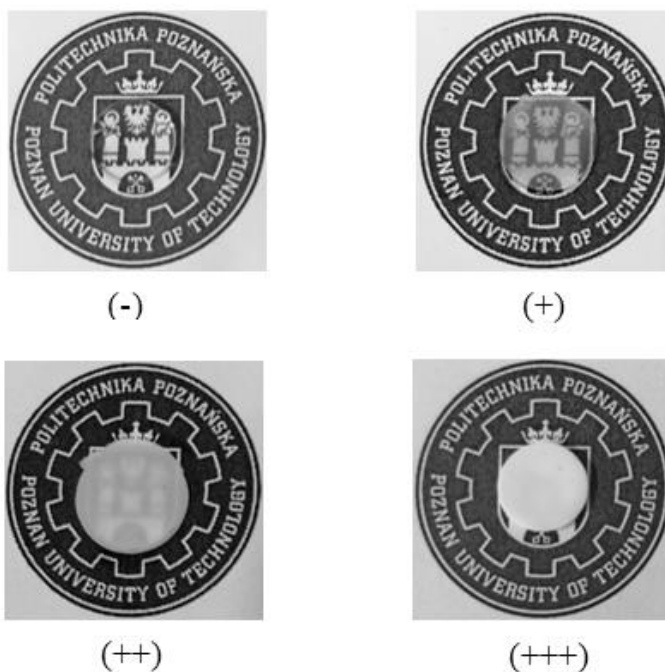
W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych otrzymanych jonożeli przeprowadzono badanie wytrzymałości materiału na przebicie. Pomiary wykonano za pomocą analizatora tekstury Brookfield CT3 Texture Analyzer firmy Amtek Brookfield. Z otrzymanych arkuszy jonożeli wycięto próbki o znanej grubości i poddano badaniu wytrzymałości na przebicie. W trakcie pomiaru rejestrowano obciążenie sondy pomiarowej do momentu przebicia badanej próbki. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość maksymalnego obciążenia potrzebnego do przebicia próbki, F_{max} , N.

3. Wyniki i dyskusja

3.1 Przewodnictwo jonowe oraz stopień separacji faz jonożeli.

W wyniku reakcji fotopolimeryzacji tiol-en w cieczy jonowej otrzymano jonożele o różnym stopniu separacji faz (SF) przedstawionym na Rys.6. Jonożel zbudowany z matrycy na bazie TAT oraz TMBTT charakteryzuje się brakiem separacji faz. Jest to związane z dużą kompatybilnością układu i silnymi oddziaływaniami matrycy polimerowej z cieczą jonową. Dodatek czterofunkcyjnego tiolu PETMP powoduje zmniejszenie kompatybilności pomiędzy składnikami jonożelu, a tym samym zwiększenie separacji faz.

Separacja faz w istotny sposób wpływa na wartości uzyskanego przewodnictwa jonowego jonożeli. Obserwuje się zależność wzrostu wartości przewodnictwa jonowego wraz ze wzrostem stopnia separacji faz. Związane jest to ze zmniejszeniem kompatybilności pomiędzy składnikami jonożelu, tym samym oddziaływań pomiędzy cieczą jonową a matrycą polimerową. Całkowita separacja faz świadczy o braku lub występowaniu słabych oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową a elektrolitem. W (Tab.2.) przedstawiono wartości przewodnictwa jonowego, przewodnictwa względnego oraz stopień separacji faz otrzymanych jonożeli.



Rys.6. Stopień separacji faz syntezowanych jonożeli tiol-en: układ 1, 2, 3 (-); układ 4, 5, 6 (+); układ 7, 8, 9 (++) oraz układ 10, 11 (+++).

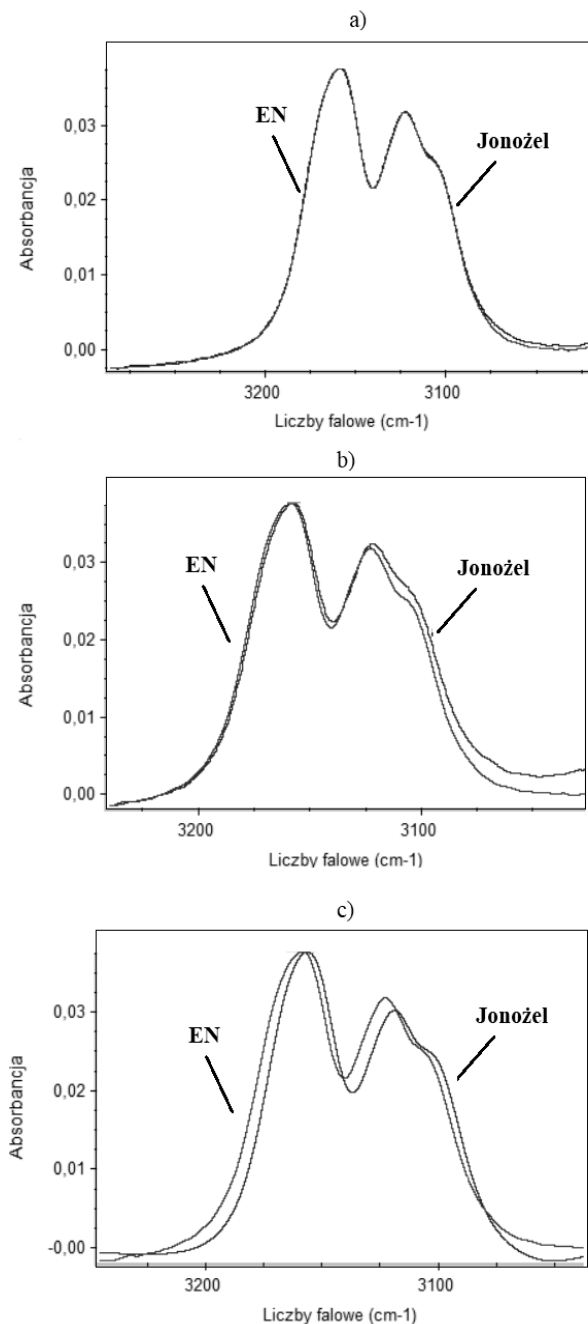
Tab.2. Przewodnictwo jonowe (σ), przewodnictwo względne (σ_{wzg}) oraz stopień separacji faz (SF) jonożeli.

Numer układu	σ , mS cm ⁻¹	σ_{wzg} , %	SF
1	0,9	9,9	-
2	1,0	11,0	-
3	1,2	13,2	-
4	1,4	15,4	+
5	2,0	21,9	+
6	2,8	30,7	+
7	3,3	36,2	++
8	3,9	42,8	++
9	4,1	45,0	++
10	4,3	47,1	+++
11	4,5	49,3	+++

Wraz ze wzrostem zawartości molowej monomeru PETMB zaobserwowano zwiększenie przewodnictwa jonowego z 0,9 mS cm⁻¹ dla jonożelu zawierającego tylko monomer PETMP, do 4,5 mS cm⁻¹ dla układu zawierającego tylko TMBTT. Związane jest to ze spadkiem oddziaływań pomiędzy składnikami jonożelu, a tym samym łatwiejszą dyfuzją jonów cieczy jonowej w matrycy polimeru. Ułatwia to ruchliwość jonów w matrycy, dzięki czemu materiały te wykazują wyższe przewodnictwo w porównaniu z materiałami o dużej kompatybilności matrycy z cieczą jonową.

3.2 Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe

Na widmach jonożeli o różnej separacji faz obserwowano zmiany położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego cieczy jonowej w stosunku do czystej IL (Rys.7).



Rys. 7. Zmiany położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego w otrzymanych jonożelach: a) jonożel z separacją faz (+++), b) jonożel z separacją faz (++), c) jonożel bez separacji faz (-).

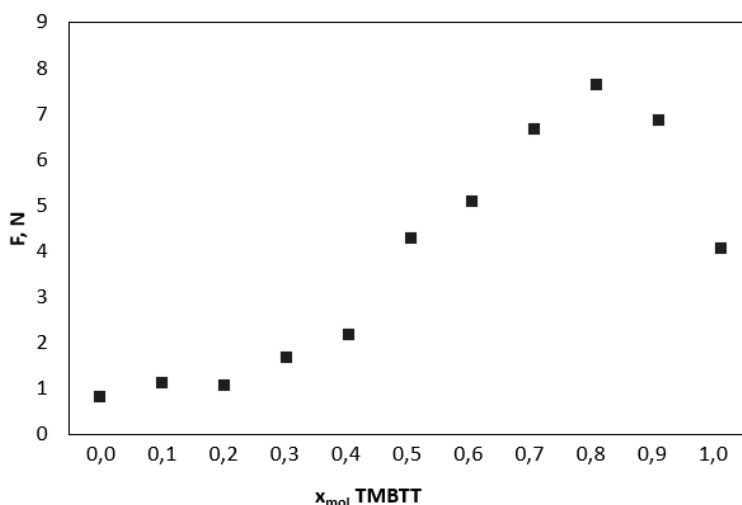
W przypadku jonożeli charakteryzujących się całkowitą separacją faz (+++) nie zaobserwowano zmian położenia pasm absorpcji. Wskazuje to na brak oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową a cieczą jonową. Dla jonożeli bez separacji faz (-) obserwuje się przesunięcie pas absorpcji w kierunku niższych częstotliwości. Wskazuje to na występowanie oddziaływań pomiędzy składnikami jonożelu m.in. oddziaływań wodorowych między atomami wodoru pierścienia imidazoliowego (C(4,5)-H oraz C(2)-H), a grupami karbonyłowymi obecnymi w matrycy polimerowej.

3.3 Wytrzymałość na przebicie

Na Rys.8 przedstawiono wykres zależności wartości maksymalnego obciążenia F, N od zawartości molowej tiolu TMBTT w jonożelach. Wraz ze wzrostem zawartości molowej tiolu drugorzędowego zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości mechanicznej materiałów na przebicie. Wynikać to może ze zmniejszenia separacji faz pomiędzy składnikami jonożelu, co w konsekwencji powoduje zwiększenie oddziaływań pomiędzy nimi, a tym samym przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych. Największą wytrzymałością na przebicie, tj. 7,4 N, charakteryzują się jonożele zawierające TMBTT do PETMP w stosunku molowym 0,8:0,2. Dalsze zwiększanie zawartości molowej tiolu TMBTT kosztem PETMP powoduje spadek wytrzymałości mechanicznej.

4. Wnioski

Dzięki modyfikacji składu matrycy otrzymano jonożele charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz przewodzącymi, co pozwala na ich potencjalne wykorzystanie jako żelowych elektrolitów polimerowych w kondensatorach elektrochemicznych. Budowa matrycy polimerowej w znaczący sposób wpływa na wartości przewodnictwa jonowego oraz wytrzymałość mechaniczną otrzymanych materiałów. Jonożele zawierające w matrycy większą zawartość tiolu PETMP w stosunku do tiolu TMBTT mają wyższe wartości przewodnictwa. Jest to związane z osłabieniem oddziaływań pomiędzy matrycą a cieczą jonową, a tym samym łatwiejszą dyfuzją jonów IL. Brak kompatybilności składników układu przyczynił się do otrzymania jonożeli o gorszych właściwościach mechanicznych w stosunku do jonożeli z niewielką separacją faz.



Rys.8. Wykres zależności wartości maksymalnego obciążenia F, N od zawartości molowej tiolu TMBTT w jonożelach.

5. Literatura

- Andrzejewska E, Marcinkowska A, Zgrzeba A (2017) Ionogels - materials containing immobilized ionic liquids. *Polimery* 62: 344-352.
- Arora P, Zhang Z (2004) Battery Separators. *Chemical Reviews* 104:4419-4462.
- Bideau JL, Viaub L, Vioux A (2011) Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev* 40: 907-925.
- Choundhury NA, Sampath S, Shykla AK (2009) Hydrogel - polymers electrolytes of electrochemical capacitors: an overview. *Energy Environ. Science* 2: 55-67.
- Cramer NB, Reddy SK, O'Brien AK et al (2003) Thiol - Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries. *Macromolecules* 36: 7964-7969.
- Earle MJ, Seddon KR (2000) Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.* 7: 1391-1398.
- Fouassier JP (1995) Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring. Monachium, Hanser Publishers.
- Kim J.K, Matic A (2010) An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources* 195(22): 7639-7643.
- Kubisa P (2004) Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Progress in Polymer Science* 29: 3-12.
- Lewandowska A, Gajewski P, Szcześniak K et al (2021) Modification of Thiol - Ene Ionogels with Octakis (Methacryloxypropyl) Silsesquioxane. *Polymers* 13: 385.
- Lee TY, Smith Z, Reddy SK et al. (2007) Thiol - Allyl Ether - Methacrylate Ternary Systems. Polymerization Mechanism. *Macromolecules* 40: 1466-1472.
- Néouze MA, Bideau J, Gaveau PS, et al. (2006) Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica - Derived Networks. *Chemistry of Materials* 18: 3931-3936.
- Northrop BH, Coffey RN (2012) Thiol - Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality. *Journal American Chemical Society* 134, 33: 13804-13817.
- Schneuwly A, Gallay R (2000) Properties and application of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends, proceeding PCIM Power Quality, Nuremberg/Germany 1-10.
- Singh MP, Singh RK, Chandra S (2014) Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications, *Progress in Materials Science* 64:73-120.
- Stępnik I, Andrzejewska E (2009) Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by in situ photopolymerization. *Electrochem. Acta* 54: 5660-5665.
- Wasserscheid P, Welton T (2008) *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Wutticharoenwong K; Soucek M.D (2008) Influence of the Thiol Structure on the Kinetics of Thiol - ene Photopolymerization with Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *Macromol. Mater. Eng.* 293:45-56.
- Zgrzeba A, Andrzejewska E, Marcinkowska, A (2015) Ionic Liquid - Containing Ionogels by Thiol - Ene Photopolymerization. Kinetics and Solvent Effect. *RSC Adv.* 5: 100354-100361.
- Praca realizowana w ramach projektu nr 2017/27/B/ST8/00762 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

5. Toksyczne pigmenty ołowiane – historia i współczesność

Toxicity of the lead pigments - history and present day

Julia Michalak

Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach
Opiekun naukowy: dr hab. n. farm. Ewa Adamek

Julia Michalak: s79770@365.sum.edu.pl

Słowa kluczowe: ołowica, farby malarskie, biel ołowiowa, trucizna, malarze

Streszczenie

Nieodłącznym elementem życia ludzkiego jest sztuka. Jej podwaliny stanowi chemia wraz ze swoją szeroką paletą barw, ale także i toksycznością. Jednym z najbardziej niebezpiecznych narzędzi sztuki są pigmenty malarskie, które pozyskuje się z rozmaitych związków chemicznych. Szczególną popularnością na przełomie dziejów cieszyły się różnokolorowe związki ołowiu. Niniejsza praca przeglądowa przedstawia zarys historii ołowiu i jego pigmentów, spis pozyskiwanych z niego farb malarskich, mechanizmy toksyczności pierwiastka oraz sylwetki wielkich, historycznych artystów cierpiących na ołowicę. Publikacja została przygotowana na podstawie przeglądu dostępnej literatury.

1. Wstęp

Człowiek od początku swojego istnienia szukał możliwości komunikacji i wyrażenia siebie. To właśnie obraz i malarstwo dały mu tę możliwość, a niezbędnymi w tym okazały się barwniki. Pierwsze pigmenty były pochodzenia naturalnego, stanowiły je substancje z najbliższego otoczenia człowieka, podlegające co najwyżej prostej obróbce fizycznej. Dla ludności pierwotnej były przeważnie bezpieczne. Jednak wraz z nadejściem starożytności, człowiek sięgnął po coraz bardziej zaawansowane metody obróbki surowca w celu odkrycia jego nowych właściwości. Spowodowało to znaczący postęp cywilizacyjny, a tym samym doprowadziło do powstania bardziej złożonych pigmentów. Rozwój nauk przyrodniczych i równoczesny rozkwit sztuki malarskiej zaowocowały w kolejnych epokach nowymi, pięknymi kolorami pigmentów. Bez nich znany nam dziś dorobek artystyczny minionych wieków nie byłby tak okazały, niejednorodny i barwny. Niestety, niektóre z nich wykazywały działanie toksyczne.

2. Pigmenty ołowiane w historii

Ołów to pierwiastek zaliczany do metali ciężkich, który nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Najczęściej tworzy minerały, m.in. galenę (PbS). W kulturze i sztuce nigdy nie cieszył się dużym uznaniem, zbyt znacznie różnił się od złota, srebra, żelaza. Ołów był praktycznie wyłącznie metalem czysto użytkowym ze względu na swą miękkość i kowalność. Najstarsze odnalezione przedmioty, które wykonano z ołowiu datowane są na 7500 lat p.n.e.

Pigmentami zawierającymi ołów są zarówno związki występujące naturalnie w przyrodzie jak i otrzymywane w procesach chemicznych. Najpopularniejsze pigmenty ołowiane zestawiono w Tab. 1.

Tab.1. Charakterystyka popularnych pigmentów ołowiowych stosowanych w malarstwie.

NAZWA ZWYCZAJOWA PIGMENTU	WZÓR CHEMICZNY	KOLOR
Biel ołowiowa	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ lub $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Biały
Zieleń chromowa	Mieszanina $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i PbCrO_4	Intensywna zieleń
Masykot / glejta	PbO / PbO z dodatkiem Pb_3O_4	Żółty / krystaliczna czerwień
Żółcień ołowiowo - cynowa	Pb_2SnO_4	Żółty
Żółcień neapolitańska	$\text{Pb}_3[\text{SbO}_4]_2$	Żółty
Żółcień chromowa	PbCrO_4	Żółty
Minia	Pb_3O_4 ($\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$)	Ceglasty

Pigmenty ołowiowe wzięły swój początek w starożytności. Powstały jako produkt uboczny podczas wytwarzania przedmiotów codziennego użytku i szybko znalazły swoje nowe zastosowanie. Egipcjanie wyrabiali z ołowiu bloki konstrukcyjne, a czarny siarczek ołowiu(II) (PbS) stosowali w kosmetyce do czernienia brwi i rzęs. Jednak pozyskiwanie ołowiu z rud rozpoczęli dopiero Grecy. Poświadcza to znaleziona w okolicach Aten pudernica zawierająca biel ołowiową ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), którą ówczesnie używano do bielienia twarzy. Obecność pigmentów ołowiowych stwierdzono przy analizie portretów z Fajum, najstarszych dzieł malarskich datowanych na I-III wiek n.e.

Już w starożytności pojawiły się też pierwsze przypuszczenia co do toksyczności związków ołowiu. W IV wieku p.n.e., Hipokrates dopatrywał się związku pomiędzy objawami somatycznymi pacjentów a używaniem przez nich ołowiu i związków ołowiu. Obserwowaną u chorych przypadłość określił mianem *kolki ołowiczej*. W późniejszych wiekach nazywana była *saturnizmem* lub *ołowicą*. W II w. p.n.e. grecki poeta, lekarz i gramatyk Nikander z Kolofonu w swoim dziele „Alexipharmaca” szczegółowo opisał objawy zatrucia ołowiem, m.in. kolki, zaparcia, paraliż i niezwykle bladą skórę, po spożyciu bieli ołowianej i glejty ołowianej (odmiana PbO). O toksyczności ołowiu wspominali również Witruwiusz oraz Pliniusz Starszy (I wiek n.e.). Pomimo tego, że już wówczas opisywano toksyczność związków ołowiu, to problem został zapomniany na niemal dwa tysiąclecia (Paprocki 2012; Rudniewski 1994).

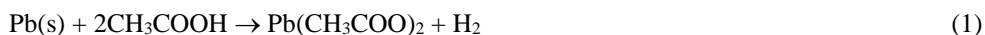
2.1 Biel ołowiowa

To pierwszy znany nam biały pigment, który był pozyskiwany w wyniku działania kwasu octowego w obecności dwutlenku węgla na metaliczny ołów. Pierwsze wzmianki o nim, pochodzą z IV wieku p.n.e. z Grecji, z traktatu Teofrasta z Eressos „O kamieniach”. Zamieścił w nim przepis na biel ołowiową, noszącą nazwę *psimition*:

„Do glinianych naczyń zawierających ocet wkłada się kawałki ołowiu wielkości ceglówki. Kiedy ołów napęcznieje, a pęcznieje zwykle w ciągu dziesięciu dni, wtedy otwiera się naczynia, przy czym zeszkrobuje się z ołowiu coś co wygląda jak pleśń, czynność tę powtarza się do momentu, aż cały ołów zostanie zużyty. To zaś co zostało zeszkrobane, tłucze się w moździerz, i za każdym razem precedza, a to co osadza się na końcu, to jest biel

ołowiana”.

Czynności opisane przez autora można opisać równaniami reakcji:



Wymieniony w równaniu (1) octan ołowiu czyli $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, był powszechnie wykorzystywany przez Rzymian przy wyrobie win (jako słodzik) a także do produkcji farb malarskich. W I wieku n.e., biel ołowiowa pojawiała się w dziełach Pliniusza Starszego i Witruwiusza pod nazwą *cerusa*. Służyła jako składnik zapraw do bielienia domów, kosmetyk a także pigment malarski. W XVIII wieku w Niemczech, biel ołowiową pozyskiwano przy użyciu płytek ołowianych umieszczonych pomiędzy warstwami chrustu skrapianego kwasem octowym. Obecnie wytrąca ją się z wodnych roztworów soli ołowiu (II).

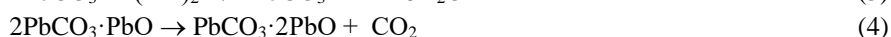
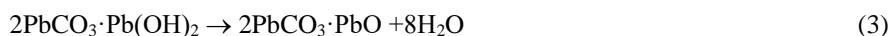
W malarstwie sztalugowym aż do XX wieku stanowiła najczęściej używany biały pigment. Używał jej m.in. Leonardo da Vinci przy malowaniu „Ostatniej Wieczery”. Stosowała ją również Frida Kahlo, pomimo świadomości silnego działania toksycznego tego pigmentu. Biel ołowiowa charakteryzowała się dobrą siłą krycia i niewielką olejochłonnością. Idealnie sprawdzała się w laserunkach oraz w malowaniu warstwowym. Umożliwiała malarzowi nieprzerwaną pracę nad dziełem dzięki temu, że bardzo szybko wysychała. Odnaczała się działaniem sykatywowym, zasychała równomiernie i zachowywała strukturę pędzla. Ze względu na częściową rozpuszczalność bieli ołowiowej w roztworach zasadowych nie używano jej w technikach wapiennych. Biel ołowiowa należy do niezwykle trwałych, niepękających, dobrze znoszącym próbę czasu pigmentów. Jest nadal używana przez pasjonatów oraz przy pracach konserwatorskich. Obecnie wiemy, że wskutek jej mieszania z pigmentami na bazie siarki, może dochodzić do szarzenia koloru na skutek tworzenia się czarnego PbS . (Rudniewski 1994)

2.2 Zieleń chromowa

Zieleń chromowa to pigment syntetyczny, mieszanina tzw. błękitu pruskiego ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) i żółcieni chromowej (PbCrO_4). Otrzymywano ją w wyniku zmieszania obu związków do uzyskania jednolitej konsystencji i barwy. Zieleń chromowa charakteryzuje się dużą siłą krycia jednak ciemnieje pod wpływem światła. Odcień zieleni zależy od proporcji użytych związków: jasna zieleń zawiera 92% żółcieni i 8% błękitu, natomiast ciemna zieleń: 25% błękitu i 75% żółcieni. Użytkownie tego pigmentu rozpoczęto dopiero na początku XIX wieku. Jest produkowany do chwili obecnej choć jego stosowanie ogranicza się ze względu na silną toksyczność. Pod nazwą „zieleń chromowa” często są sprzedawane pigmenty syntezowane na bazie innych związków chromu. Niekiedy jest łączona z wypełniaczami, np. białą barytową (BaSO_4) lub kaolinem. (Rudniewski 1994)

2.3 Masykot, glejta

Tlenek ołowiu(II) występuje w dwóch odmianach krystalograficznych. Jedną z nich jest masykot czyli rombowa odmiana PbO ($\beta\text{-PbO}$). Ten żółty pigment znany jest od starożytności, wspominał o nim w swoich dziełach Witruwiusz. Pigment pozyskiwano poprzez ogrzewanie bieli ołowiowej w temperaturze $>300^\circ\text{C}$:





Obecnie nie jest stosowany ze względu na toksyczność i stosunkowo niską trwałość, skutkującą utlenianiem się do brunatnego PbO_2 .

Drugą odmianą jest glejta ołowiana. Jest to odmiana teragonalna ($\alpha\text{-PbO}$) o barwie czerwonej. Nie otrzymuje się jej w wyniku przejścia z odmiany rombowej $\beta\text{-PbO}$ ponieważ szybkość takiej przemiany jest niska. Glejtę otrzymywano poprzez utlenienie stopionego ołowiu gorącym powietrzem w obecności niewielkiej ilości minii. Ten czerwony pigment był stosowany jeszcze w ubiegłym wieku do wyrobu kafli ceramicznych. W malarstwie nie był powszechnie wykorzystywany (Bielański 2012; Rudniewski 1994).

2.4 Żółcień ołowiowo – cynowa

Pigment o barwie żółtej otrzymywano w wyniku ogrzewania mieszaniny PbO , Pb_3O_4 lub PbO_2 wraz z SnO_2 w stosunku 3:1, w temperaturze ok. 700°C . Pomimo, że pierwsza wzmianka o jego pozyskiwaniu znajduje się w Rękopisie Bolońskim z pierwszej połowy XV wieku to jego obecność stwierdzono w obrazach Giotta z XIII wieku. Omawiany pigment był popularny wśród wielu malarzy do wieku XIX; używali go m.in. Rafael, Tycjan, Leonardo da Vinci, Rembrandt i Magnasco. Do jego zalet zaliczano to, że bardzo dobrze współgrał ze spoiwami olejnymi, przyspieszał ich wysychanie, był trwały i kryjący. Została wyparta z rynku przez żółcień neapolitańską. Obecnie pigment ten nie jest już produkowany ani stosowany (Rudniewski 1994).

2.5 Żółcień neapolitańska

Najwcześniejsze dowody świadczące o stosowaniu tego pigmentu pochodzą sprzed 4,5 tysiąca lat z terenów ówczesnej Babilonii i Asyrii. Wśród wykopalisk znaleziono ceramikę barwioną tym związkem.

Dokładna historia początków wykorzystywania żółcieni neapolitańskiej w malarstwie europejskim nie jest znana. Nazwę pigmentowi nadał jezuita Andrea Pozzo w 1702 roku. Najstarszy znany przepis otrzymywania pochodzi z połowy XVIII wieku i polega na prażeniu ołowiu i antymonu z saletrą i solą kuchenną. Jeśli temp prażenia była niska, otrzymywano pigment o barwie prawie pomarańczowej, jeśli wysoka (około 850°C) - prawie cytrynowy.

Pigment ten miał doskonałe właściwości kryjące, był odporny na działanie światła i dobrze współpracował z wszystkimi rodzajami spoiw. Cieszył się dużą popularnością wśród artystów tworzących w XVII-XIX wieku. Używał jej, m.in. Rembrandt i Jan Matejko. Obecnie pigment nie jest stosowany (Rudniewski 1994).

2.6 Żółcień chromowa

Na początku XIX wieku francuski chemik, odkrywca chromu i berylu, Nicolas Louis Vauquelin opisał pozyskiwanie tego pigmentu. Metoda polegała na działaniu K_2CrO_4 na wodne roztwory soli ołowiu (II), tzn. octany lub azotany. Aby otrzymać bardziej pomarańczowy pigment (czerwień chromową), podczas procesu dodawano sodę kaustyczną lub wapno, a całość lekko podgrzewano. Z kolei, gdy potrzebny był cytrynowo-kanarkowy pigment dodawano białego PbSO_4 lub BaSO_4 . Prostota metody otrzymywania sprawiła, że PbCrO_4 stał się alternatywą wobec nietrwałych żółtych pigmentów, m.in. żółcieni Turnera i aury pigmentu. Zastąpiła też drogą żółcień neapolitańską. Pissarro, Manet, Seurat czy Cézanne nigdy nie wycofali żółcieni chromowej ze swoich palet.

Pigment jest średnio odporny na światło ponieważ pod jego intensywnym działaniem zmienia barwę na zieloną. Do jego zalet zaliczano dobre właściwości kryjące i szybkie zasychanie (Rudniewski 1994).

2.7 Minia

Minia (Pb_3O_4) jest zaliczana do grupy mieszanych tlenków, ponieważ w jej składzie występuje ołów na II i IV stopniu utlenienia ($PbO_2 \cdot 2PbO$). Pierwsze eksploatowane złoża znajdowały się w Hiszpanii, nad rzeką Miño stąd też pochodzi nazwa *minium*. Jest to pomarańczowo-czerwony proszek o dużej gęstości. Znany był w starożytnym Rzymie i Grecji pod nazwą czerwonego ołowiu. Jego tradycyjną metodę otrzymywania opisał w I wieku n.e. Witruwiusz w dziele „De Architectura”. Polegała ona na wstępnym ogrzewaniu bieli ołowiowej (równania 1-5) a następnie na utlenianiu glejty ołowiowej lub bezpośrednio na prażeniu glejty w temp. 450°C:



Minia była początkowo używana przy iluminacji rękopisów, czyli kreśleniu miniaturowych inicjałów i linii. W kolejnych wiekach stosowano ją w technikach temperowych, do malowania miniatur na drewnie. W Polsce można potkać malunki naścienne wykonane z użyciem minii m.in. w kościele św. Jana w Kuźnicy pod Siewierzem. Omawiany pigment charakteryzował się dobrym kryciem, przyspieszał również wysychanie oleju. Jej główną wadą była zmiana barwy (ciemnienie) pod wpływem związków siarki. Obecnie, minię stosuje się w arbach podkładowych jako pigment antykorozyjny. Zabezpiecza żelazo przed korozją wskutek jego powierzchniowego utleniania, z utworzeniem ochronnej warstwy tlenków żelaza. (Rudniewski 1994)

3. Pigmenty ołowiowe współcześnie

Pigmenty nieorganiczne (z wyjątkiem ditlenku tytanu) stanowią około 10% światowej sprzedaży pigmentów. Najważniejszym rynkiem zbytu jest branża farb i lakierów, której odpowiada około 45% całego zapotrzebowania na pigmenty.

W 1892 roku, na III Międzykolonialnym Kongresie Medycznym w Sydney (Australia), John Lockhart Gibson, australijski okulista i pediatra ogłosił, że niedokrwistość dzieci zamieszkujących okolice tego miasta była najprawdopodobniej spowodowana zatruciem związkami ołowiu. Jako przyczynę wskazał farbę zawierającą $PbCO_3$, którą malowano miejscowe domy. W rezultacie przeprowadzonych licznych badań epidemiologicznych potwierdzających obserwacje Gibsona zaczęto stopniowo ograniczać powszechne użycie pigmentów ołowiowych w farbach. Pierwszymi krajami zakazującymi stosowania farb do malowania wewnątrz na bazie ołowiu były Austria, Belgia i Francja (1909r). W Polsce, stosowanie farb do wewnątrz na bazie ołowiu jest zabronione od 1927r.. (Markowitz i Rosner 2000). Z kolei, w Stanach Zjednoczonych ograniczenie zawartości ołowiu w farbach (do 600 ppm) wprowadzono dopiero w 1955 r. a w 2009 r. granica ta zmniejszyła się do 90 ppm. Było to pokłosiem informacji, że azjatyckie zabawki importowane do tego kraju oraz do Europy były pokryte farbą o dużej zawartości ołowiu. W 2010 roku, Światowa Organizacja Zdrowia i Program Narodów Zjednoczonych ds. Ochrony środowiska ustanowili światowy Sojusz na Rzecz Eliminacji Ołowiu z Farb.

Niestety, w ponad 30 krajach na świecie nadal dopuszczone są do sprzedaży farby zawierające związki ołowiu. Do największych producentów zalicza się Chiny, Indie, Rosję, Brazylię i Filipiny (Kessler 2004). Związki ołowiu są najczęściej dodawane do farb

emaliowanych jako pigmenty lub w celu poprawy trwałości i nieprzezroczystości. Pigmenty ołowiowe są nie tyle tańsze ale przede wszystkim powszechnie dostępne i łatwe w produkcji. W 2002r, w Republice Południowej Afryki przeprowadzono badania wśród 383 pierwszoklasistów zamieszkałych w zubożonych dzielnicach Johannesburga, pod kątem narażenia na ołów. Według obowiązujących obecnie standardów, poziom ołowiu we krwi dzieci był wysoki i wynosił 1,0-18,1 (średnio 9 µg/dL). U jednej z badanych uczennic, stężenie ołowiu było równe 44 µg/dL a po 3 tygodniach sięgnęło 52 µg/dL. Czynnikiem ryzyka, który spowodował podwyższony poziom ołowiu we krwi było malowanie posesji farbą, która z czasem ulegała łuszczeniu. Dalsze badania stężeń ołowiu w próbkach farb w losowo wybranych domach wykazały, że malowano nimi zarówno stare jak i nowo wybudowane domy (Mathee et al. 2007).

3.1 Toksyczne działanie związków ołowiu

Rozpuszczalne związki ołowiu najsilniej przenikają do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy i pokarmowy, natomiast najslabiej przez skórę. Jony ołowiu przenikają barierę krew-mózg, krew-łożysko. Wydalanie przyjętego ołowiu z organizmu zachodzi tylko w niewielkim stopniu, głównie z moczem (2/3) i mniejszym stopniu z kałem (1/3). Ołów, podobnie jak inne metale ciężkie, kumuluje się w kościach i tkankach. Parametrem określającym stopień zatrucia ołowiem jest jego stężenie we krwi pacjenta. Od 1991 roku górna granica wynosi 10µg/dL, Centers for Disease Control and Prevention (CDC) oraz Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) obniżyły dopuszczalne, akceptowalne stężenie ołowiu we krwi z 25 µg/dL do wartości 10 µg/dL po otrzymaniu dowodów na toksyczność ołowiu. W Tabeli 2 zamieszczono objawy zatrucia ołowiem w zależności stężenia Pb²⁺ we krwi. W przypadku najniższych stężeń, objawy są nieswoiste. (Rossi 2008)

Ołów jest neurotoksyną. Przyczynia się do zaburzenia przewodnictwa nerwowego, może spowodować uszkodzenie istoty białej i zmniejszenie objętości mózgu. Obecność ołowiu w organizmie prowadzi do wystąpienia neuropatii. Wyróżnia się trzy poziomy tego typu zaburzeń. Pierwszy dotyczy zaburzeń psychicznych; u pacjentów występują lęki, halucynacje, pobudzenie i zespoły psychiatryczne. Drugi poziom zaburzeń wywołanych toksycznym działaniem ołowiu obejmuje, m.in. bóle brzucha wywołane kolką, zaparcia, wymioty i tachykardię. Trzeci poziom to zaburzenia ruchowe: niedowłady i porażenia. Neurotoksyczne działanie ołowiu obejmuje również pogorszenie stanu zdrowia psychicznego chorych, mniejszą odporność psychiczną i chwiejność emocjonalną, niekiedy sprzyja też rozwojowi zaburzeń osobowości oraz zaburzeń lękowych. Toksyczne działanie na organizm człowieka jest wielopłaszczyznowe. Hamuje syntezę hemu, prowadząc tym samym do anemii. Zaburza gospodarkę jonową i polaryzację błony erytrocytów poprzez hamowanie pompy sodowo-potasowej. Ponadto, w erytrocytach występuje mniejsza ilość ATP i ADP wskutek inhibicji fosforybozylotransferazy adeniny przez jony ołowiu.

Szkodliwy wpływ tego pierwiastka na układ sercowo-naczyniowy wynika bezpośrednio z toksycznego oddziaływania na inne układy. Zwiększa poziom stresu oksydacyjnego w organizmie. Efektem jest obserwowany u pacjentów wzrost ciśnienia krwi czy też odkładanie się blaszki miażdżycowej. Jony ołowiu działają hepatotoksycznie; wywołują hipercholesterolemię wątrobową indukując wzrost aktywności enzymów odpowiedzialnych za katalizę syntezy cholesterolu. Prowadzi też do zaburzenia przemiany ksenobiotyków poprzez inhibicję enzymów I fazy i aktywację enzymów II fazy. Nefrotoksyczne działanie ołowiu przejawia się zaburzeniami funkcjonowania nerek choć może również doprowadzić do zmian w ich strukturze. W wyniku przewlekłego zatrucia ołowiem dochodzi do rozwinięcia zespołu Fanconiego. Spada wówczas szybkość przesączu

kłębuszkowego co skutkuje zaburzeniami metabolicznymi. Związki ołowiu negatywnie oddziałują na gospodarkę hormonalną, a w szczególności na gospodarkę hormonów płciowych. Wskutek zaburzenia osi wydzielania hormonów podwzgórze – przysadka – gonady, u mężczyzn obserwuje się obniżony poziom testosteronu natomiast u kobiet estradiolu przy równoczesnym wzroście poziomu globuliny wiążącej hormony płciowe.

Tab.2. Stopnie zatrucia ołowiem i towarzyszące im objawy u dzieci i dorosłych (Giel-Pietraszuk i in. 2012).

POZIOM ZATRUCIA	Pb ²⁺ [µg/dL]	OBJAWY	
		DZIECI	DOROŚLI
asymptomatyczne	<10	obniżenie IQ, zdolności uczenia się i zapamiętywania, zaburzenia wzrostu, rozwoju, koordynacji ruchowej, słuchu, mowy i umiejętności werbalnych, objawy nadaktywności lub ADHD	
łagodne	10-40	wzrost stężenia erytrocytarnej protoporfiryny, spowolnienie przewodnictwa nerwowego i metabolizmu witaminy D, upośledzenie syntezy hemoglobiny, sporadyczny dyskomfort jelitowy, bóle mięśni, parestezja (czucie opaczne), drażliwość, zmęczenie, osowiałość	wzrost stężenia protoporfiryny erytrocytarnej, podwyższone ciśnienie krwi, spowolnienie przewodnictwa nerwowego
umiarkowane	40-70	trudności z koncentracją, drżenie, zmęczenie, słabość mięśniowa, bóle głowy, stawów i brzucha, wymioty, zaparcia, utrata masy ciała	sennaść, zmęczenie, wahania nastroju, ograniczenie zdolności umysłowych, zaburzenia płodności, chroniczne nadciśnienie, upośledzenie syntezy hemoglobiny
poważne	70-100	kolka (silne skurcze mięśniówki jelit), rąbek ołowiczy (ciemne zabarwienie zębów lub/i dziąseł), anemia, nefropatia, encefalopatia, paraliż	metaliczny posmak w ustach, zaparcia, bóle głowy, brzucha, mięśni i stawów, bezsenność, utraty pamięci, obniżony popęd płciowy, nefropatia
ostre	>100	drgawki śmierć (zwykle poniżej 150µg/dL)	encefalopatia, anemia śmierć (>150µg/dl)

Tym samym obecność związków ołowiu w organizmie człowieka może skutkować nieprawidłowościami w rozwoju organizmu, opóźnieniem wzrostu, zaburzeniami natury psychiczno-emocjonalnej oraz zwiększonym ryzykiem niepłodności u obu płci. Widoczne są także zaburzenia na osi podwzgórze – przysadka – nadnercza. Potwierdzono również, że jony ołowiu przenikają przez łożysko i gromadzą się w organizmie płodu. Do chwili obecnej

nie potwierdzono jednoznacznie indukowania procesów nowotworzenia przez związki ołowiu ponieważ wyniki badań naukowych są rozbieżne. U gryzoni, którym podawano rozpuszczalne związki ołowiu zwiększyła się ilość guzów nerek. Z kolei, analogiczne badanie przeprowadzone na liniach komórkowych innych ssaków oraz na mikroorganizmach nie potwierdziło wystąpienia takiej zależności. Potwierdzono natomiast, że związki ołowiu hamują procesy naprawy DNA. Ponadto mogą wywołać niekorzystne zmiany w metylacji elementów DNA, co sprzyja procesom nowotworzenia. (Ociepa-Kubicka i Ociepa 2012; Szkup-Jabłońska 2011; Tkachenko i in. 2014; Zawadzki i in. 2006)

4. Pigmenty ołowiowe w malarstwie

Przez setki lat pigmenty ołowiowe cieszyły się ogromną popularnością i uznaniem wśród malarzy. Przyczyną tego była ich intensywność, trwałość barwa oraz mnogość kolorów. Pigmenty na bazie ołowiu były używane do tworzenia różnych rodzajów farb. Farby olejne otrzymywano poprzez ucieranie pigmentu z wybranym olejem np. olejem lnianym na szklanym lub granitowym podłożu. Tak przygotowaną farbę pozostawiano na około dobę po czym przystępowało do ewentualnego dosypania pigmentu lub dodania oleju i dalszego ucierania. Tempery powstawały na drodze połączenia pigmentu z organicznym spoiwem. Najpowszechniejsze było używanie spoiwa przygotowanego z żółtka jaja kurzego rozcieńczonego wodą. Z kolei akwarele, które zyskały popularność dopiero pod koniec XV wieku, przygotowywali poprzez ucieranie pigmentów razem z gumą arabską i miodem. Guma arabska pełniła rolę dobrze rozpuszczalnego w wodzie spoiwa natomiast miód miał za zadanie zmiękczyć otrzymaną masę.

Proces przygotowania każdej farby był żmudny i długotrwały. Artysta miał bezpośredni kontakt ze pigmentem ołowiowym podczas przygotowywania farb i tym samym sproszkowany pigment mógł wnikać do jego dróg oddechowych. Dodatkowo miał kontakt z farbą ołowiową w trakcie samej pracy malarskiej. Codzienny, często kilkunastokilkudziesięcioletni bezpośredni kontakt malarzy z farbami zawierającymi toksyczne pigmenty ołowiowe mógł negatywnie oddziaływać na stan ich zdrowia. Przypuszcza się przy tym, że się, że wpływały nie tylko na ich fizyczność ale również na stan psychiki. W dostępnych dokumentach z epoki można znaleźć informacje wskazujące na objawy zatrucia ołowiem. Z uwagi na fakt że są to często objawy nieswoiste, przypominające opis innej jednostki chorobowej, nie ma jednoznacznej odpowiedzi czy były one wynikiem zatrucia pigmentami ołowiowymi. Z chwilą gdy potwierdzono toksyczne działanie związków ołowiu rozpoczęto poszukiwać ich możliwego wpływu na zachowanie m.in. malarzy, wykorzystujących je w swej pracy. W przypadku niektórych twórców dowodem na zatrucie ołowiem mogą być badania ich szczątków. W przypadku innych, pozostaje jedynie analiza jakościowa dzieł sztuki i przekazy historyczne. Wśród znanych malarzy, podejrzewanych o zatrucie pigmentami ołowiowymi Caravaggio, Francisco de Goya, Vincent Van Gogh a także żyjąca w XX wieku - Frida Kahlo.

4.1 Caravaggio

Michelangelo Merisi da Caravaggio był włoskim XVI wiecznym malarzem, wybitnym przedstawicielem wczesnego baroku, autorem takich dzieł jak *Grający w karty* (1594), *Złożenie do grobu* (1603), *Chłopiec ugryziony przez jaszczurkę* (1593). W swoich pracach poruszał tematykę biblijną, mitologiczną choć malował także martwą naturę. Prowadził burzliwy i awanturniczy tryb życia, pozostawał w ciągłym konflikcie z prawem (dopuszczał się zabójstw). Zmarł nagle. Przypuszcza się, że przyczyną była rozwinięta kiła lub zatrucie ołowiem. W szczątkach Caravaggia naukowcy wykryli wysoką zawartość

ołowiu, a w jego dziełach obecność ołowiowych pigmentów. Wiadomo także, że spożywał duże ilości wina dosładzane w tamtych czasach octanem ołowiu. (Montes-Santiago 2013)

4.2 Francisco de Goya

To wybitny hiszpański malarz i rysownik, tworzący na przełomie XVIII i XIX wieku. Nadworny malarz i portrecista władców Hiszpanii, autor m.in. *Rodziny Karola IV* (1801), *Saturna pożerającego własne dzieci* (1823) oraz *Kuźni* (1820). W wieku około 50 lat, Goya zaczął podupadać na zdrowiu, dokuczał mu przewlekły ból brzucha, zaburzenia równowagi połączone z halucynacjami, stopniowa utrata wzroku i słuchu. Te choroby, w różnych stopniach nasilenia, towarzyszyła mu do końca życia. Równocześnie jego dzieła stawały się coraz bardziej mroczne i niepokojące. Widać to w serii 14 *Czarnych malowideł*, fresków powstałych na ścianach jego domu na obrzeżach Madrytu. Istnieje wiele przypuszczeń dotyczących ponad trzydziestoletniej choroby Goi, jednym z nich jest permanentne zatrucie ołowiem zawartym w używanych pigmentach. (Montes-Santiago 2013; Lebowa 2020)

4.3 Vincent Van Gogh

Holenderski malarz postimpresjonistyczny II połowy XIX wieku. Niedoceniony za życia, zyskał dużą sławę po śmierci. Autor ponad dwóch tysięcy dzieł, w tym *Gwiaździstej Nocy* (1889), *Starego człowieka w smutku* (1890) oraz serii *Słoneczników* (1888). Swe najsłynniejsze prace wykonał w niespełna 10 lat. Stosował w nich dużych ilości żółcieni chromowej (charakterystyczna barwa słoneczników). Van Gogh cierpiał na depresję, doznawał napadów lękowych, halucynacji, odczuwał szereg dolegliwości fizycznych. Do dziś, naukowcy i lekarze spierają się na temat dolegającej mu choroby. Najprawdopodobniej cierpiał na ostrą porfirię lub przewlekłe zatrucie ołowiem, które swoimi objawami bardzo przypomina porfirię. (Lebowa 2020; Montes-Santiago 2013)

4.4 Frida Kahlo

Meksykańska malarka specjalizująca się w portretach o ostrych, żywych barwach, tworzyła w pierwszej połowie XX wieku. Autorka wielu pięknych i wymownych dzieł między innymi *Zranionego jelenia* (1946), *Strzaskanej kolumny* (1944), *Szpitala Henry'ego Forda* (1934), a także autoportretu z mężem *Frieda i Diego Rivera* (1931). Od wieku dziecięcego cierpiała na chorobę Heinego-Medina, który na rok przykuł ją do łóżka i dał początek jej twórczości malarskiej. Wskutek groźnego wypadku doznała ciężkich obrażeń, które unieruchomiły ją w łóżku. Cierpiała również na przewlekłą depresję a do pogorszenia jej stanu psychicznego przyczyniło się najprawdopodobniej przewlekłe zatrucie ołowiem. Analiza w przydomowej pracowni artystki oraz jej dzieł wykazała, że używała silnie toksycznej bieli ołowiowej. Zmarła w wieku zaledwie 47 lat. (Montes-Santiago 2013; Mujica 2002)

5. Wnioski

Pigmenty nieorganiczne stanowią grupę związków częściej stosowanych w malarstwie niż związki organiczne. Od setek lat artyści posługiwali się farbami sporządzonymi na bazie pigmentów ołowiowych, uzyskując niezwykle odcienie żółci (cykl Słoneczników Van Gogha), zieleni i czerwieni. Pomimo, że ten rodzaj pigmentów jest mniej odporny na światło słoneczne, zmiany temperatury lub chemikalia to nadal cieszą się wśród malarzy dużym zainteresowaniem. Przyczyną tego jest - przede wszystkim - ich niska cena wynikająca z prostej metody produkcji. Związki ołowiu a więc i pigmenty ołowiowe zalicza się do związków toksycznych, które mogą wywołać ostre lub przewlekłe zatrucia.

Kumulacja związków ołowiu w organizmach wielu malarzy mogła skutkować problemami w ich zdrowiu fizycznym i psychicznym. Z tego powodu konieczne jest zachowanie szczególnej ostrożności przy pracy z nimi (większe zagrożenie stanowią sypkie pigmenty, ponieważ istnieje duże ryzyko inhalacji pyłu).

6. Literatura

- Bieliński A. Podstawy chemii nieorganicznej. Wyd. 6. T. 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012: 73, 782–785.
- Giel-Pietraszuk M, Hybza K, Chełchowska M (2012) Mechanizmy toksyczności ołowiu. *Postępy Biologii Komórki* 39(2): 217–248.
- Kessler R (2004) Lead-Based Decorative Paints: Where Are They Still Sold—and Why? *Environmental Health Perspectives* 122(4).
- Lebowa W (2020) Francisco Goya, Vincent van Gogh, Edvard Munch – świat urojony w twórczości wybitnych artystów malarzy. *Sztuka Leczenia* 2: 73–84.
- Markowitz G Rosner D (2000) Cater to the children: the role of the lead industry in a public health tragedy 1900-1955. *Am J Public Health* 90(1): 36–46.
- Mathee A, Röllin H, Levin J et al. (2007) Lead in paint: three decades later and still a hazard for African children? *Environ Health Perspect* Mar 115(3): 321-322.
- Montes-Santiago J (2013) The lead-poisoned genius: saturnism in famous artists across five centuries. *Progress in Brain Research* 203.
- Mujica B Frida. Wydawnictwo Marginesy, Warszawa 2002.
- Ociepa-Kubicka A, Ociepa E (2012) Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15(2):169-180.
- Paprocki M (2012) De plumbo pestilenti Kwestia zatruc ołowiem w starożytnym Rzymie. *Starożytność* 3(1): 45-62.
- Rudniewski P (1994) Pigmenty i ich identyfikacja. Zakład Usług Poligraficznych TEKST, Warszawa 1994.
- Rossi E (2008) Low level environmental lead exposure – a continuing challenge. *Clin. Biochem. Rev.*: 29: 63–70.
- Szkup-Jabłońska M, Karakiewicz B, Grochans E i in. (2011) Wpływ poziomu ołowiu we krwi na powstawanie utrudnień w funkcjonowaniu społecznym dzieci z zaburzeniami zachowania. *Psychiatria Polska* 45(5): 713–722.
- Tkachenko H, Żółcińska K, Kurhaluk N (2014) Ekspozycja na działanie ołowiu i poziom depresji u osób młodych. *Słupskie prace biologiczne* 11: 191-209.
- Zawadzki M, Poręba R, Gać P (2006) Mechanizmy i skutki toksycznego oddziaływania ołowiu na układ krążenia. *Medycyna Pracy* 57(6): 543 -549.

6. Optymalizacja topologiczna konstrukcji wyrobów rehabilitacyjnych

Topology optimization process of the rehabilitation equipment parts

Mikulíková Aleksandra, Wyleźoł Marek, Muzalewska Małgorzata

Katedra Podstaw Konstrukcji Maszyn, Wydział Mechaniczny Technologiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Marek Wyleźoł, prof. PŚ

Mikulíková Aleksandra: aleksandra.mikulikova@polsl.pl

Słowa kluczowe: projektowanie inżynierskie, komputerowe wspomaganie projektowania

Streszczenie

Optymalizacja topologiczna jest algorytmicznym procesem optymalizacji danego elementu realizowanym najczęściej poprzez redukcję materiału w zadanej przestrzeni projektowej dla określonego zestawu ograniczeń. Celem przeprowadzonych badań było ukazanie poszczególnych etapów procesu optymalizacji topologicznej na wybranym przykładzie konstrukcji wyrobu rehabilitacyjnego oraz uzasadnienie celowości stosowania tego zabiegu w początkowej fazie procesu projektowo-konstrukcyjnego.

Optymalizowanym wyrobem rehabilitacyjnym była podpórka czterokołowa. W początkowych etapach utworzono jej uproszczony model wirtualny. Następnie wyodrębniono w zespole elementy do optymalizacji topologicznej i utworzono ich uproszczoną postać geometryczną. Następnie zadane zostały odpowiednie siły działające na poszczególne obszary optymalizowanego elementu, wstawiono podpory ograniczające stopnie swobody, a do optymalizowanej bryły przypisane zostało tworzywo (Al 6061). W ten sposób przygotowany model został poddany optymalizacji topologicznej, której celem było obniżenie masy docelowej urządzenia, zachowując jednocześnie odpowiednią sztywność oraz pożądaną wytrzymałość zgodnie z założonymi warunkami brzegowymi. Na podstawie uzyskanych wyników optymalizacji utworzono nową postać geometryczną badanego elementu.

W wyniku zastosowania tej metody postać końcowa analizowanej podpórki znacznie różni się od wstępnego modelu wirtualnego wyrobu. Poza nową postacią geometryczną cała podpórka posiada niższą masę przy zachowanych własnościach wytrzymałościowych. Stosowanie optymalizacji topologicznej w procesie projektowo-konstrukcyjnym wyrobów rehabilitacyjnych przynosi wiele zalet m.in. możliwość minimalizowania masy przy równoczesnym zachowaniu sztywności i własności wytrzymałości projektowanych elementów, wygenerowanie nowych często nieoczywistych postaci geometrycznych.

1. Wstęp

Rysowanie jako element projektowania istnieje od zarania dziejów ludzkości. Wraz z pojawieniem się papieru, projektowanie inżynierskie stało się dość analogowe. Przez większość historii rysunek techniczny był formą sztuki udoskonalaną przez wykwalifikowanych projektantów. Przez dość długi czas praca konstruktora i projektanta kojarzona była wyłącznie z arkuszem papieru i ręcznym rysowaniem planów czy projektów.

Początki historii komputerowego wspomaganie projektowania sięgają wczesnych lat 60. ubiegłego wieku (Sutherland 1963). Od tego czasu oprogramowanie klasy CAD zastąpiło niemal całkowicie ręczne kreślenie i pomaga użytkownikom tworzyć projekty

w 2D lub 3D oraz wizualizować konstrukcje. Dzięki oprogramowaniu klasy CAD inżynierowie mogą tworzyć dokładniejsze projekty i łatwo je modyfikować, co znacznie podnosi jakość projektowanych rozwiązań oraz skraca czas wdrażania produktu końcowego na rynek (Wielhde 2016).

Historia procesu projektowania inżynierskiego zmienia się bardzo dynamicznie na naszych oczach. W przeciągu ostatnich kilkudziesięciu lat powstało szereg narzędzi, które pozwalają współczesnym inżynierom efektywnie wykonywać swoją pracę. Obecnie rysunki oraz projekty mogą być przechowywane w chmurze, co umożliwia bezpośredni dostęp do projektów kontrahentom i zleceniodawcom oraz znacznie usprawnia proces projektowy, a także poprawia komunikację. Ponadto w obecnych czasach inżynierowie mają dostęp do szeregu narzędzi, takich jak drukarki 3D, rzeczywistość wirtualną czy sztuczną inteligencję, które usprawniają ich pracę w procesie projektowania (Dodziuk 2019; Siemiński i Budzik 2015).

Jednym z przykładów współczesnych metod projektowania inżynierskiego jest proces optymalizacji topologicznej, który w oparciu o algorytmy matematyczne znacznie ułatwia pracę inżyniera poprzez zaproponowanie nowych rozwiązań postaciowych w kontekście konstrukcji inżynierskich. Optymalizacja topologiczna jest rodzajem metody obliczeniowej, która umożliwia uzyskanie optymalnego rozkładu tworzywa w danej przestrzeni projektowej dla określonego zestawu ograniczeń (np. obciążeń, warunków brzegowych). Stosowanie optymalizacji topologicznej w procesie projektowo-konstrukcyjnym umożliwia realną redukcję masy projektowanego wyrobu przy zachowaniu pożądanych własności wytrzymałościowych oraz sztywności (Bendsoe i Sigmund 2003; Mierzendehdel i Suresh 2017). Efektem optymalizacji topologicznej jest często nowa postać geometryczna danego wyrobu, posiadająca czasem nietechniczny oryginalny kształt. Optymalizacja topologiczna jest przykładem syntezy układu człowiek-maszyna, w którym komputer według podanych parametrów wejściowych sugeruje nowe nieoczywiste rozwiązania, a inżynier decyduje o poprawności wyniku oraz ewentualnym wyborze rozwiązania zaproponowanego przez oprogramowanie (Larsson 2016; Wyleżoł 2019).

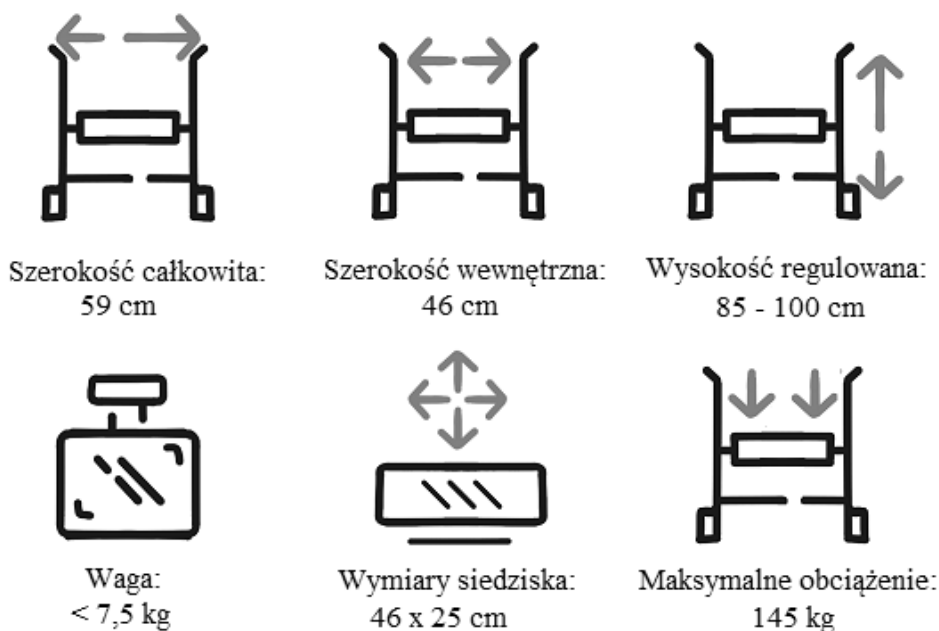
2. Materiał i Metody

Przedmiotem przeprowadzonych badań była optymalizacja topologiczna konstrukcji wyrobu rehabilitacyjnego – podpórki czterokołowej. Podpórka czterokołowa to sprzęt pomocniczo-rehabilitacyjny ułatwiający pionizację, poruszanie się oraz przewożenie bagażu podręcznego. Podpórka czterokołowa (zwana także często chodzikiem) przystosowana jest dla osób z urazami kończyn, kręgosłupa oraz bólami stawów (Rys. 1). Podpórki czterokołowe najczęściej znajdują zastosowanie w procesie rehabilitacji i rekonwalescencji u osób starszych jako pomoc w codziennym przemieszczaniu się po domu lub podczas wyjścia na zewnątrz. Średnia nośność tego typu wyrobów dostępnych na rynku wynosi 120 – 130 kg, natomiast ich masa własna mieści się w przedziale 7,2 – 8,5 kg.



Rys. 2. Przykładowe podpórki czterokołowe dostępne na polskim rynku (www.ortopedio.pl)

Głównym celem niniejszych badań było ukazanie przebiegu procesu optymalizacji topologicznej na wybranym przykładzie – elementach konstrukcyjnych podpórki czterokołowej. Na potrzeby przeprowadzonych badań zostały przyjęte pewne założenia konstrukcyjne i pewne uproszczenia, na podstawie których wygenerowany został wstępny model CAD. Na podstawie cech chodzików dostępnych na rynku ustalone zostały główne wymiary gabarytowe oraz maksymalna masa modelu wstępnego (Rys. 2).



Rys. 3. Główne założenia projektowe modelu wstępnego.

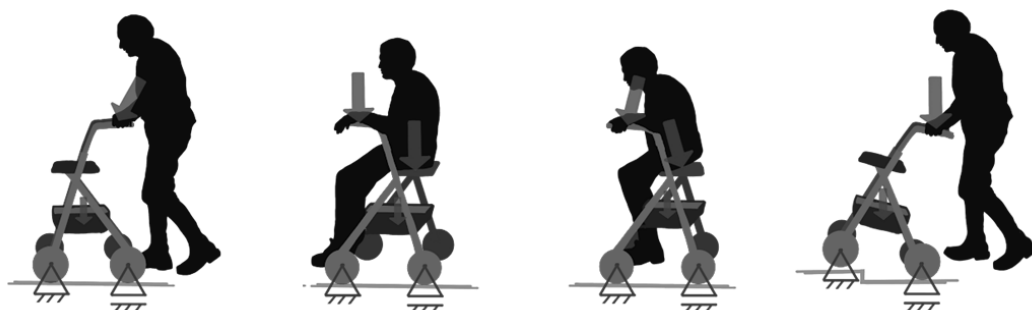
Głównym założeniem konstrukcyjnym było zapewnienie łatwego montażu i demontażu chodzika: rama nośna składa się z dwóch „boków”, do których montowane jest siedzisko, koszyk, oraz koła i uchwyty. W modelu wirtualnym pominięte zostały elementy takie jak hamulce, oparcie, elementy montażowe (śruby, nakrętki). Konstrukcja nośna (boki podpórki) stanowi elementy, na podstawie których przeprowadzony został przykładowy proces optymalizacji topologicznej, dlatego wstępna wersja tych elementów została znacznie uproszczona i przewymiarowana (Rys. 3).

Stosowanie zabiegu przewymiarowania elementów, które poddawane są optymalizacji topologicznej ma na celu początkowe wyznaczenie przestrzeni roboczej, w której algorytm optymalizacyjny generować będzie nowe rozwiązanie. Zbytne ograniczenie tej przestrzeni może znacznie zaburzyć pracę algorytmu oraz zdeformować wyniki prowadzonych działań. Ponadto przewymiarowanie modelu wstępnego daje pewną swobodę działania algorytmowi optymalizacyjnemu.

Do wstępnego modelu CAD podpórki czterokołowej przyjęto różne scenariusze użytkowania (Rys. 4), według których wyznaczone zostały obciążenia przewidywane oraz maksymalne siły zastępcze działające na badany wyrób. Do obliczeń przyjęto pewne założenia m.in.: masa dopuszczalna użytkownika – 130 kg, masa dopuszczalna obciążenia koszyka – 15 kg.



Rys. 4. Model wstępny CAD.



Rys. 5. Scenariusze użytkowania chodzika.

Z reguły nie jest możliwe dokładne określenie wszystkich możliwych obciążeń użytkowych, poza tym metody obliczeniowe cechuje pewien błąd, docelowe tworzywa nie są idealnie jednorodne, a ich parametry cechuje pewien rozrzut, mogą także wystąpić niedokładności związane z technologią wykonania, a elementy ulegają zużyciu itp., dlatego do obliczeń przyjęto współczynnik bezpieczeństwa $\sigma = 3$, który przede wszystkim uwzględnia wpływ obciążeń przewidywanych i przypadkowych, spiętrzenia naprężeń czy zmęczenia materiału.

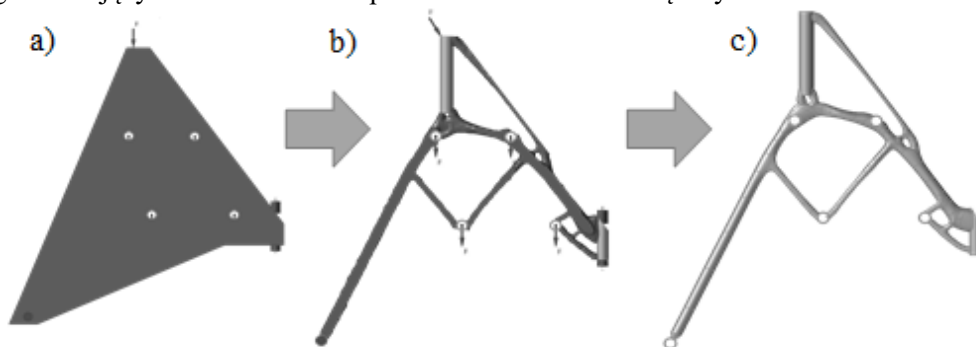
3. Wyniki

Proces optymalizacji topologicznej ramy podpórki rehabilitacyjnej przeprowadzony w środowisku Altair Inspire składał się z kilku etapów m.in.:

- wyodrębnienie obszarów konstrukcyjnych, które nie będą edytowane podczas procesu optymalizacji (np. otwory montażowe, powierzchnie kontaktowe);
- wyodrębnienie obszaru do optymalizacji topologicznej (ang. *Design Space*);
- wyznaczenie podpór,
- zadanie sił działających na element;

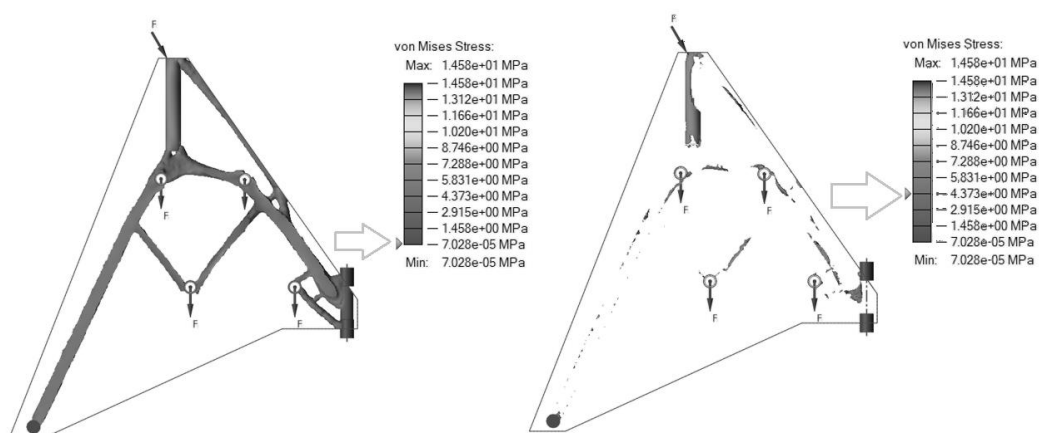
- przypisanie tworzywa, którego właściwości uwzględnione zostaną w procesie optymalizacji (stop Al6061);
- zdefiniowanie kryterium optymalizacji;
- przeprowadzenie procesu optymalizacji topologicznej;
- analiza wytrzymałościowa zaproponowanego rozwiązania;
- opracowanie docelowego modelu CAD na podstawie wybranego rozwiązania (za pomocą opcji PolyNURBS)
- ponowna analiza wytrzymałościowa modelu CAD;
- przedstawienie powstałego rozwiązania.

Według powyżej przedstawionych etapów model wejściowy CAD ramy podpórki czterokołowej (Rys. 5a) został odpowiednio zmodyfikowany: wyodrębniono w nim miejsca współpracujące z innymi elementami zespołu, które nie będą optymalizowane, następnie w miejscach montażowych (uchwyty, siedzisko, koszyk) przyłożone zostały siły działające na element, a w miejscu łożyskowania kół wstawione zostały podpory. Do każdego z wyodrębnionych elementów przypisano także tworzywo: stop aluminium Al6061. Środowisko Altair Inspire umożliwia wybór kryterium optymalizacyjnego, m.in.: minimalizacja masy (przy zadaniu odpowiedniej wartości współczynnika bezpieczeństwa) oraz maksymalizację sztywności z uwzględnieniem masy docelowej (np. poprzez zdefiniowanie określonej wartości procentowej objętości modelu wejściowego czy bezpośrednio określenie docelowej wartości masy). W przypadku badanego elementu wybrane zostało kryterium maksymalizacji sztywności z uwzględnieniem redukcji objętości do wartości maksymalnej 10% objętości modelu wejściowego. W wyniku procesu optymalizacji topologicznej otrzymano model dyskretny ramy podpórki (Rys. 5b), który został w pierwszej kolejności poddany prostej analizie wytrzymałościowej w programie Altair Inspire. Jeśli obciążenia osiągną odpowiednio duże wartości (wartości krytyczne) mogą spowodować, że docelowy element ulegnie zniszczeniu lub nadmiernemu, nieodwracalnemu odkształceniu. W efekcie straci on swe własności użytkowe, co może skutkować stratami ekonomicznymi, a w szczególnych przypadkach może stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia jego użytkowników. W procesie optymalizacji analizowany pod względem wytrzymałościowym jest zarówno model dyskretny jak i model wyjściowy CAD (Rys. 5c). Analiza wytrzymałości obejmuje m.in. ocenę nośności (określenie wartości i rodzaju naprężeń) oraz ocenę odkształceń (określanie wartości i rodzaju odkształceń) elementu konstrukcyjnego, w stosunku do ustalonych założeń projektowych, gwarantujących dostateczne bezpieczeństwo i dostateczną sztywność elementu.



Rys. 6. Kolejne etapy przeprowadzonej optymalizacji topologicznej a) model wejściowy; b) model dyskretny; c) model końcowy CAD.

W modelu przeanalizowane zostały m.in. naprężenia zredukowane (Rys. 6), obszary największych naprężeń (ściskających i rozciągających) i odkształcenia. Analizując naprężenia zastępcze (von Missesa) można ocenić ogólny stan i zachowanie badanego modelu pod wpływem przyjętego zestawu sił. Najbardziej narażone na uszkodzenie obszary to miejsca, gdzie naprężenie zredukowane wg Missesa staje się równe granicy naprężenia (najczęściej granicy plastyczności tworzywa). W modelu dyskretnym, który jest wynikiem optymalizacji topologicznej największe wartości naprężenia zredukowanego wystąpiły w części mocującej uchwyt podpórki oraz w okolicy miejsca montażu widelca koła przedniego. Jednakże analizując wartości powstałych naprężeń należy zauważyć, że nawet najbardziej skoncentrowane naprężenia posiadają stosunkowo nieduże wartości, co oznacza, że badany element konstrukcyjny posiada odpowiednią nośność do założonych obciążeń. Zoptymalizowana struktura geometryczna wpływa w istotny sposób na stan naprężeń całego modelu. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie miejsc, w których nastąpiła koncentracja naprężeń, i w których mogłoby dochodzić do uszkodzeń.



Rys. 7. Naprężenia zredukowane w elemencie konstrukcyjnym.

Rozpatrując stan naprężenia wywołany w modelu przez obciążenia zewnętrzne, można wskazać w modelu obszary rozciągane oraz ściskane. W zależności od sposobu działania obciążeń, naprężenia powstałe w badanym elemencie mogą być albo dodatnie (rozciąganie) albo ujemne (ściskanie). Największe wartości naprężeń rozciągających występują w obszarze otworów montażowych koszyka, natomiast pozostały obszar ramy jest ściskany. Ponadto model dyskretny został także przeanalizowany w kontekście stanu odkształceń. Obszarem najbardziej narażonym na odkształcenia jest obszar znajdujący się w centralnej części modelu przy jednym z otworów montażowych koszyka, jednakże możliwe odkształcenia nie przekraczają wartości krytycznych. Po przeprowadzeniu analizy wytrzymałościowej konstrukcji, wykonano model CAD (Rys. 7). Za pomocą narzędzia dostępnego w oprogramowaniu Inspire – PolyNURBS, do postaci geometrycznej modelu dyskretnego dopasowywany został opływowy kształt, który może być jeszcze odpowiednio modyfikowany. Po utworzeniu modelu CAD ponownie przeprowadzana została analiza wytrzymałościowa konstrukcji, a jej wyniki były bardzo zbliżone do wyników analizy modelu dyskretnego. Na koniec zostało także przeprowadzone porównanie masy własnej modelu wejściowego (37,7 kg) i wyjściowego. Masa modelu końcowego CAD wynosi 2,8 kg, co stanowi zaledwie 7% masy własnej modelu wejściowego. Kryterium optymalizacji

(masa < 10% masy początkowej) zostało spełnione. Masa całego złożenia zaprojektowanej podpórki czterokołowej wynosi 6,9 kg, co stanowi niższą wartość w porównaniu do przeciętnej masy wyrobów dostępnych na polskim rynku. Ponadto, nośność zaprojektowanej podpórki (145 kg), także przewyższa parametry innych dostępnych produktów. Głównym celem niniejszych badań było ukazanie procesu optymalizacji na wybranym przykładzie wyrobu rehabilitacyjnego, dlatego samo porównanie go z dostępnymi na rynku produktami nie jest miarodajne, ze względu na pewne zastosowane uproszczenia konstrukcji (brak elementów montażowych, hamulców). Dodatkowo sama konstrukcja zoptymalizowanej podpórki czterokołowej posiada także inne elementy, które mogłyby zostać zoptymalizowane (np. siedzisko, koszyk), co mogłoby dodatkowo wpłynąć na obniżenie masy końcowej wyrobu. Jedną z możliwości porównania wyrobów jest porównanie ich pod względem wizualnym, czy stylistycznym. Z pewnością można powiedzieć, że zoptymalizowana podpórka wyróżnia się znacznie wśród wyrobów dostępnych na rynku oryginalnym nietechnicznym kształtem. Jej postać geometryczna jest opływowa i jej cechy wpisują się w styl bioniczny.



Rys. 8. Podpórka czterokołowa zoptymalizowana topologicznie .

4. Dyskusja i wnioski

Ramy w dostępnych na rynku podpórkach czterokołowych wytwarzane są najczęściej z giętych aluminiowych rur o przekroju kołowym lub innych kształtowników, łączący ze sobą za pomocą spawania. Rozpatrując ewentualną implementację optymalizacji topologicznej w proces projektowo – konstrukcyjny należy wziąć pod uwagę sposób wytwarzania powstałego rozwiązania, które posiada często nietechniczny bioniczny kształt. Biorąc pod uwagę technologię wytworzenia tak zoptymalizowanej ramy podpórki np. za pomocą technologii przyrostowych (druku 3D z metalu) należy uwzględnić wybór technologii druku oraz obszar roboczy urządzenia. Dla przykładu: biorąc pod uwagę technologię SLM i urządzenie Renishaw AM400 - należy odpowiednio przeprojektować model CAD i podzielić go na elementy składowe o wymiarach mniejszych niż obszar roboczy tego urządzenia (250 × 250 × 350 mm), a następnie zaplanować odpowiednio ich łączenie za pomocą np. spawania. Alternatywną technologią wytwarzania tego typu elementu może być także odlewanie, z tym że jeżeli planowane jest utworzenie pustych

w środku przekrojów ramy to należy odpowiednio dobrać technologię odlewania, zaplanować ewentualne użycie rdzeni w formie, a następnie ich usunięcie z odlewu itp.

Optymalizacja topologiczna umożliwiła w niniejszych badaniach modyfikację pierwotnej postaci geometrycznej w zdefiniowanej przestrzeni projektowej oraz uzyskanie optymalnego rozwiązania przy zadanych kryteriach. Implementując optymalizację topologiczną w proces projektowo – konstrukcyjny należy przede wszystkim dołożyć wszelkich starań do prawidłowego zdefiniowania objętości wejściowej optymalizowanego elementu. Poprawność wyniku w dużej mierze zależy od wskazanej przez konstruktora przestrzeni projektowej (ang. *Design Space*), a także od zadanych sił i rozpatrywanych przypadków użytkowania danego wyrobu. Szczególnie ważnym krokiem jest także rozpatrywanie krytycznych przypadków użytkowania wyrobu w kontekście przypadków statycznych. Odpowiednie rozpatrzenie i dobór zestawu obciążeń ma także duży wpływ na wynik końcowy. Otrzymując wynik optymalizacji topologicznej, należy także pamiętać, że zaproponowana przez oprogramowanie postać geometryczna jest modelem dyskretnym oraz tylko teoretycznym a więc wymaga dalszego opracowania. To właśnie na jej podstawie generowany jest właściwy model CAD. W ten sposób powstały model można dopiero porównać z modelem wstępnym. Końcowy model CAD wymaga również przeprowadzenia weryfikacyjnej analizy wytrzymałościowej oraz sprawdzenia czy spełnione zostały założenia projektowe. Środowisko Altair Inspire oferuje użytkownikom różne warianty analizy końcowej m.in. analizę odkształceń, naprężeń zredukowanych Von Missesa, naprężeń ścinających itd. Model, który spełnia założenia projektowe, może zostać uznany za model wyjściowy. Jeżeli zoptymalizowany element jest częścią złożenia to należy także przedstawić model na złożeniu i rozważyć możliwości optymalizacji także innych elementów współpracujących. Na koniec warto zauważyć, że nowe postaci geometryczne powstałe w wyniku optymalizacji topologicznej mają często nietechniczne kształty, których cechy nawiązują do stylu organicznego, zainspirowanego naturą (np. korzenie drzew).

Główne wnioski, które płyną z przeprowadzonych badań:

- I. Modele utworzone w wyniku zastosowania metod optymalizacji są modelami dyskretnymi oraz teoretycznymi – dlatego wymagają dalszych działań w celu wygenerowania formy bryłowej lub powierzchniowej.
- II. W wyniku optymalizacji topologicznej masa końcowa elementu może zostać znacznie obniżona, zachowujący tym samym założone własności wytrzymałościowe konstrukcji.
- III. Uzyskane postaci geometryczne mają często nietechniczne, wręcz organiczne kształty.
- IV. Zastosowanie optymalizacji topologicznej w początkowym etapie projektowania wyrobu niesie ze sobą korzyści przede wszystkim użytkowe (redukcja masy) oraz stylistyczne (nowa nieoczywista postać geometryczna).

5. Literatura

- Bendsoe MP, Sigmund O (2003) *Topology optimization: Theory, methods and applications*. Berlin: Springer-Verlag.
- Dodziuk H (2019) *Druk 3D/AM. Zastosowania oraz skutki społeczne i gospodarcze*. PWN; Warszawa
- Larrson R (2016) *Methodology for Topology and Shape Optimization: Application to a Rear Lower Control Arm*. Master Thesis at the Department of Applied Mechanics, Chalmers University of Technology, Goteborg

- Mirzendehtdel AM, Suresh K (2017) A Hands-On Introduction to Topology Optimization. CreateSpace Independent Publishing Platform
- Siemiński P, Budzik G (2015) Techniki przyrostowe. Druk 3D. Drukarki 3D. Warszawa, Wyd. OWPW
- Sutherland I (1963) SKETCHPAD: A Man-Machine Graphical Communication System. AFIPS, SJCC 23, s. 329-346
- Wielhde E (2016) Design: The Whole Story. Prestel Publishing Ltd., Londyn, s. 544-547
- Wyleżoł M (2019) Topological optimization in mechanical constructions - an example of application. DEStech Publications, s. 24-34
- <https://ortopedio.pl> [dostęp 09-09-2021]

7. Reakcje Hornera-Wadswortha-Emmonsa

Horner-Wadsworth-Emmons reactions

Katarzyna Salamon-Krokosz⁽¹⁾, Katarzyna Koroniak-Szejn⁽²⁾, Henryk Koroniak⁽¹⁾

⁽¹⁾Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

⁽²⁾Zakład Chemii Koordynacyjnej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Katarzyna Salamon-Krokosz: katarzyna.salamon@amu.edu.pl

Słowa kluczowe: kondensacja, fosfoniany, α,β -nienasycone związki karbonylowe, reakcja Arbuzowa.

Streszczenie

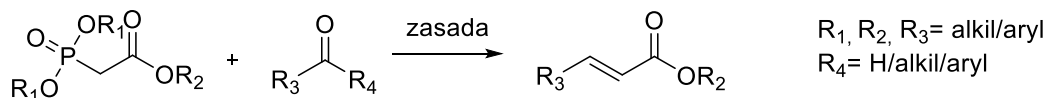
Synteza Hornera-Wadswortha-Emmonsa (HWE) polega na reakcji olefin ze związków karbonylowych (zarówno aldehydów, jak i ketonów) i karboanionów powstałych z tlenków fosfiny (warunki Hornera), fosfonianów (warunki Wadswortha-Emmonsa), fosfonoamidów (warunki Coreya) (Corey i Cane 1969). Wspólnym mianownikiem wszystkich tych warunków reakcji jest wysoka nukleofilowość i zasadowość powstałego karboanionu, a także łatwość usunięcia produktu ubocznego (soli dialkilofosforanowej) na drodze ekstrakcji wodą. Reakcja ta po raz pierwszy została opisana w 1958 roku przez Hornera (Horner i in. 1958) i następnie zmodyfikowana w 1961 przez Emmonsa oraz Wadswortha (Wadsworth i Emmons 1961).

1. Wstęp

Produktami opisywanej reakcji mogą być zarówno (*Z*), jak i (*E*)-alkeny (Wang 2010), przy czym duża zawada przestrzena fosfonianu, zastąpienie rozpuszczalnika z THF na DMF, wyższa temperatura układu reakcyjnego sprzyjają powstawaniu (*E*)-produktów. Reakcja przebiega w obecności silnej zasady, takiej jak *n*-butylolit, *tert*-butanolan potasu, wodorek sodu, czy bis(trimetylosililo)amidek litu. W przypadku, gdy aldehyd jest podatny na działanie silnych zasad (ulega racemizacji, kondensacji aldolowej, rozkładowi), słabsza zasada, taka jak DBU, czy diizopropylotyloamina w acetonitrylu, może także zostać wykorzystywana, jednakże w obecności chlorku litu (Ando 2000).

2. Opis zagadnienia

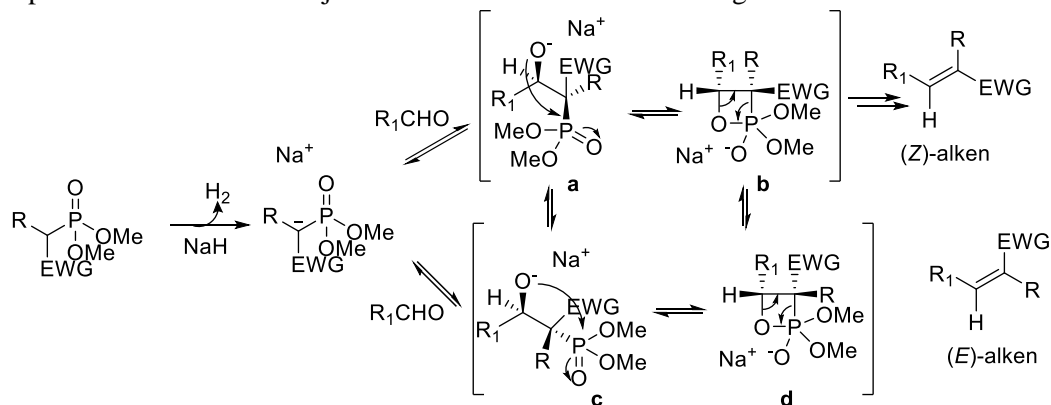
Ogólny schemat reakcji Hornera-Wadswortha-Emmonsa przedstawia się następująco:



Rys. 1. Schemat ogólny reakcji Hornera-Wadswortha-Emmonsa.

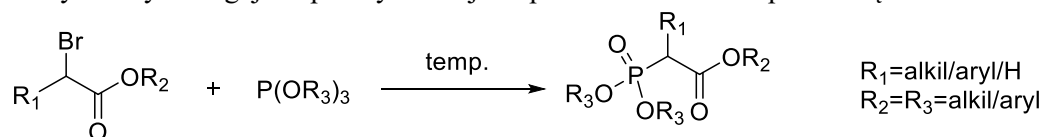
W mechanizmie reakcji, w początkowym etapie dochodzi do deprotonacji fosfonianu (oderwanie labilnego protonu znajdującego się w pozycji alfa do grupy karbonylowej) i utworzenie karboanionu (Rys. 2). Następnie dochodzi do addycji nukleofilowej powstałego karboanionu do związku karbonylowego i jest to etap limitujący

szybkość tej reakcji. Jeżeli $R=H$, wówczas produkty pośrednie oznaczone na schemacie jako a, b oraz c, d, mogą zostać przekształcone w siebie nawzajem. Jako „EWG” została oznaczona grupa wyciągająca elektrony (ang. electron withdrawing group) W końcowym etapie dochodzi do eliminacji fosforanu i utworzenia docelowego alkenu.



Rys. 2. Mechanizm reakcji HWE.

Substrat niezbędny do tej reakcji, dialkylfosfonian, może być z łatwością zsyntetyzowany na drodze reakcji Michaelisa-Arbuzowa (Landauer i Rydon 1951), gdzie fosforyn trietylu reaguje w podwyższonej temperaturze z α -bromopochodną estru.

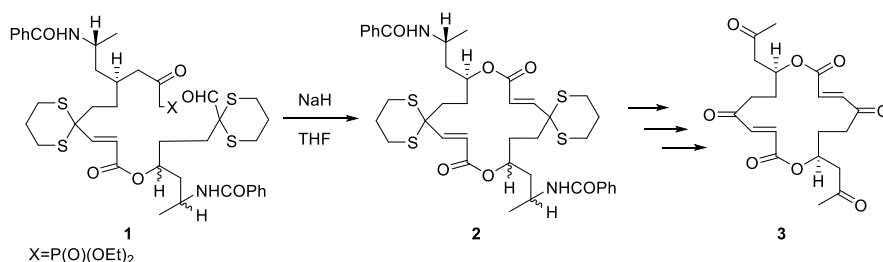


Rys. 3. Schemat ogólny reakcji Michaelisa-Arbuzowa.

3. Przegląd literatury

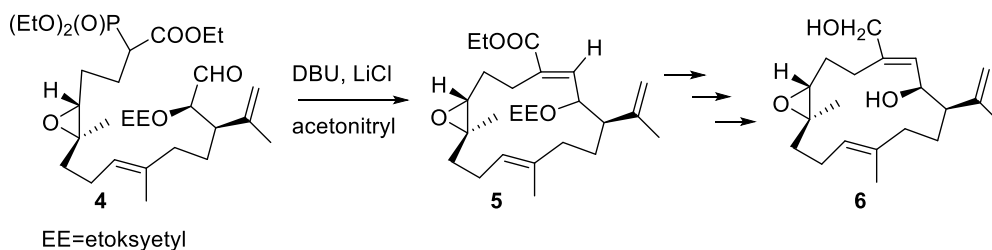
3.1 Zastosowania reakcji HWE

Reakcja HWE w powrocie jest wykorzystywana do syntezy związków biologicznie czynnych. W 1978 roku, Burri ze współpracownikami opracował wieloetapową syntezę naturalnie występującego antybiotyku (-)-vermiculiny (**3**), stosując reakcję HWE jako jeden z kluczowych etapów reakcji, pozwalający otrzymać wieloczłonowy pierścień (Rys. 4) (Burri i in. 1978).



Rys. 4. Schemat syntezy antybiotyku (-)-vermiculiny.

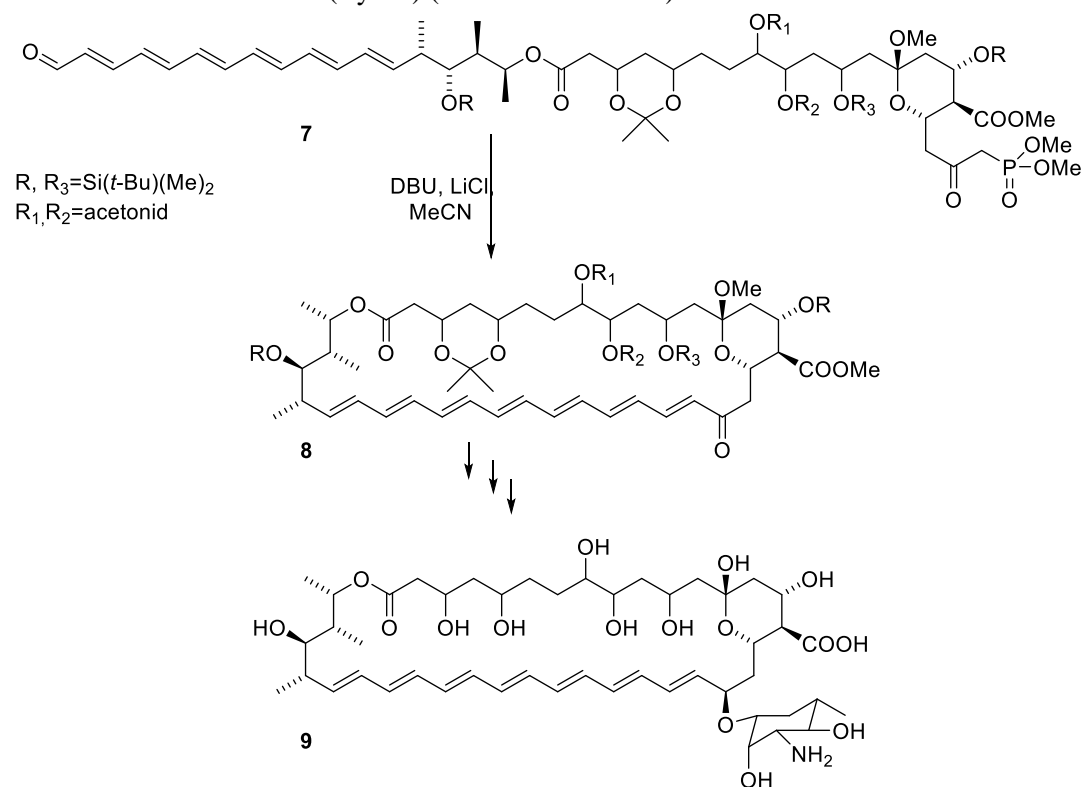
W 1986 roku Tius i Fauq zsyntetyzowali (-)-Asperdiol (6), wykorzystując jako jeden z etapów wewnątrzcząsteczkową reakcję HWE, poddając związek (4) działaniu DBU w obecności chlorku litu w bezwodnym acetonitrylu. Otrzymano ester (5) z wydajnością 61% (Rys. 5).



Rys. 5. Schemat syntezy (-)-Asperdiolu.

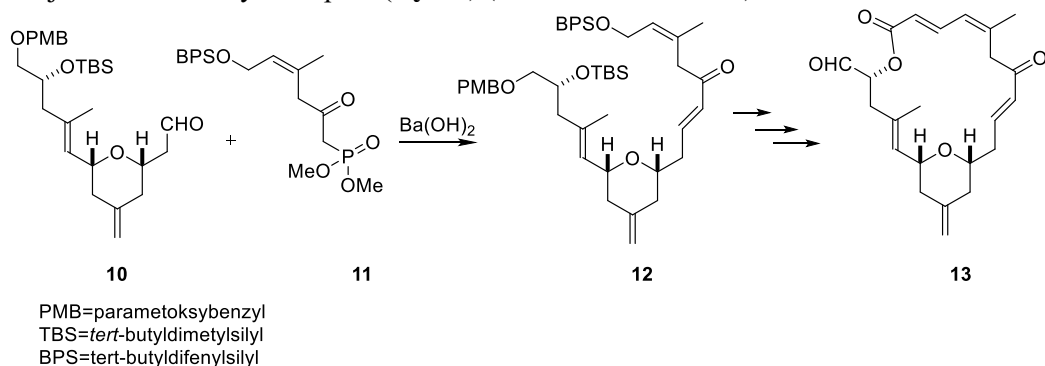
Związek ten pierwotnie został wyizolowany z Gorgonii Karaibskiej i wykazał aktywność przeciwnowotworową w kierunku białaczki limfoblastycznej (Tius i Fauq 1986).

Amfoterycyna B jest antybiotykiem przeciwgrzybiczym wytwarzanym przez bakterie *Streptomyces*. Posiada w swojej strukturze pierścień makrocycliczny złożony z polienowego fragmentu z wieloma grupami hydroksylowymi. W 1988 roku grupa Ogawy zaproponowała syntezę tego związku chemicznego (9), gdzie do cyklizacji dochodzi wskutek reakcji HWE pomiędzy grupą aldehydową i karboanionem α -fosforylowym z dwóch końców łańcucha (Rys. 6) (Nicolaou i in. 1988).



Rys. 6. Schemat syntezy Amfoterycyny B.

Kolejnym przykładem związku biologicznie czynnego, którego synteza wymagała reakcji HWE, jest (+)-Dactyloid (**13**). Stanowi on jeden z wielu cytotoksycznych metabolitów wyizolowanych po raz pierwszy w 2001 roku z gąbek z grupy *Dactylospongia* przez Riccio i współpracowników (Cutigano i in. 2001). Cztery lata później, Sanchez i Keck dokonali jego całkowitej syntezy wykorzystując reakcję HWE, a następnie makrocyclizację jako jeden z kluczowych etapów (**Rys. 7**) (Sanchez i Keck 2005).



Rys. 7. Schemat syntezy (+)-Dactyloidu.

3.2 Modyfikacje reakcji HWE

Na przestrzeni lat reakcja Hornera-Wadswortha-Emmonsa ulegała wielu modyfikacjom podyktowanym potrzebą zmniejszenia kosztów reakcji, aspektami środowiskowymi, a także po prostu ułatwieniem prowadzenia procesu. Wiele prac w tym kierunku poczynił Ando wraz ze współpracownikami (Ando i Yamada 2010), który opracował reakcję HWE przebiegającą bez udziału rozpuszczalnika w obecności DBU. Wykorzystano szereg zróżnicowanych strukturalnie aldehydów i otrzymano (*E*)-alkeny z wysokimi wydajnościami i wysoką selektywnością. Metoda ta okazała się także użyteczna do otrzymywania trójpodstawionych olefin, szczególnie z aldehydów aromatycznych. Metoda ta jest bezpieczna, przyjazna środowisku, nie wymaga drogich katalizatorów ani zasad. Ponadto, wysoka (*E*)-selektywność reakcji, a także prostota obróbki poreakcyjnej stanowią dodatkowe zalety.

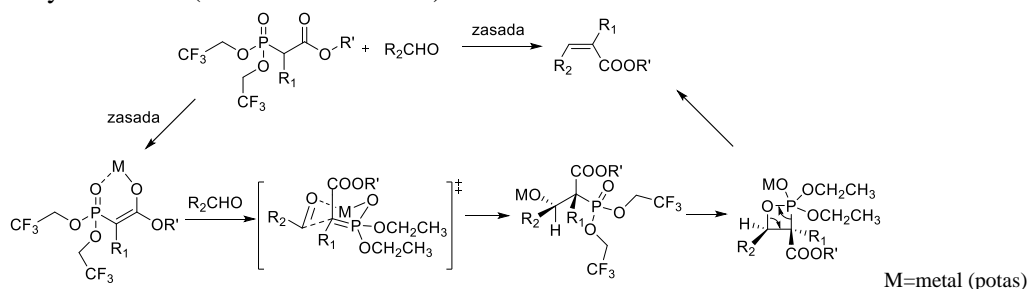
Wcześniej, grupa Inanaga przeprowadziła reakcję HWE prowadzoną w żelu krzemionkowym, który okazał się doskonałym medium do tej reakcji (Yong i in. 2002). Proces prowadzono w temperaturze pokojowej, otrzymując pożądane produkty, które celem oczyszczenia wymagały jedynie przemycia odpowiednim rozpuszczalnikiem, ponieważ produkt uboczny pozostawał w fazie żelu krzemionkowego. Dodatkowym plusem takiej metody jest możliwość odzyskiwania i ponownego użycia żelu bez straty jego aktywności.

Znane są także doniesienia literaturowe wskazujące na prowadzenie reakcji HWE w fazie polimerowej wiążącej reagenty. Takie modyfikacje wprowadzane są w celu ułatwienia oddzielenia produktów olefinacji od dobrze rozpuszczalnych w wodzie fosforowych produktów ubocznych. Wipf (Wipf i Henninger 1997) zastosował żywicę Wang w celu syntezy peptydomimetyków z ugrupowaniem (*E*)-alkenowym. Salvino ze współpracownikami użył tej samej żywicy celem związania produktu reakcji HWE (Al Jasem i in. 2014).

Kolejną znaną modyfikacją jest prowadzenie tego procesu w układzie dwufazowym z użyciem wodnych roztworów węglanu potasu lub wodorotlenku sodu jako zasad. Villieras i współpracownicy wykazali, że wiele reakcji HWE pomiędzy aldehydami, a fosfonoctanem trietylu pozwala uzyskać pożądane produkty z wysokimi wydajnościami

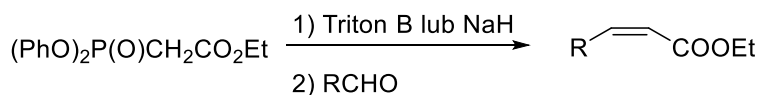
w temperaturze pokojowej. Ta sama grupa badawcza zsyntetyzowała α -deuterowane alkeny stosując roztwór węgla potasu w D_2O (Seguineau i Villieras 1988).

W 1983 roku Still i Gennari zasugerowali, że pod specyficznymi warunkami reakcji możliwe jest otrzymanie (*Z*)-alkenów, w przeciwieństwie do klasycznej reakcji HWE. Zmodyfikowali oni warunki reakcji HWE tak, by otrzymano jedynie (*Z*)-olefiny z wysoką stereoselektywnością. Dzieje się tak, ponieważ eliminacja początkowego adduktu jest szybsza niż ustalenie się stanu równowagi pomiędzy tworzonymi adduktami. Badania pokazały, że użycie trimetylofosfonopropionianu w obecności *tert*-butanolanu potasu i nasyconych, alfa-rozgałęzionych aldehydów pozwala na otrzymanie trójpodstawionych nienasyconych estrów z wysoką (*Z*)-selektywnością. W pracy przedstawiono również otrzymywanie docelowych nienasyconych estrów ze zróżnicowanych strukturalnie aromatycznych, nasyconych i nienasyconych alifatycznych aldehydów w obecności elektrofilowych bis(trim fluoroetylo)fosfonoestrów, a także ulegających dysocjacji układów zasad, jak bis(trimetylosililo)amidek potasu, eter koronowy 18-korona-6 w tetrahydrofuranie (Still i Gennari 1983).



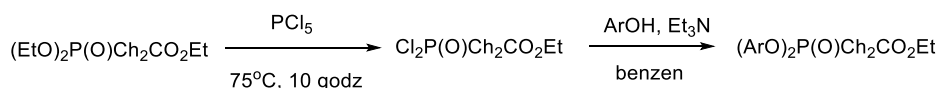
Rys. 8. Mechanizm reakcji Gennari-Still.

Do 1997 roku metoda Stilla zdawała się być najbardziej wszechstronną drogą otrzymywania (*Z*)-olefin. Wówczas Ando zasugerował, iż powyższa synteza pozostawia wiele do życzenia, głównie z powodu konieczności stosowania dużej ilości (5 ekwiwalentów) drogiego i higroskopijnego eteru koronowego, co niewątpliwie stanowiło wadę tej metody. Zaproponowano zatem kolejną modyfikację reakcji HWE. Metoda ta jest prosta, ekonomiczna i wysoce selektywna, pozwalająca na otrzymanie (*Z*)-nienasyconych estrów z 99% wydajnością. Najpierw zaproponowano użycie niedrogiej zasady, jaką jest Triton B lub wodorek sodu w tetrahydrofuranie i (difenylo)fosfonoocetanu etylu, otrzymując (*Z*)-nienasycone estry z selektywnością sięgającą od 89% do 93% (Rys. 9).



Rys. 9. Schemat syntezy (*Z*)-nienasyconych estrów w warunkach Ando.

Następnie zmodyfikowano nieco te warunki reakcji, używając nowych reagentów- (diarylo)fosfonoocetanów etylu (Rys. 10) (Ando 1997).



Rys. 10. Schemat syntezy (diarylo)fosfonoocetanów etylu.

Warunki Masamune-Roush są kolejnym przykładem modyfikacji reakcji HWE i ta reakcja znalazła zastosowanie w przypadku użycia aldehydów i fosfonianów wrażliwych na działanie zasad. W tym przypadku jednak wymagane do reakcji są α -keto- lub α -alkoksykarbonylofosfoniany. Proces prowadzony jest w obecności chlorku litu, aminy i w temperaturze pokojowej. Rolą LiCl jest najczęściej zwiększanie kwasowości fosfonianu, co z kolei umożliwia zastosowanie słabszej zasady (jak na przykład DBU, czy diizopropylodetyloamina) oraz temperatury otoczenia. Jednakże, co jest bardzo ważne w przypadku takich modyfikacji warunków prowadzonej reakcji chemicznej, nie prowadzi to do zmiany stereoselektywności i w przewadze otrzymywane są produktu o izomerii (*E*) tak, jak ma to miejsce w przypadku klasycznych warunków reakcji HWE (Blanchette i in. 1984).

Rok później Rathke i Nowak dokonali również modyfikacji warunków Masamune-Roush, stosując halogenek magnezu lub litu z użyciem słabej i znacznie tańszej zasady, jaką jest trietyloamina. Procedura ta znajduje zastosowanie szczególnie w syntezach na dużą skalę, głównie ze względu na niskie koszty stosowanej zasady. (Rathke i Nowak 1985).

4. Podsumowanie

Tworzenie nowego wiązania węgiel-węgiel w strukturach związków organicznych, jest fundamentalną reakcją, pozwalającą otrzymać wiele nowych związków chemicznych, a selektywne wprowadzanie wiązania podwójnego w wielofunkcyjne cząsteczki związków organicznych możliwe jest dzięki reakcji Hornera-Wadswortha-Emmons. Jest ona jedną z modyfikacji reakcji Wittiga i znalazła szerokie zastosowanie do otrzymywania α,β -nienasyconych związków karbonylowych. Wewnątrzcząsteczkowa reakcja HWE została wykorzystana do syntezy szerokiej gamy związków chemicznych o znaczeniu biologicznym. Coraz częściej poszukuje się alternatyw dla tej reakcji, stosując zróżnicowane zasady, łagodniejsze warunki reakcji, rezygnuje się ze stosowania toksycznych rozpuszczalników, tym samym czyniąc tę reakcję bardziej przyjazną środowisku i bezpieczniejszą w użyciu.

5. Literatura

- Al Jasem Y, El-Esawi R, Thiemann T (2014) Wittig- and Horner-Wadsworth-Emmons-olefination reactions with stabilised and semi-stabilised phosphoranes and phosphonates under non-classical conditions. *Journal of Chemical Research* 38: 453–463.
- Ando K, Yamada K (2010) Solvent-free Horner-Wadsworth-Emmons reaction using DBU. *Tetrahedron Letters* 51: 3297–3299.
- Ando K (1997) Highly selective synthesis of *Z*-unsaturated esters by using new Horner-Emmons reagents, ethyl (diarylphosphono)acetates. *Journal of Organic Chemistry* 62: 1934-1939.
- Ando K (2000) Reaction of Ethyl (Diarylphosphono) acetates Using Sodium Iodide and DBU. *Journal of Organic Chemistry* 65: 4745–4749.
- Blanchette MA, Choy W, Davis J.T, et al. (1984) Horner-Wadsworth-Emmons reaction: use of lithium chloride and an amine for base-sensitive compounds. *Tetrahedron Letters* 25: 2183-2186.

- Burri KF, Cardone RA, Chen WY, et al. (1978) Preparation of Macrolides via the Wittig Reaction. A Total Synthesis of (-)-Vermiculine. *Journal of American Society* 100:7069–7071.
- Corey EJ, Cane DE (1969) The Synthesis of Olefins from β -Hydroxyphosphonoamides. Stereochemistry and Extension to the Formation of Conjugated Dienes. *The Journal of Organic Chemistry* 34: 3053-3057.
- Cutignano A, Bruno I, Bifulco G, et al. (2001) Dactylolide, a new cytotoxic macrolide from the vanuatu sponge *Dactylosporgia* sp. *European Journal of Organic Chemistry*: 775–778.
- Horner L, Hoffmann H, Wippel HG, (1958) Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien. *Phosphoroorganische Verbindungen XII*: 61-63.
- Landauer SR, Rydon HN (1951) The Organic Chemistry of Phosphorus. Part I. Some New Methods for the Preparation of Alkyl Halides. *Journal of The Chemical Society*: 2224-2234.
- Nicolaou KC, Daines RA, Chakraborty TK, et al. (1988) Total Synthesis of Amphoterolide B and Amphotericin B. Part 2. Total Synthesis of Amphoterolide B. *Journal of American Society* 110: 4685–4696.
- Rathke MW, Nowak M (1958) The Horner-Wadsworth-Emmons Modification of the Wittig reaction using triethylamine and lithium or magnesium salts. *Journal of Organic Chemistry* 50: 2624-2626.
- Sanchez CC, Keck GE (2005) Total Synthesis of (+)-Dactylolide. *Journal of American Chemical Society* 7: 2321-2324.
- Seguineau P, Villieras J (1988) The Wittig-Horner Reaction in Heterogeneous Media: Synthesis of α -deuterated functional olefins using potassium carbonate with deuterium oxide. *Tetrahedron Letters* 29: 477–480.
- Still WC, Gennari C (1983) Direct Synthesis of Z-unsaturated esters. A useful modification of the Horner-Emmons Olefination. *Tetrahedron Letters* 24: 4405-4408.
- Tius MA, Fauq A (1986) Total Synthesis of (-)-Asperdiol. *Journal of American Society* 108: 6389-6391.
- Wadsworth WS, Emmons WD (1961) The Utility of Phosphonate Carbanions in Olefin Synthesis. *Journal of the American Chemistry Society* 83: 1733-1738.
- Wang Z (2010) Horner-Wadsworth-Emmons Olefination. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*: 1484-1490.
- Wipf P, Henninger TC (1997) Solid-Phase Synthesis of Peptide Mimetics with (E) - Alkene Amide Bond Replacements Derived from Alkenylaziridines. *Journal of Organic Chemistry* 62: 1586–1587.
- Yong ZJ, Yasuda N, Inanaga J (2002) Organic synthesis in solid media. Solvent-free Horner-Wadsworth-Emmons reaction in silica gel. *Green Chemistry*. 4: 498–500.

8. Problematyka zmian konfiguracji sieci średnich napięć w Polsce

The issues of changes in the configuration of medium voltage networks in Poland

Karol Sidor

Katedra Elektroenergetyki, Wydział Elektrotechniki i Informatyki, Politechnika Lubelska
Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Piotr Miller Prof. Uczelni

Sidor Karol: karolsidor11@wp.pl

Słowa kluczowe: sieci średnich napięć, konfiguracja sieci, optymalizacja

Streszczenie

Problematyka zmian konfiguracji sieci średnich napięć jest zagadnieniem, które badane jest prawie od początków dziejów elektroenergetyki. Wiele badań wykazało, że zapewnienie odpowiedniej konfiguracji sieci przyczynia się między innymi do poprawy niezawodności sieci, zmniejszenia strat mocy i energii a także redukcji kosztów dystrybucji energii elektrycznej. W artykule omówiono wybrane badania dotyczące problematyki zmian konfiguracji sieci średnich napięć w Polsce. Dokonano krytycznego przeglądu metod rozwiązywania problemu i wskazano możliwe kierunki dalszych badań nad problematyką optymalnej konfiguracji sieci średnich napięć w Polsce.

1. Wstęp

Sieć elektroenergetyczna średniego napięcia (SN) to sieć, w której napięcie między fazowe wynosi od 1kV do 60 kV. Sieci elektroenergetyczne średniego napięcia wykorzystywane są głównie do przesyłu i rozdziału energii elektrycznej. Budowane są w układach zamkniętych magistralnych lub pętlowych, przy czym z reguły pracują w układzie otwartym. W rzeczywistości dla sieci elektroenergetycznych średnich napięć przewidziane są różne konfiguracje umożliwiające prawidłowe funkcjonowanie i zachowanie ciągłości dostaw energii elektrycznej w przypadku awarii. Konfiguracja sieci elektroenergetycznej to określony układ struktury danej sieci, który jest otrzymywany poprzez wyłączenia i przełączenia wykonane w zbiorze jej elementów. Zmiana konfiguracji sieci realizowana jest poprzez zastosowanie punktów podziału sieci tzw. punktów rozcięć, które ustanawiają przynależność poszczególnych stacji SN/nn do obwodów. Lokalizacja punktów podziału sieci średnich napięć w Polsce z reguły jest stała przełączenia następują jedynie w przypadku awarii celem zachowania ciągłości dostaw energii elektrycznej.

2. Problematyka zmian konfiguracji sieci

Problematyka zmian konfiguracji sieci SN jest zagadnieniem, które badane jest prawie od początku dziejów elektroenergetyki. Mnogość badań naukowych prowadzonych zarówno w Polsce jak i na świecie dowodzi, że odpowiednia zmiana konfiguracji sieci przyczynia się do poprawy funkcjonowania całego systemu elektroenergetycznego. Ponadto badania wykazują się optymalna konfiguracja sieci powoduje:

- zmniejszenie strat mocy i energii,
- poprawę niezawodności pracy sieci,
- redukcję kosztów dystrybucji energii,
- poprawę parametrów pracy sieci (np. poziomów napięć).

Badania nad problematyką zmian konfiguracji sieci średnich napięć sprowadzały się głównie do optymalizacji konfiguracji sieci. Problemem optymalizacyjnym zwykle była lokalizacja miejsc podziału sieci. Badania realizowano przyjmując różne funkcje celu takie jak:

- minimalizacja strat mocy czynnej,
- minimalizacja strat energii elektrycznej,
- minimalizacja kosztów dystrybucji energii,
- zachowanie wysokiego poziomu rezerwowania sieci,
- poprawa wskaźników SAIDI i SAIFI,
- minimalizacja energii niedostarczonej do odbiorców.

Dobór konfiguracji pracy sieci średnich napięć stanowi istotny element planowania ich pracy. Zadanie rekonfiguracji sieci elektroenergetycznej można traktować, jako optymalizację jedno lub wielokryterialną. W przypadku optymalizacji jednokryterialnej funkcją celu jest zwykle minimalizacja strat mocy lub strat energii. W przypadku analizy wielokryterialnej rozpatrywane są również inne funkcje celu takie jak: redukcja przeciążeń czy poprawa profili napięciowych linii zasilających. Przeprowadzanie procesu rekonfiguracji sieci dodatkowo wymaga zastosowania pewnych warunków ograniczających takich jak:

- utrzymanie promieniowej struktury sieci,
- konieczność zasilania wszystkich odbiorów,
- utrzymanie wartości napięć w wymaganym zakresie.

W kolejnym rozdziale omówiono wybrane badania dotyczące problematyki zmian konfiguracji sieci średnich napięć realizowane w Polsce. Dokonano krytycznego przeglądu metod rozwiązywania problemu i wskazano możliwe kierunki dalszych badań.

3. Wybrane badania naukowe

W niniejszym rozdziale omówiono wybrane prace badawcze dotyczące problematyki zmian konfiguracji w sieciach elektroenergetycznych średniego napięcia. Dokonano przeglądu i oceny metod optymalizacji konfiguracji sieci stosowanych na przestrzeni ostatnich lat.

W pracy (Gawlik 1996) opisano możliwości minimalizacji energii niedostarczonej do odbiorców na skutek awarii. Autor omawia problematykę jakości energii elektrycznej i ciągłości dostaw wskazując znaczący wpływ lokalizacji punktów podziału sieci na zachowanie ciągłości zasilania. Wykorzystując podejście analityczne oparte na rachunku prawdopodobieństwa i pochodnych funkcji dokonano optymalizacji ciągów liniowych średniego napięcia. W ramach badań opracowano wzór umożliwiający wyznaczenie lokalizacji optymalnego rozcięcia w przypadku przyłączenia do sieci dodatkowych odbiorów pobierających więcej energii niż wartość przeciętna. Otrzymano następującą zależność:

$$L_r = \frac{1}{2}L - \frac{b}{4n_{l_0}}$$

gdzie:

L_r - długość rozcięcia przy całkowitej długości ciągu liniowego,

l - długość ciągu liniowego,

b - krotność energii pobieranej w stosunku do odbioru przeciętnego,

n_{l_0} - liczba odbiorów/km.

Autor pracy słusznie dostrzega znaczący wpływ przyłączenia nowych odbiorów do sieci na lokalizację optymalnych z punktu widzenia minimalizacji niedostarczonej energii, punktów podziału sieci. Przy czym stosuje uproszczenie polegające założeniu równomiernego poboru energii elektrycznej gdzie w rzeczywistości obciążenie poszczególnych odbiorów zmienia się bardzo dynamicznie. Przedstawione badania są wstępną analizą problematyki zmian konfiguracji w sieciach średniego napięcia jednakże słusznie podkreślają, że optymalna lokalizacja punktów podziału sieci nie może być stała i zmienia się dynamicznie np. w przypadku przyłączenia nowego odbioru lub odbioru pobierającego więcej energii.

Głównym celem badań nad problematyką zmian konfiguracji sieci średniego napięcia jest ograniczenie strat mocy czynnej w sieci. W związku z tym funkcja minimalizacji strat mocy czynnej w sieci była przedmiotem wielu badań.

W badaniach (Kot i in. 2009) opisano możliwości minimalizacji strat mocy w sieci średniego napięcia poprzez zastosowanie zmian w konfiguracji sieci. W pracy dokonano analizy i klasyfikacji strat mocy występujących w sieciach rozdzielczych średniego napięcia i przedstawiono możliwości minimalizacji strat mocy. Wykorzystując modelowy fragment sieci dystrybucyjnej i dostępne programy komputerowe takie jak: SIEĆ, DRZEWO, STROP służące do ograniczania strat mocy dokonano optymalizacji konfiguracji sieci. Przykładowe wyniki badań optymalizacyjnych przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Wyniki badań optymalizacyjnych dla modelowego fragmentu sieci rozdzielczej.

Narzędzie	Straty mocy [kW]		
	Przed optymalizacją	Po optymalizacji	Różnica
DRZEWO	571,1	504,1	67,0
SIEĆ	612,1	515,6	96,5
STROP	582,1	461,1	121,0

Oparte o metody heurystyczne narzędzia komputerowe umożliwiły ograniczenie strat mocy czynnej w sieci. Przy czym wyniki uzyskane z wykorzystaniem wspomnianych narzędzi różnią się między sobą. Wynika to głównie z zastosowania odmiennych metod poszukiwania optymalnych miejsc podziału w sieci w każdym z narzędzi. Wykorzystane w pracy narzędzia okazały się skuteczne gdyż umożliwiły ograniczenie strat mocy czynnej w sieci. Jednakże obecnie narzędzia te mogą być niewystarczające do rozwiązywania problemów optymalnej konfiguracji sieci ze względu na rozbieżność w wynikach obliczeń oraz złożoność i niedeterministyczny charakter pracy współczesnych systemów elektroenergetycznych.

Sieci elektroenergetyczne średniego napięcia są bardzo kosztownym elementem systemu elektroenergetycznego biorąc pod uwagę wolumen traconej energii elektrycznej. W związku z tym konieczność ograniczania strat energii elektrycznej jest szczególnie istotna. Przeprowadzono wiele badań, których celem była minimalizacja strat energii elektrycznej. W badaniach tych często korzystano z różnych sposobów umożliwiających odwzorowania zapotrzebowania na moc między innymi w oparciu o dane pozyskiwane z systemów informacji geograficznej (GIS) czy dane z systemu rozliczeń odbiorców. W jednej z prac (Helt i Zduńczyk 2014) przedstawiono dwie metody wyznaczania

optymalnych konfiguracji sieci SN i nN, których celem było ograniczenie sumarycznych strat mocy.

Do wyznaczenia optymalnych konfiguracji sieci wykorzystano algorytmy heurystyczne takie jak: algorytmy genetyczne oraz algorytmy rozptylowe zachowując przy tym ograniczenia niezawodnościowe takie jak: zachowanie układu sieci oraz ograniczania techniczne takie jak: zachowanie dopuszczalnych spadków napięć. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieją możliwości ograniczenia strat energii jednakże rezultaty zależą głównie od indywidualnych warunków sieciowych. W omawianych badaniach różnica w stratach energii przed i po optymalizacji w zależności od badanego obszaru wynosiła od 2% do 17%. W Tab.2 przedstawiono wybrane wyniki z badań przeprowadzonych przez autora wraz z uwzględnieniem rocznych oszczędności i kosztów przyłączeń.

Tab. 2. Wyniki obliczeń optymalizacyjnych dla wybranego obszaru.

Rodzaj algorytmu	Straty mocy	Zmniejszenie strat	Oszczędność energii	Koszty przełączeń
	[kW]	[%]	[kWh/rok]	[PLN]
Algorytm genetyczny	2202	11,8	941658	7200
Algorytm rozptylowy	2280	8,7	691000	nie dotyczy

Przedstawione wyniki obliczeń dla fragmentów rzeczywistych sieci dystrybucyjnych potwierdzają, że zastosowanie optymalnej konfiguracji sieci umożliwia zmniejszenie strat energii a tym samym uzyskanie oszczędności energii. Zastosowane algorytmy optymalizacyjne są skuteczne jednakże czas obliczeń rozptylowych jest stosunkowo długi gdyż dla jednego z obszarów wynosił kilka godzin. Ponadto uproszczony został model sieci przed wykonaniem obliczeń optymalizacyjnych oraz pominięto generację rozproszoną i jej wpływ na straty energii. Opisana w pracy metoda ograniczania strat energii w sieciach elektroenergetycznych jest prawidłowa jednakże w przypadku współczesnych systemów elektroenergetycznych może okazać się mało skuteczna ze względu na bardzo dynamiczny charakter pracy systemów elektroenergetycznych.

Aspekt ekonomiczny jest jednym z kluczowych zagadnień w dziedzinie elektroenergetyki. W związku z tym ciągle prowadzone są badania mające na celu minimalizację kosztów związanych z wytwarzaniem przesyłem i dystrybucją energii elektrycznej. Istnieje wiele sposobów na ograniczenie kosztów w elektroenergetyce jednym z nich jest zmiana konfiguracji sieci. W pracy (Brożek i Bąchorek 2014) opisano możliwości minimalizacji kosztów utrzymania sieci elektroenergetycznych. Minimalizowaną funkcją celu były koszty roczne inwestycyjne i zmienne linii niskiego i średniego napięcia a także koszty utrzymania transformatorów.

Przedstawiono metodę optymalizacji projektowania struktur sieci promieniowych, której funkcję celu opisano następująca zależnością:

$$K_R = \sum_j^K \sum_{i=1}^n (K_{nnij}) + \sum_{j=1}^k (K_{snj} + K_{trj}) \rightarrow \min$$

gdzie:

K_R - koszt roczny sieci,

K_{nnij} - minimalny koszt roczny linii nN i-tego odbioru,

K_{snj} - minimalny koszt roczny linii SN,

K_{trj} - minimalny koszt roczny transformatorów,

i, n - łączna liczba odbiorów,

j,k - łączna liczba stacji transformatorowych.

Ze względu dużą liczbę kombinacji możliwych struktur sieci elektroenergetycznej zaproponowano wykorzystanie algorytmów heurystycznych. Opracowano hybrydowy algorytm łączący algorytm symulowanego wyżarzania z algorytmem genetycznym. Przedstawione podejście do optymalizacji struktur sieci okazało się skuteczne i umożliwiło ograniczenie kosztów rocznych o około 10 %. W badaniach optymalizacyjnych pominięto natomiast koszty związane z generacją rozproszoną. Ze względu na coraz większy udział odnawialnych źródeł energii w wytwarzaniu energii elektrycznej warto byłoby uwzględnić te źródła w optymalnym projektowaniu struktur sieci elektroenergetycznych.

Zachowanie wysokiego poziomu rezerwowania sieci jest kolejnym kryterium optymalizacji konfiguracji sieci średniego napięcia. Koszty związane z nieciągłością zasilania są istotnym aspektem w analizie ekonomicznej pracy sieci elektroenergetycznych ze względu na koszty ponoszone przez przedsiębiorstwa świadczące usługi elektroenergetyczne z tytułu niedostarczonej energii elektrycznej. Wspomniany problem był również przedmiotem wielu prac badawczych. W jednej z nich (Bąchorek i Brożek 2012) dokonano optymalizacji konfiguracji sieci z wykorzystaniem nowoczesnych algorytmów heurystycznych celem zapewnienia możliwie wysokiego poziomu rezerwowania sieci. Poziom rezerwowania sieci oceniano w oparciu o przyjęty współczynnik rezerwowania, który został określony wzorem:

$$S_r = \frac{\sum_{i=1}^s S_i \left(q_{ln} \sum_{j=1}^{m_i} l_{lnij} + q_{lk} \sum_{j=1}^{n_i} l_{lkij} \right)}{\sum_{i=1}^s \left(q_{ln} \sum_{j=1}^{m_i} l_{lnij} + q_{lk} \sum_{j=1}^{n_i} l_{lkij} \right)}$$

gdzie:

s - liczba sekcji,

S_r - całkowite obciążenie sieci,

S_i - całkowite obciążenie i -tej sekcji

q_{ln}, q_{lk} - jednostkowe współczynniki zawodności linii napowietrznej i kablowej,

l_{lnkij}, l_{lkij} - długości j -tych odcinków linii napowietrznej i kablowej w i -tej sekcji.

Proces optymalizacji konfiguracji sieci zrealizowano z wykorzystaniem autorskiego programu komputerowego realizującego obliczenia optymalizacyjne z wykorzystaniem algorytmu ewolucyjnego. Badania potwierdzają, że najkorzystniej jest budować sieci dystrybucyjne średniego napięcia z możliwością zasilania dwustronnego. Dla sieci zasilanych jednostronnie zalecana jest instalacja łączników zdalnie sterowanych. Wnioski z przeprowadzonych badań są słuszne, autor zwraca szczególną uwagę na potrzebę nasycenia sieci średniego napięcia dużą liczbą łączników selekcyjnych, które niewątpliwie poprawią pewność zasilania. Natomiast odpowiednie ich rozmieszczenie w sieci zapewni zmniejszenie energii niedostarczonej do odbiorców.

Jakość energii elektrycznej i pewność zasilania są kolejnym istotnym aspektem pracy sieci elektroenergetycznych. Do oszacowania niezawodności pracy sieci elektroenergetycznych zdefiniowano wskaźniki ciągłości dostaw energii elektrycznej. Poziom nieciągłości dostaw energii elektrycznej określa się za pomocą trzech wskaźników:

- SAIDI - wskaźnik przeciętnego systemowego czasu trwania przerw długich i bardzo długich,
- SAIFI - wskaźnik przeciętnej systemowej częstości przerw długich i bardzo długich,
- MAIFI - wskaźnik przeciętnej częstości przerw krótkich.

Przy czym przerwę krótką rozumiemy, jako przerwę w dostarczaniu energii elektrycznej trwającą powyżej 1 sekundy i nie dłużej niż 3 minuty natomiast przerwa długa i bardzo długa to przerwa trwająca powyżej 3 minut i nie dłużej niż 24 godziny.

Przedstawione wskaźniki ciągłości dostaw energii elektrycznej posłużyły jako kryterium optymalizacyjne w badaniach (Moskwa i in. 2019) dotyczących problematyki zmian konfiguracji. Badania zawierają analizę wpływu warunków pogodowych na wartości współczynników ciągłości dostaw energii elektrycznej. Proces optymalizacji przeprowadzono w środowisku MATLAB z wykorzystaniem algorytmów ewolucyjnych. Otrzymane wyniki wykazały, że zastosowanie odpowiedniego podziału sieci znacząco wpływa na poprawę wartości współczynników SAIDI i SAIFI. W najlepszym przypadku poprawa współczynników ciągłości zasilania wynosiła około 80 % w stosunku do wartości referencyjnych. Zaprezentowane badania wykazują, że zastosowanie optymalnej konfiguracji sieci realizowane poprzez odpowiednie rozmieszczenie łączników selekcjonujących ma wpływ na poprawę wskaźników ciągłości zasilania. Potwierdza to, że dotychczas stosowane w sieciach dystrybucyjnych stałe punkty podziału nie są rozwiązaniem optymalnym. Zaleca się, aby sieci dystrybucyjne średnich napięć miały możliwość dynamicznej rekonfiguracji celem poprawy funkcjonowania systemu elektroenergetycznego w różnych jego aspektach.

4. Podsumowanie i wnioski

Problematyka zmian konfiguracji w sieciach średnich napięć w Polsce jest zagadnieniem, badanym od wielu dekad, o czym świadczą liczne publikacje (Szostek 2002; Helt i Zduńczyk 2014; Bąchorek i Brożek 2012). Przedstawionych zostało wiele sposobów na rozwiązanie problemu jednakże nie opracowano takiego, który zostałby praktycznie wykorzystany i ostatecznie rozwiązał problem optymalnej konfiguracji sieci. We wczesnych badaniach do rozwiązywania problemu wykorzystywano matematyczne zależności oparte na pochodnych funkcji, obecnie wykorzystywane są różne algorytmy optymalizacyjne między innymi: algorytmy genetyczne, algorytmy ewolucyjne czy algorytmy hybrydowe, które wykazują dużą skuteczność w rozwiązywaniu problemów tej klasy. Współczesne systemy elektroenergetyczne charakteryzują się licznymi rozgałęzieniami i często współpracują z źródłami generacji rozproszonej. Posiadają zmienny charakter pracy, co spowodowane jest głównie zwiększeniem zapotrzebowania na energię elektryczną i wzrostem udziału źródeł generacji rozproszonej w produkcji energii elektrycznej, które z natury charakteryzują się dużą zmiennością w generowaniu energii. Wobec tego problematyka optymalnej konfiguracji sieci średnich napięć staje się zagadnieniem bardziej wymagającym. Z powodu tak zmiennego charakteru pracy systemu elektroenergetycznego utrzymanie jednej optymalnej konfiguracji sieci jest praktycznie niemożliwe. Jednym ze sposobów na rozwiązanie problemu optymalnej konfiguracji sieci może być zastosowanie dynamicznej optymalizacji konfiguracji sieci, która będzie odpowiedzią na bieżący rozkład zapotrzebowania i generacji. Dynamiczny charakter pracy systemu elektroenergetycznego wymuszał będzie zmianę podejścia do prowadzenia badań nad problematyką optymalnej konfiguracji sieci. Dotychczas stosowane podejście często oparte o analizy deterministyczne warto będzie uzupełnić o wyniki badań statystycznych i probabilistycznych. Połączenie podejścia deterministycznego z probabilistycznym umożliwi pełniejsze wyobrażenie i odwzorowanie pracy systemu elektroenergetycznego. Zatem problematyka optymalnej konfiguracji sieci średnich napięć jest nadal tematem aktualnym zwłaszcza w kontekście współpracy z generacją rozproszoną, o czym świadczą prace badawcze z ostatnich lat (Rekowski 2017; Kąkol 2017; Kąkol 2018).

5. Literatura

- Gawlik A (1996) Optymalizacja rozcięć sieci rozdzielczych pod kątem minimalizacji energii niedostarczonej na skutek awarii. Jakość i Użytkowanie Energii Elektrycznej Politechnika Częstochowska: 25-29.
- Kot A, Kulczycki J, Szypra W (2009) Możliwości redukcji strat w sieciach dystrybucyjnych średniego napięcia poprzez optymalną lokalizację rozcięć. Acta Energetica Nr 2 : 43-59.
- Helt P, Zduńczyk P (2013) Optymalizacja konfiguracji dla sieci rozdzielczych S_{Ni} nN. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej Nr 33: 107-110.
- Brożek J, Bąchorek W (2014) Optymalizacja struktur elektroenergetycznych sieci promieniowych. Electrical Engineering No 78 : 35-42.
- Bąchorek W, Brożek J (2012) Zastosowanie algorytmu ewolucyjnego do optymalizacji lokalizacji łączników w sieci rozdzielczej średniego napięcia. Electrical Engineering No 70: 151-158.
- Moskwa S, Koziol S, Siłuszczyk M, Galias Z (2019) Zastosowanie modelu pogodowego w optymalizacji lokalizacji punktów rozcięć w sieciach dystrybucyjnych. Przegląd Elektrotechniczny R.95 NR 2:117-122.
- Szostek T (2002) Nowa metoda optymalizacji układów pracy sieci rozdzielczych średniego napięcia. Energetyka Nr 9 : 639-648.
- Helt P, Zduńczyk P (2014) Możliwości optymalizacji konfiguracji rozległych sieci dystrybucyjnych S_{Ni} nN. Acta Energetica 4/21: 79–85.
- Bąchorek W, Brożek J (2012) Optymalizacja struktur elektroenergetycznych sieci promieniowych z wykorzystaniem algorytmów sztucznej inteligencji. Electrical Engineering No 70 : 135-142.
- Rekowski R (2017) Problematyka doboru współczynnika czułości algorytmu rekonfiguracji sieci SN. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki PG: 103-106.
- Kąkol A (2017) Wpływ wybranych koncepcji rekonfiguracji sieci średniego napięcia na poziom strat energii. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej :129-132.
- Kąkol A (2018) Symulacja dobowych warunków pracy sieci SN przy zmiennych warunkach zapotrzebowania. Acta Energetica 51-57.