

JACEK A. SOROKA¹⁾, ZBIGNIEW ROSŁANIEC²⁾, ELWIRA K. WRÓBLEWSKA¹⁾

Barwniki solwatochromowe w badaniach struktury polimerów

CZ. I. PROFILE DYFUZJI W POLI(TEREFTALANIE BUTYLENU)^{*)}

SOLVATOCHROMIC DYES IN POLYMERS STRUCTURES INVESTIGATIONS. Part I. DIFFUSION PROFILES IN POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE)

Summary — A new method of polymer supramolecular structure investigation, on the basis of evaluation of dissolved solvatochromic dye permeation, is presented. Diffusion profiles (Figs 3—5) of merocyanine-like dye [formula (1)], dissolved in 1,2-dichlorobenzene, in poly(butylene terephthalate) (PBT) have been analysed. Digital microscopic images of samples indicate that the dye migration process is a complex one. Diffusion coefficients, determined on the base of II Fick's law, prove that there are at least two parallel paths of dye penetration via two types of penetration channels differing in polarity — wider and narrower. Diffusion coefficients characterising these two types of channels have been compiled (Table 1).

Key words: polymer supramolecular structure, diffusion, solvatochromic dyes, merocyanine, PBT, local polarity.

Struktura nadcząsteczkowa polimerów na poziomie mikroskopowym i jej wpływ na właściwości tworzyw jest obecnie jednym z poważniejszych problemów fizykochemii polimerów; dotyczy on zwłaszcza kopolimerów blokowych [1, 2], projektowanych i wytwarzanych do konkretnych zastosowań. Zdolność polimerów do separacji fazowej prowadzącej do nanostruktur [3, 4] oraz występowanie mikrofaz [5] ma istotne znaczenie, bowiem przekłada się na makroskopowe właściwości mechaniczne, decydujące o praktycznej przydatności materiału polimerowego. Badania struktury wykonuje się wieloma metodami — zarówno czysto fizycznymi, jak i chemicznymi lub fizykochemicznymi. Typowe metody fizyczne polegają na pomiarze efektów rozpraszania różnych typów promieniowania, mianowicie laserowego, rentgenowskiego (SAXS) lub neutronów (SANS), a także fal dźwiękowych [6]. Inną grupę stanowią pomiary mikroskopowe, w tym transmisyjna mikroskopia elektronowa, refleksyjna mikroskopia skaningowa oraz optyczna mikroskopia fazowa [7]. Wielu informacji dostarczają pomiary stratności dielektrycznej w warunkach

zmiennej częstotliwości oraz analiza widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego sond spinowych wprowadzonych do polimerów, uwzględniające wewnętrzną dynamikę polimerów. Osobną grupę badań stanowią metody fizykochemiczne analizujące postęp dyfuzji wybranych czynników przenikających (penetrantów).

Każda z wymienionych wyżej metod dostarcza głównie informacji fragmentarycznych, często bezpośrednio niedostępnych, wymagających więc odpowiednich procedur wyodrębniania. Interesujące jest wykorzystywanie do tego celu metod dyfuzyjnych, zwłaszcza prowadzących do uzyskania profili dyfuzji, z których można wnioskować o strukturze nadcząsteczkowej polimeru i sposobie jej zmiany w trakcie oddziaływania z czynnikiem przenikającym.

Jedną z wielu klasycznych metod badania polimeru pod względem jego podatności na przenikanie jest metoda grawimetrycznej oceny postępu dyfuzji z fazy gazowej (tzn. z nasyconej pary ciekłych związków organicznych) do polimeru, stosowana do badania cienkich kształtek i folii. Inne ze znanych metod oceny procesu dyfuzji polegają na pomiarze powstałych w jej wyniku naprężeń wewnętrznych [8], na pomiarze gęstości optycznej i określania na jej podstawie sumarycznej ilości barwnika pochłoniętego w podwyższonej temperaturze [9], na badaniu wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) ⁴He na atomach siarki wybranego barwnika azowego [10], a także na mikrodensytometrycznym ozna-

¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zakład Analizy Instrumentalnej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, sorja@carbon.tuniv.szczecin.pl

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

^{*)} Artykuł opiera się na wystąpieniu przedstawionym w ramach Konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2001”, Międzyzdroje, 6—8 czerwca 2001 r.

czaniu znacznika optycznego (zwykle jodu) dodanego do czynnika przenikającego [11—13].

Dyfuzyjne metody badań prowadzono z użyciem różnych czynników przenikających i rozmaitych polimerów, np. w układach metanol/poli(metakrylan metylu) [14], *n*-heksan/polistyren [15] i aceton/poli(chlorek winylu) [16]. Do opracowywania wyników wykorzystywano także funkcję *erf* (*error function* = funkcja błędu) wynikającą z II prawa dyfuzji Ficka [10].

Dobór temperatury procesu, ciśnienia, rodzaju czynnika przenikającego (polarność, wymiary cząsteczek) oraz barwnika solwatochromowego [17—20] (wymiary cząsteczek, polarność własna, typ solwatochromii) umożliwia wszechstronne badanie nanostruktur polimerowych nie tylko pod względem ich wymiarów, ale także lokalnej mikropolarności; powinno to ułatwić identyfikację obserwowanego kanału przenikania [21].

Barwniki solwatochromowe mogą przejawiać swoje właściwości w rozmaity sposób — w teorii wyróżnia się aż 32 typy solwatochromii, z czego 9 jest najczęściej spotykanych. Jeżeli N (*Negative*), P (*Positive*) i Z (*Zero*) oznaczają, odpowiednio, solwatochromię ujemną, dodatnią i jej brak, to tych 9 typów barwników można oznaczyć jako N, P, PP, PPN, PNN, NN, PZN, PZ i ZN. Solwatochromia typu P oznacza, że barwnik ma długofalowe pasmo absorpcji przesuujące się liniowo wraz ze wzrostem polarności ośrodka (wyrażanej najczęściej w skali Reicharda—Dimrotha) w kierunku małych energii wzbudzenia. W przypadku solwatochromii typu N kierunek przesuwania się pasma absorpcyjnego jest przeciwny do podanego wyżej. Stałość położenia pasma wraz ze zmianą polarności ośrodka oznacza solwatochromię typu Z.

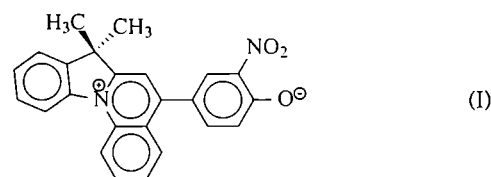
W niniejszej publikacji przedstawiamy nową metodę badawczą, która dostarcza informacji o strukturze nadcząsteczkowej polimeru na podstawie analizy przenikania rozpuszczalnika z sondą solwatochromową [merocyjanina, por. wzór (I)], pozwalającą na wyznaczenie profilu dyfuzji towarzyszącej na początkowym etapie temu procesowi przenikania. Metoda nasza polega na precyzyjnej, optycznej ocenie dyfuzji barwników solwatochromowych, wrażliwych na zmiany polarności środowiska. Wykorzystuje się w niej wysokiej jakości cyfrowe przetworniki obrazu, profesjonalne oprogramowanie do analizy cyfrowych obrazów oraz specjalne oprogramowanie umożliwiające dopasowywanie teoretycznych funkcji nieliniowych zawierających składowe nieelementarne do wyników pomiarów. Uzyskane dane liczbowe stanowią ilościowe informacje o badanym polimerze.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

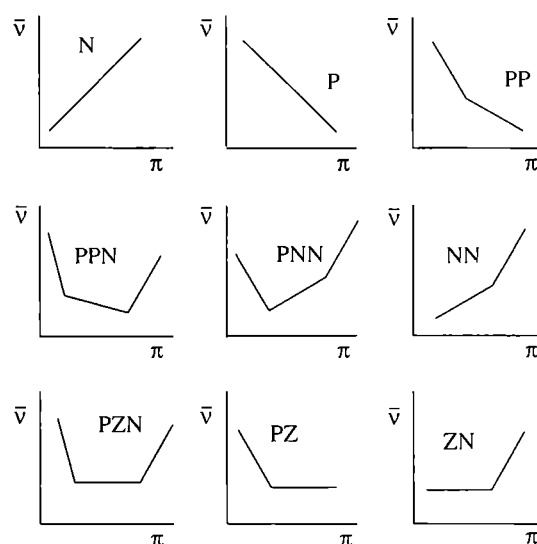
Materiały

Badany materiał polimerowy stanowił granulaty poli(tereftalanu butylenu) (PBT — „Eldur 27”, kolor naturalny, partia 120/96, Jelchem-Polimery SA, Jelenia

Góra). Do polimeru wprowadzano solwatochromową merocyjaninę o wzorze (I), wykorzystując jej nasycony roztwór (<1% mas.) w 1,2-dichlorobenzenie.



Merocyjaninę czyli 5-(3-nitro-4-fenolan) 7,7-dimetylo-7H-indolo[1,2-a]chinoliniowy sporządzano *in situ* z nadchloranu 5-(3-nitro-4-hydroksyfenylo)-7,7-dimetylo-7H-indolo[1,2-a]chinoliniowego w wyniku działania bezwodnego węgla potasowego. Wyjściowy nadchloran otrzymuje się z difenylaminy w wieloetapowej syntezie, której kluczowym etapem jest fotochemiczne zamknięcie pierścienia pirydyny [17, 18, 22]. Stosowana merocyjanina wykazywała solwatochromię typu PNN (rys. 1) [21], odpowiadającą modelowi VBHB współlistnienia trzech typów stanów podstawowych [19].



Rys. 1. Dziewięć najczęściej spotykanych typów solwatochromii przedstawionych jako zależność położenia maksimum długofalowego pasma absorpcji (wyrażonego liczbą falową $\bar{\nu}$) od polarności rozpuszczalnika (π); omówienie symboli — patrz tekst

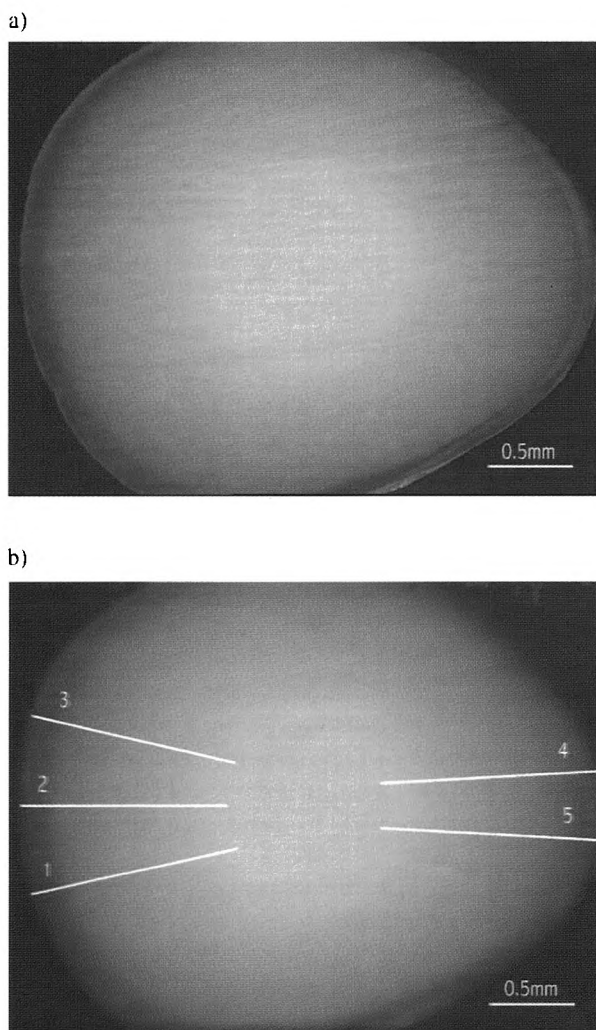
Fig. 1. Fig. 1. Nine most typical examples of solvatochromism presented as a dependence of long wavelength absorption maximum (expressed as wave number $\bar{\nu}$) on solvent polarity (π); symbols explanations — see text

Metodyka badań

Roztwór merocyjaniny wprowadzano do granulatu PBT metodą spęcznieniowo-dyfuzyjną. Proces równoczesnego spęcznienia i barwienia przeprowadzono w temp. $70 \pm 1^\circ\text{C}$ w ciągu 144 h. Granulat wyjęty z roztworu barwnika i pozostawiony w temperaturze barwienia na 12 h w celu odparowania rozpuszczalnika (pe-

netranta) dzielono na plastry grubości $1,0 \pm 0,2$ mm, po czym umieszczano przed obiektywem mikroskopu optycznego („NICON Eclipse E600”) wyposażonego w kamerę („CCD Multi System Color”) i fotografowano w białym świetle odbitym. Uzyskany obraz przekroju polimeru barwionego metodą dyfuzyjną analizowano komputerowo, mierząc zależność intensywności zabarwienia w funkcji odległości od powierzchni granulki (w głąb). Ze względu na trudne do uniknięcia defekty powierzchni, pierwotny obraz uśredniano za pomocą procedury rozmycia typu Gaussa z zadaną szerokością, liczoną w pikselach obrazu.

Stężenie barwnika w poszczególnych miejscach polimeru wyznaczano z cyfrowego obrazu w postaci CMYK (Cyan-Magenta-Yellow-Black) w odniesieniu do czterokolorowego druku reprodukcji analizowanego obrazu, po



Rys. 2. Obrazy mikroskopowe próbki PBT: (a) — pierwotny (z widocznymi defektami po cięciu nożem) oraz (b) — rozmyty gaussowsko, szerokość 8 pikseli; linie oznaczają tor pomiaru stężenia barwnika

Fig. 2. Microscopic images of PBT samples: (a) — original (with visible defects caused by knife cutting) and (b) — Gaussian diffused, width 8 pixels; lines indicates the trajectories of dye concentration measurements

uprzednim cyfrowym zrównoważeniu bieli i szarości, na podstawie intensywności składowych barwy M (Magenta) — purpurowej i C (Cyan) — niebieskozielonej. W ten sposób uzyskiwano profile dyfuzji wybranej składowej barwy.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rysunku 2 przedstawiono barwne obrazy mikroskopowe wybranego fragmentu przekroju barwionej granulki PBT. Obraz na rysunku 2a uwidacznia defekty powierzchniowe spowodowane użytym do cięcia nożem, zaś na rys. 2b widoczny jest fragment rozmyty gaussowsko z zadanym promieniem 8 pikseli. Białymi liniami zaznaczono tor, wzdłuż których mierzono stężenie barwnika.

Dalszą analizę prowadzono posługując się równaniami wynikającymi z II prawa dyfuzji Ficka:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \dots \quad (1)$$

Gdy przyjmie się założenie dyfuzji do obiektu płaskiego [fakt, że rzeczywiście obiekty użyte w badaniach (granulki) były walcowate, można z małym błędem pomijając, zważywszy, że głębokość wnikania barwnika była znacznie mniejsza od promienia granulki] oraz warunki zgodne z typowymi ograniczeniami brzegowymi (gdy $t = 0$, to $c_1, c_2, \dots = 0$; gdy $x = 0$, to $c_1 + c_2 + \dots = c$, oraz $D_1, D_2, \dots = \text{const}$), wówczas równanie (1) można zapisać następująco:

$$c = c_1 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}} e^{-y^2} dy \right] + c_2 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}} e^{-y^2} dy \right] + \dots \quad (2)$$

Uproszczona postać równania (2) to:

$$c = a_0 + a_1 \operatorname{erf}(a_2 x) + a_3 \operatorname{erf}(a_4 x) + \dots \quad (3)$$

gdzie: $\operatorname{erf}(ax) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ax} e^{-y^2} dy$, a_1 oraz a_3 — odpowiadają stężeniom c_1 oraz c_2 , a_2 oraz a_4 zawierają pełną informację o współczynnikach dyfuzji D_1 i D_2 .

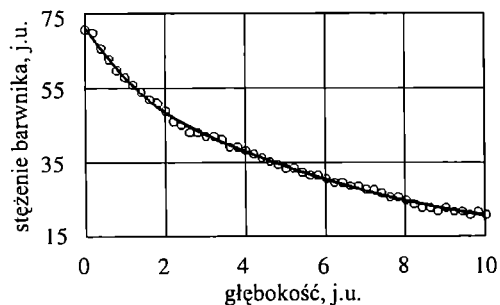
Współczynniki a_1 i a_3 umożliwiają wyznaczenie udziału różnych dróg migracji barwnika w sumarycznym procesie dyfuzji oraz spełniają założenie $a_1 + a_3 \leq a_0$ (relacja ta występuje w warunkach zrównoważonej bieli). Na podstawie znalezionych wartości a_2 i a_4 (argumentów nieelementarnej funkcji erf) można obliczyć poszukiwane współczynniki dyfuzji z następującego równania:

$$D_i = \frac{1}{4a_i^2 t} \quad (4)$$

gdzie: t — czas trwania procesu dyfuzji, tj. czas upływający od chwili umieszczenia granulatu w roztworze barwnika do chwili wyjęcia go z tego roztworu.

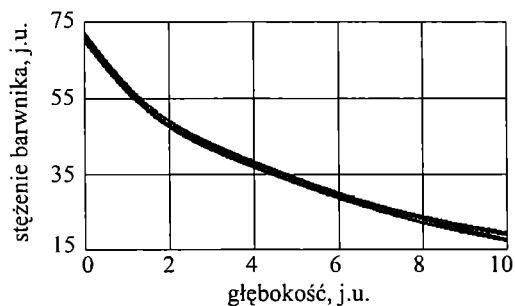
Dopasowanie krzywej opisanej ograniczoną do dwóch członów funkcją (3) do wyników doświadczal-

nych zrealizowano nieliniową metodą najmniejszych kwadratów, zawartą w pakiecie programów „Medson M48”.



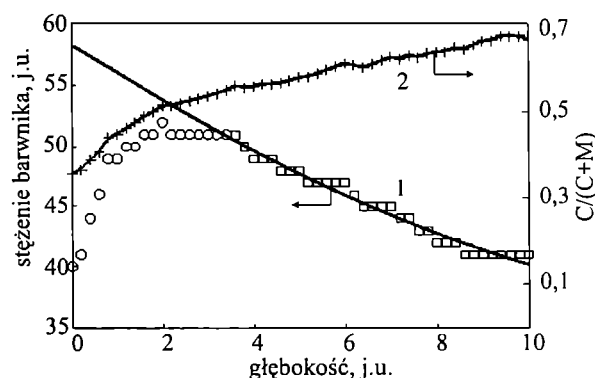
Rys. 3. Profil dyfuzji barwnika w PBT; porównanie przebiegu krzywej wg równania (3) z punktami doświadczalnymi
Fig. 3. Diffusion profile of the dye in PBT; comparison of the curve according to equation (3) with experimental points

Analiza przedstawionego na rys. 3 profilu dyfuzji, wskazuje na złożony proces migracji barwnika. Widoczne są różne kąty nachylenia krzywej w przedziałach 0—2 i 2—10 j.u. głębokości świadczące o istnieniu co najmniej dwóch głównych dróg penetracji o odmiennych współczynnikach dyfuzji. Analizując obraz mikroskopowy wzdłuż różnych torów (rys. 4) uzyskuje się podobne wyniki prowadzące do tego samego wniosku.



Rys. 4. Profile dyfuzji barwnika w PBT wyznaczone wzdłuż różnych torów
Fig. 4. Diffusion profiles of the dye in PBT determined along various trajectories

Bardzo dobra zgodność dwuczłonowego modelu z wynikami doświadczalnymi mierzona współczynnikiem korelacji (R) bliskim 0,999 (tabela 1) oraz wyraźny podział wyznaczonych współczynników dyfuzji na dwie grupy (różniące się 25—40-krotnie) świadczą o dwóch możliwościach przebiegu procesu migracji barwnika. Obecność dwóch równoległych dróg dyfuzji dowodzi niejednorodności przenikania polimeru. Oznacza to, że w badanym polimerze istnieją, ogólnie biorąc, dwa rodzaje nanokanałów — szersze i węższe, rozumiane jako istniejące lub indukowane przez rozpuszczalnik w amorficznych fragmentach materiału polimerowego drogi dyfuzji do wnętrza, powodujące różnice szybkości dyfuzji. Różnice w wartościach współczynników dyfuzji zarówno w szeregu D_1 , jak i (mniejsze) w szeregu D_2 (najmniejsze wartości w przypadku profilu 4) wynikają z niezbyt precyzyjnie wyznaczonych torów, które powinny być jednocześnie prostopadłe do powierzchni i kierować się ku centrum granuli. Istnieje zatem ko-



Rys. 5. Profil dyfuzji barwnika w PBT w obszarze składowej niebieskozielonej barwy (C); \circ i \square — punkty pomiarowe, krzywa 1 — odpowiada jednoczłonowemu równaniu (3) z pominięciem danych \circ , krzywa 2 — określa udział składowej niebieskozielonej w białym świetle
Fig. 5. Diffusion profile of the dye in PBT for an area of blue-green component of a colour (C); \circ and \square — measurement points, curve 1 — relates to one-term equation (3) and neglects \circ data, curve 2 determines a blue-green component share in white light

Tabela 1. Parametry dyfuzji w PBT merocyjaniny rozpuszczonej w 1,2-dichlorobenzenu

Table 1. Diffusion parameters of the merocyanine dye, dissolved in 1,2-dichlorobenzene, in PBT

Parametr	Profil					Średnia
	1	2	3	4	5	
$D_1, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$6,14 \cdot 10^{-13}$	$6,74 \cdot 10^{-13}$	$8,29 \cdot 10^{-13}$	$5,03 \cdot 10^{-13}$	$7,04 \cdot 10^{-13}$	$6,84 \cdot 10^{-13}$
Błąd D_1 , %	15,02	13,68	11,11	15,41	13,10	13,47
Udział kanału typu 1 ⁾	0,75	0,76	0,78	0,75	0,77	0,762
$D_2, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$2,19 \cdot 10^{-14}$	$2,09 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-14}$	$2,08 \cdot 10^{-14}$	$2,10 \cdot 10^{-14}$	$2,10 \cdot 10^{-14}$
Błąd D_2 , %	2,38	2,49	2,54	2,51	2,49	2,49
Współczynnik korelacji, R	0,9982	0,9991	0,9988	0,9992	0,9989	0,9988

⁾ Dotyczy kanałów szerszych i był określany wizualnie z założeniem stałego stężenia barwnika w przekroju nanokanału; udział kanałów typu 2 (węższych) jest uzupełnieniem do jedności.

nieczność wybierania w przyszłości w sposób bardzo precyzyjny torów profili z uwzględnieniem wymiaru i kształtu badanej próbki barwionego tworzywa.

W polimerach krystalicznych — oprócz fragmentów krystalicznych — pomiędzy dużymi sferolitami oraz w obszarach dużego upakowania między lamelami można również wyróżnić obszary amorficzne, które wykazują odmienną polarność niż obszary krystaliczne. Polarność jest tu rozumiana jako oddziaływanie międzycząsteczkowe barwnik/rozpuszczalnik/polimer, mierzone energią wzbudzenia długofalowego pasma absorpcyjnego użytego barwnika solwatochromowego.

W celu potwierdzenia wspomnianej różnicy polarności, dokonaliśmy ponownego pomiaru stężenia barwnika, jednak tym razem jedynie w zakresie składowej niebieskozielonej (Cyan), charakteryzującej badany barwnik w otoczeniu niepolarnym. Uzyskany profil (rys. 5) odbiega znacznie kształtem od wyznaczonego wcześniej (rys. 3), zwłaszcza w obszarze bliskim powierzchni granulki gdzie obserwuje się silny spadek intensywności. Obszar ten o dużym stężeniu barwnika nie jest jednak miarodajny ze względu na występujące interferencje odcieni, dlatego też w dalszych rozważaniach zajęliśmy się obszarem leżącym głębiej ($> 3,6$ j.u.). Dopasowanie wyników uzyskanych za pomocą równania (3) ograniczonego do jednego członu *erf* doprowadziło do wartości $D_1 = 10,35 \pm 0,52 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, zatem dość zbliżonej z wartością wyznaczoną w przypadku szybszego procesu dyfuzji ($6,84 \cdot 10^{-13}$, tabela 1). Świadczy to o rzeczywistej różnicy polarności lokalnej obu typów kanałów przenikania. Udział składowej niebieskozielonej zwiększa się wraz z głębokością (krzywa 2 na rys. 5), zatem na tej podstawie, znając typ solwatochromii stosowanego barwnika, można wnioskować o polarności mikrootoczenia, która maleje w tym samym kierunku. Ponadto wynika z tego, że kanały wąskie (występujące trzykrotnie częściej — por. udziały w tabeli 1), charakteryzujące się mniejszymi współczynnikami dyfuzji, są bardziej polarne niż mniej liczne kanały szerokie. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną PBT, można zaryzykować twierdzenie, że kanały polarne leżą wzdłuż granic mikrofaz aromatycznych i alifatycznych, bowiem tylko tam znajdują się polarne centra makrocząsteczki — grupy karboksylowe. Na koniec należy podkreślić, że najważniejszym czynnikiem w omawianym procesie dyfuzji jest wnikaający penetrant — 1,2-dichlorobenzen o małej cząsteczce powodujący pęcznienie; dopiero za nim podąża barwnik (merocyjanina) stający się z czasem markerem uwiecznionym w polimerze. W zależności od rodzaju tego czynnika (wymiary, kształt cząsteczki, moment dipolo-

wy itd.) wewnątrz tego samego polimeru mogą zachodzić różne zmiany lokalne mikrostruktury, a tym samym m.in. i polarności, co w efekcie wywołuje zmiany również w skali makroskopowej, wykrywane metodą przedstawioną w niniejszym artykule.

LITERATURA

1. Sperling L. H.: „Introduction to Physical Polymer Science”, J. Wiley, Nowy Jork—Chichester—Brisbane—Toronto—Singapur 1992.
2. Steller R., Żuchowska D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **42**, 1032.
3. Przygocki W., Włochowicz A.: „Fizyka polimerów — wybrane zagadnienia”, PWN, Warszawa 2001.
4. Fetters L. J., Thomas E. L.: „Model Polymers for Material Sciences” w „Structure and Properties of Polymers” (red. Thomas E. L.), VCH — Weinheim, Nowy Jork—Bazylea—Cambridge—Tokio 1993.
5. Privalko V. P.: „Polymer Structures, Thermodynamics and Morphology” w „Performance of Plastics” (red. Brostow W.), Hanser Publisher, Monachium 2000.
6. Lembicz F., El Fray M., Majszczyk J., Słonecki J.: „Ultrasonic Characterization of Block Copolymers” w „Block Copolymers” (red. Calleja F. J. B., Roslaniec Z.), Marcel Dekker Inc., Nowy Jork—Bazylea 2000.
7. Thomas E. L., Talmon Y.: *Polymer* 1978, **19**, 225.
8. Grzywna Z. J., Stolarczyk J.: *Polimery* 2001, **46**, 351.
9. Slark A. T., Haddgett P. M.: *Polymer* 1999, **40**, 4001.
10. Shearmur T. E., Drew D. W., Clough A. S., van der Grinten M. G. D., Slark A. T.: *Polymer* 1996, **37**, 2695.
11. Thomas N., Windle A. H.: *Polymer* 1978, **19**, 255.
12. Petropoulos J. H., Sanopoulou M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1988, **26**, 1087.
13. Sanopoulou M., Petropoulos J. H.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1992, **30**, 971.
14. Thomas N., Windle A. H.: *Polymer* 1977, **18**, 1195.
15. Drake P. A., Bohn P. W.: *Anal. Chem.* 1994, **66**, 79.
16. Perry K. L., McDonald P. J., Randall E. W., Zick K.: *Polymer* 1994, **35**, 2744.
17. Soroka K. B., Soroka J. A.: *Tetrahedron Letters* 1980, **21**, 4631.
18. Soroka K. B., Soroka J. A.: *Chem. Scr.* 1989, **29**, 167.
19. Soroka J. A., Soroka K. B.: *J. Phys. Org. Chem.* 1991, **4**, 592.
20. Soroka K. B., Soroka J. A.: *J. Phys. Org. Chem.* 1997, **10**, 647.
21. Soroka J. A., Wróblewska E. K., Soroka K. B.: *Pol. J. Chem.*, w druku.
22. *Pat. polski* 147 726 (1989).