NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE ENGINEERING SCIENCES AND TECHNOLOGIES
2(9) • 2013

ISSN 2080-5985

Marta K. Żebrowska
Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
e-mail: marta.zebrowska@ue.wroc.pl

ZWIĄZKI FLUOROORGANICZNE – PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIE I SKUTKI ICH OBECNOŚCI W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM

Streszczenie: Uważa się, że fluor jest pierwiastkiem szkodliwym nie tylko dla żywych organizmów, w tym dla człowieka, ale również dla jego otoczenia. Związki fluoroorganiczne przyczyniają się do znacznej degradacji środowiska przyrodniczego, powodują powstawanie obszarów o zmniejszonej koncentracji ozonu, czyli tzw. dziur ozonowych, i do generowania efektu cieplarnianego. W pracy, będącej przeglądem literatury, przedstawiono gałęzie przemysłu, w których związki fluoroorganiczne są powszechnie stosowane, problemy środowiskowe związane z ich występowaniem w przyrodzie oraz wskazano na odmienny typ oddziaływania w porównaniu z nieorganicznymi związkami fluoru. Wśród obecnie występujących na rynku produktów wyszczególniono między innymi połączenia chlorofluorowęglowe i ich analogi, polimery fluorowe, ciecze jonowe, preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne, środki ochrony roślin, barwniki oraz wskazano związki fluoroorganiczne naturalnie występujące w przyrodzie.

Słowa kluczowe: fluor, fluorki, związki fluoroorganiczne, przemysł chemii organicznej.

1. Wstęp

Wiele uwagi poświęca się nieorganicznym związkom fluoru, które powszechnie występują w przyrodzie, m.in. w skorupie ziemskiej, glebie, wodzie i atmosferze. Okazuje się, że fluorki, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego (pochodzące z wytwórni kwasu fosforowego, hut żelaza, aluminium i szkła, elektrowni węglowych i elektrociepłowni), wywierają niekorzystny wpływ na wszystkie organizmy żywe, w tym człowieka, ze względu na wysoką toksyczność [Tressaud 2006].

Odmienną grupę pod względem zastosowania i oddziaływania na środowisko stanowią związki fluoroorganiczne. Mimo że fluor jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w środowisku, to prawie w ogóle nie występuje w przyrodzie w postaci związków organicznych. Związki fluoroorganiczne, obecne w środowisku przyrodniczym, są nieliczne, a te, które w nim występują, mają głównie pochodzenie antropogeniczne.

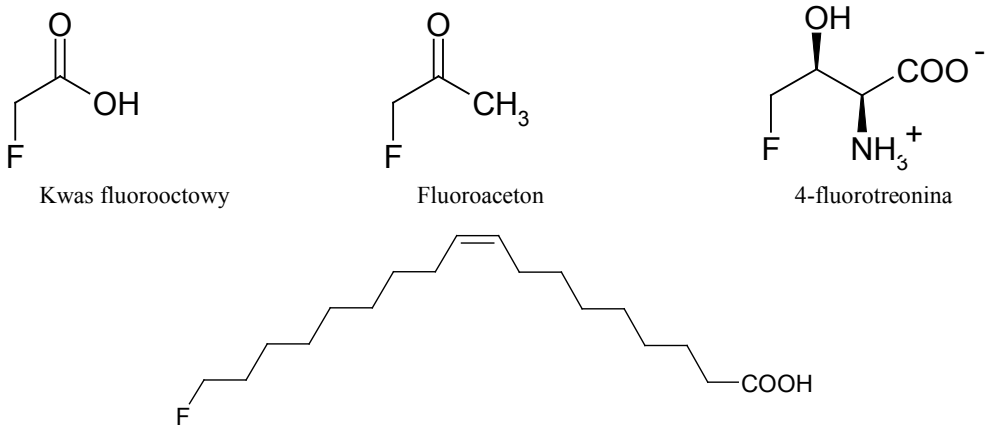
Organiczne związki fluoru charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami, m.in. dużą stabilnością w środowisku przyrodniczym oraz w warunkach użytkowania, niską reaktywnością i toksycznością. Dodatkowo związki te wykazują szczególnie dużą odporność chemiczną i termiczną spowodowaną występowaniem w cząsteczce wiązań C – F. Energia tego wiązania (znacznie przewyższająca energię wiązania C – C) jest powodem odmiennych właściwości fluoropochodnych organicznych w porównaniu z pozostałymi halogenopochodnymi [Dolbier 2005]. Substancje fluoroorganiczne, w przeciwieństwie do nieorganicznych związków fluoru, w większości wykazują brak toksyczności, obojętność chemiczną i fizjologiczną, co pozwala na ich zastosowania w rozmaitych produktach codziennego użytku. Te szczególne cechy spowodowały, że produkty zawierające atomy fluoru należą do droższych materiałów wytwarzanych na skalę przemysłową. Różnorodne związki fluoroorganiczne są powszechnie stosowane m.in. jako media chłodzące, czynniki spieniające i gaśnicze, propelenty, substancje smarujące, plastyfikatory, przepony w elektrolizerach, membrany jonowymienne, anestetyki, środki uspokajające i przeciwlękowe, substytut krwi, radiofarmaceutyki, kosmetyki, środki bakterio- i grzybobójcze, środki ochrony roślin czy barwniki.

Wiedza na temat wpływu związków fluoroorganicznych na otaczającą nas przyrodę stale się poszerza. Niestety, związki te przyczyniają się do znacznej degradacji środowiska przyrodniczego w porównaniu z nieorganicznymi związkami fluoru. Przede wszystkim powodują systematyczne zubożanie warstwy ozonu w stratosferze (od kilku lat obserwuje się odbudowę ozonosfery w wyniku wprowadzenia ograniczeń stosowania połączeń chlorofluorowęglowych), który pełni rolę warstwy ochronnej, zatrzymuje bowiem nadmiar szkodliwego, krótkofalowego promieniowania wysyłanego przez Słońce oraz absorbuje promieniowanie podczerwone emitowane przez powierzchnię Ziemi, nie dopuszczając do jej nadmiernego ochłodzenia. Niszczenie ozonu stratosferycznego powoduje powstawanie obszarów o zmniejszonej jego koncentracji, czyli tzw. dziur ozonowych, i generowanie efektu cieplarnianego [Foltynowicz, Wachowski 2009; McCulloch 2003].

Oprócz popularnych zastosowań związków fluoroorganicznych w wielu innych gałęziach przemysłu fluor ma coraz większe znaczenie. Celem pracy jest przedstawienie podstawowych kierunków zastosowania związków fluoroorganicznych, problemów środowiskowych związanych z ich występowaniem w przyrodzie oraz wskazanie odmiennego typu oddziaływania w porównaniu z nieorganicznymi związkami fluoru. O ile związki nieorganiczne fluoru w większości są szkodliwe w nadmiarze dla organizmów żywych, o tyle związki fluoroorganiczne szkodzą głównie otoczeniu człowieka.

2. Naturalnie występujące związki fluoroorganiczne

Mimo iż fluor jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w środowisku, to prawie w ogóle nie występuje w przyrodzie w postaci związków organicznych. Wśród naturalnie występujących związków organicznych zawierających fluor (żaden z nich



Rys. 1. Wybrane naturalnie występujące związki fluoroorganiczne

Źródło: opracowanie własne.

nie zawiera więcej niż jeden atom fluoru) wyróżnia się m.in.: kwas fluorooctowy (składnik roślin trujących *Dichapetalum gastrolobium*, *Oxylobium spp*. występujących w klimacie suchym), fluoroaceton (składnik rośliny *Acacia georginea*), w-fluoro, pochodna kwasu oleinowego (w-fluoro-oleic acid to składnik afrykańskiej rośliny *Dichapetalum toxicarium*, w której nasionach jest do 1800 ppm związków fluoroorganicznych w suchej masie) [Hamilton, Harper 1997] oraz 4-fluorotreoninę (składnik różnego gatunku tlenowych bakterii Gram-dodatnich w rzędzie promieniowców z rodzaju *Streptomyces*) (rys. 1) [Dolbier 2005]. Pozostałe związki fluoroorganiczne stosowane w licznych i różnorodnych gałęziach przemysłu otrzymywane są syntetycznie.

3. Połączenia chlorofluorowęglowe i ich analogi

Freony oznaczane akronimem CFC (*chlorofluorocarbon*) tworzą grupę chloro- i fluoropochodnych węglowodorów alifatycznych (przede wszystkim metanu i etanu). W środowisku przyrodniczym wyróżnia się niewielkie ilości połączeń chlorofluorowęglowych pochodzenia naturalnego (występujących w gazach ekshalowanych przez wulkany, m.in. $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CHF_2Cl, CCl_2FCClF_2 o stężeniu 0,4-160 ppb) oraz przede wszystkim połączenia pochodzenia antropogenicznego uwalniane w wyniku działalności gospodarczej człowieka. Jeszcze do niedawna freony stanowiły znaczną większość produkowanych przemysłowo organicznych związków fluoru. Ich produkcja rozwijała się aż do lat 90. XX wieku, kiedy uznano je za szkodliwe dla środowiska [McCulloch 2003].

Freony w warunkach otocznia (w temp. pokojowej, pod ciśnieniem atmosferycznym) mają postać gazu. Związki te są przezroczyste, niepalne i niewybuchowe.

Odznaczają się dobrymi właściwościami dielektrycznymi (niską wartością przewodnictwa elektrycznego) oraz termodynamicznymi (m.in. niską objętością właściwą, optymalną temperaturą skraplania, odpowiednio wysoką wartością ciepła parowania, wysokim stopniem sprężania, temperaturą wrzenia w zakresie –40-0°C, niską wartością przewodnictwa cieplnego, niską wartością napięcia powierzchniowego). Dodatkowo charakteryzują się dużą stabilnością w środowisku przyrodniczym oraz w warunkach użytkowania, niską toksycznością i reaktywnością, są obojętne chemicznie (nie powodują korozji materiałów konstrukcyjnych) i mają charakter lipofilowy.

Szczególne właściwości fizykochemiczne freonów przyczyniły się do ich praktycznego wykorzystania w wielu dziedzinach. Początkowo połączenia chlorofluoroorganiczne znalazły zastosowanie jako czynniki chłodnicze w domowych lodówkach, zamrażarkach, przemysłowych urządzeniach chłodniczych oraz stacjonarnych i ruchomych urządzeniach klimatyzacyjnych. Mechanizm działania freonów polega na absorpcji ciepła przez odparowanie w niższej temperaturze i przy niższym ciśnieniu, które następnie oddawane jest w wyniku kondensacji w wyższej temperaturze i przy wyższym ciśnieniu. Pierwszym nowoczesnym czynnikiem chłodniczym był dichlorodifluorometan (zastąpił m.in. amoniak, chlorek metylu, ditlenek siarki i węglowodory stosowane wcześniej jako chłodziwo). Freony były także wykorzystywane jako czynniki rozpylające w różnego rodzaju aerozolach (kosmetykach, środkach farmakologicznych, środkach ochrony roślin itp.), jako ciecze czyszczące elementy urządzeń elektronicznych, jako rozpuszczalniki na potrzeby elektroniki oraz jako czynniki spieniające do produkcji pianek z tworzyw sztucznych [McCulloch 1999; Foltynowicz, Wachowski 2009; Wachowski i in. 2001].

Pomimo licznych zalet, jakimi charakteryzują się freony, szybko okazało się, że ich trwałość, nietoksyczność i bierność chemiczna wywierają znaczący wpływ na degradację środowiska przyrodniczego. Emisja do atmosfery związków chlorowcoorganicznych (szczególnie freonów i halonów) przyczyniała się do systematycznego zubażania warstwy ozonu w stratosferze, prowadząc do efektu cieplarnianego (zjawiska wzrostu temperatury przy powierzchni Ziemi na skutek gromadzenia się w górnych warstwach troposfery gazów charakteryzujących się zdolnością do absorpcji długofalowego promieniowania podczerwonego) [Kim i in. 2011; Kirszensztejn i in. 2003]. Ozon w atmosferze ziemskiej pełni funkcję warstwy ochronnej. Zatrzymuje nadmiar szkodliwego krótkofalowego promieniowania wysyłanego przez Słońce (UV-B o zakresie długości fali 280-320 nm) oraz absorbuje promieniowanie podczerwone emitowane przez powierzchnię Ziemi, nie dopuszczając do jej nadmiernego ochłodzenia. Zanik stratosferycznego ozonu jest powodowany przez fotolityczny rozkład z uwolnieniem atomowego chloru lub bromu, trwałych chemicznie na powierzchni Ziemi i w troposferze połączeń halogenowęglowych. W wyniku oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania UV na połączenia halogenowęglowe dochodzi do wydzielenia wysokoreaktywnych atomów chloru, które następnie reagują z ozonem w szeregu złożonych reakcji [Dolbier 2005; Zieńko, Stelmasiak 1993; Foltynowicz, Wachowski 2009]:

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$
$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$
$$\underline{ClO^{\bullet} + O \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2}$$
$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$$

Niszczenie ozonu stratosferycznego przyczynia się do powstawania obszarów o zmniejszonej jego koncentracji, czyli do tworzenia się tzw. dziur ozonowych i wzrostu emisji promieniowania nadfioletowego na Ziemię, powodując szereg konsekwencji.

Połączenia chlorofluorowęglowe charakteryzują się znacznym potencjałem niszczenia stratosferycznego ozonu (ODP – *Ozone Depletion Potential*) oraz potencjałem tworzenia efektu cieplarnianego (GWP – *Global Warming Potential*). Potencjał destrukcji stratosferycznego ozonu jest powszechnie stosowanym wskaźnikiem służącym do ilościowej oceny wpływu określonej substancji na warstwę ozonową. Określa on zdolność niszczenia stratosferycznego ozonu przez jednostkę masy substancji uwolnionej do atmosfery ziemskiej względem tej samej masy trichlorofluorometanu (CFC − 11), dla którego ODP = 1. Wyznacza się go z wykorzystaniem modeli matematycznych, które uwzględniają m.in. reaktywność cząsteczki, czas przebywania w atmosferze, masę cząsteczkową i liczbę atomów chloru w cząsteczce. Potencjał generowania efektu cieplarnianego stosowany jest w celu ilościowej oceny wpływu poszczególnych substancji na efekt cieplarniany, odniesiony do ditlenku węgla (dla którego GWP = 1) w przyjętym horyzoncie czasowym (zazwyczaj 100 lat) [Qin i in. 2007; McCulloch 1999]. W tabeli 1 przedstawiono wartości ODP, GWP oraz czas życia wybranych połączeń halogenoorganicznych.

Problem postępującej degradacji środowiska przyrodniczego i zubożenie stratosferycznego ozonu na skutek uwalniania do atmosfery połączeń halogenowęglowych doprowadził w 1987 r. do podpisania Protokołu montrealskiego (*Montreal Protocol on Substances that Deplate the Ozone Layer*), którego celem jest stopniowa redukcja produkcji i użycia substancji przyczyniających się do zubożenia ozonosfery aż do zaprzestania ich stosowania (w przypadku Polski całkowity zakaz produkcji i stosowania połączeń z grupy CFC obowiązuje od października 1996 r.). W dokumencie tym zezwala się w szczególnych przypadkach na stosowanie wymienionych substancji m.in. przy braku dostępności alternatywnych, technicznie i ekonomicznie uzasadnionych środków chłodniczych. Wypełniając podjęte zobowiązania, zmniejszono zużycie związków z grupy CFC oraz halonów. Początkowo w miejsce freonów dopuszczono tymczasowo do stosowania połączenia wodorochlorofluorowęglowe HCFC (połączenia z grupy HCFC o wartości wskaźnika ODP mniejszej niż w przypadku CFC mają zostać wycofane z użycia z końcem 2020 r.), a następnie wodorofluorowęglowe (HFC). Czynniki te powinny charakteryzować się stabilnością chemiczną i termiczną, odpowiednimi właściwościami termodynamicznymi, krótkim czasem przebywania w atmosferze ziemskiej, niepalnością. Nadal poszukiwane są zamienniki CFC wykazujące korzystne właściwości użytkowe i będące bezpieczne

Tabela 1. Charakterystyka freonów, ich zamienników i halonów

Symbol	Nazwa	Wzór chemiczny	Temperatura wrzenia [°C]	Czas życia [lata]	ODP	GWP [100 lat]	Zastosowanie
Chlorofluorowęglowodory CFC							
CFC – 11	Trichlorofluorometan	CCl_3F	23,8	45	1,0	4 750	medium chłodzące, propelent, czynnik spieniający i gaśniczy,
CFC – 12	Dichlorodifluorometan	CCl_2F_2	–29,8	100	1,0	10 900	medium chłodzące, propelent, czynnik spieniający
CFC – 113	1,1,2-trichloro- 1,1,2-trifluoroetan	CCl_2FCClF_2	47,6	85	0,8	6 130	medium chłodzące, propelent, czynnik czyszczący
CFC – 114	1,2-dichloro-1,1,2,2,-tetrafluoroetan	$CClF_2CClF_2$	3,6	300	1,0	10 000	medium chłodzące, propelent, czynnik spieniający i czyszczący
CFC – 115	Chloropentafluoroetan	$CClF_2CF_3$	–38,7	1700	0,6	7 370	medium chłodzące, propelent
Wodorochlorofluorowęglowodory HCFC							
HCFC – 22	Monochlorodifluorometan	$CHClF_2$	–40,8	12	0,055	1 810	medium chłodzące
HCFC – 123	Dichlorotrifluoroetan	$CHCl_2CF_3$	27,1	1,3	0,022	77	
HCFC – 124	Monochlorotetrafluoroetan	$CHClFCF_3$	–12	5,8	0,022	609	
HCFC – 141b	Dichlorofluoroetan	CH_3CCl_2F	32	9,3	0,11	725	czynnik spieniający
Wodorofluorowęglowodory HFC							
HFC – 32	Difluorometan	CH_2F_2	–51,7	4,9	0	675	medium chłodzące
HFC – 125	Pentafluoroetan	CHF_2CF_3	–48,5	29	0	3 500	
HFC – 134a	1,1,1,2,-tetrafluoroetan	CH_2FCF_3	–26,5	14	0	1 430	
HFC – 143a	1,1,1,-trifluoroetan	CH_3CF_3	–47,6	52	0	4 470	
Halony BCFC							
Halon – 1211	Bromochlorodifluorometan	$CBrClF_2$	–4	16	3,0	1 890	czynnik gaśniczy
Halon – 1301	Bromotrifluorometan	$CBrF_3$	–57,8	65	10,0	7 140	
Halon – 2402	Dibromotetrafluoroetan	$CF_2Br - CF_2Br$	47,3	20	6,0	1 640	

Źródło: [McCulloch 1999; Kim i in. 2011; Foltynowicz, Wachowski 2009; Qin i in. 2007; Powell 2002].

dla środowiska [Foltynowicz, Wachowski 2009; Wu i in. 2013; Qin i in. 2007; Zieńko, Stelmasiak 1993; Kirszensztejn i in. 2003].

Wodorochlorofluorowęglowdory (HCFC) w porównaniu z CFC zawierają dodatkowo atom wodoru. Jego wprowadzenie do cząsteczki związku przyczyniło się do obniżenia ich stabilności chemicznej oraz umożliwiło rozkład pod wpływem rodników hydroksylowych w troposferze. Połączenia HCFC zastąpiły freony stosowane w chłodnictwie, urządzeniach klimatyzacyjnych oraz jako substancje spieniające do wytwarzania materiałów izolacyjnych, rozpuszczalniki i czynniki gaśnicze. Związki te wykazują niską wartość potencjału ODP, jednak ze względu na występowanie atomu chloru w ich cząsteczce traktowane są jako zamienniki przejściowe. Nie wpływają na zubożenie warstwy ozonu, ale wykazują zdolność absorbowania promieniowania podczerwonego w stopniu niewiele mniejszym niż freony [Kim i in. 2011; Tsai 2002; Wachowski i in. 2001].

Wodorofluorowęglowodory (HFC) z porównaniu z CFC zawierają dodatkowo atom wodoru, ale nie mają atomów chloru, dzięki czemu wykazują zerową wartość ODP. Są także stopniowo wycofywane z użycia ze względu na to, iż charakteryzują się dużym potencjałem generowania efektu cieplarnianego.

Halony (bromochlorofluorowęglowodory (BCFC)) charakteryzują się budową chemiczną podobną do freonów, ale z tą różnicą, że zawierają dodatkowo atom bromu. Znalazły zastosowanie jako środki ochrony przeciwpożarowej ze względu na dużą efektywność gaszenia ognia przy niewielkim zapotrzebowaniu do jego stłumienia, szybkość działania, brak przewodności elektrycznej i niski koszt produkcji. Są szczególnie przydatne w sytuacjach, gdy do gaszenia nie można zastosować wody, m.in. w przypadku pożarów urządzeń elektrycznych i elektronicznych pod napięciem, wartościowych dokumentów, na pokładach statków i samolotów. Halony stanowią duże zagrożenie dla ozonosfery. Problem szkodliwości halonów związany jest z ich ilościowym uwolnieniem do atmosfery. Związki te podobnie jak freony dyfundują do stratosfery, gdzie pod wpływem promieniowania UV ulegają fotolitycznemu rozpadowi z wydzieleniem reaktywnych rodników bromu ($Br^{\cdot}$ wykazuje 20-krotnie większą aktywność niszczenia ozonu niż $Cl^{\cdot}$, co przyczynia się do znacznego przekroczenia wartości ODP powyżej jedności). Obecnie zezwala się na stosowanie halonów w sytuacjach, gdy są one niezastąpione i brak jest zaakceptowanych z punktu widzenia ochrony środowiska i zdrowia zamienników [Zieńko, Stelmasiak 1993; Foltynowicz, Wachowski 2009; Wachowski i in. 2001].

4. Polimery fluorowe

Obecnie większość przemysłowo wytwarzanych związków fluoru służy do otrzymywania fluoropolimerów zawierających wiązania C– F. Substancje te w porównaniu z pozostałymi polimerami termoplastycznymi charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami, m.in. bardzo dużą odpornością chemiczną i termiczną, co powoduje, że są one jednymi z droższych materiałów wytwarzanych na skalę przemysłową.

Stabilność termiczna i odporność chemiczna polimerów wzrasta wraz z ilością wprowadzonych atomów fluoru do makrocząsteczki (doskonałą odpornością charakteryzują się polimery o łańcuchu perfluorowęglowym, mające wszystkie atomy wodoru podstawione atomami fluoru). Wprowadzenie atomów fluoru wpływa także na zmniejszenie energii powierzchniowej tworzyw, powodując obniżenie zwilżalności i współczynnika tarcia tworzyw fluorowych [Florjańczyk, Penczek 1997].

Podstawowe monomery, z których otrzymuje się polimery, to pochodne etylenu z częściowo lub całkowicie podstawionymi fluorem atomami wodoru. Surowcem do ich otrzymywania są przede wszystkim połączenia: $\mathrm{HCFC-22}$ (do otrzymywania tetrafluoroetylenu), $\mathrm{CFC-113}$ (do otrzymywania trifluorochloroetylenu),

$\mathrm{HCHF-142b}$ $(\mathrm{CH_3CClF_2})$ (do otrzymywania fluorku winylidenu). Heksafluoropropylen otrzymywany jest przez pirolizę tetrafluoroetylenu [Bajorska, Nosek 1997]. Ważniejsze monomery do otrzymywania polimerów fluorowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Ważniejsze monomery stosowane do otrzymywania polimerów fluorowych

Nazwa	Symbol	Wzór chemiczny
Tetrafluoroetylen	TFE	$\mathrm{CF_2 = CF_2}$
Heksafluoropropylen	HFP	$\mathrm{CF_2 = CF{-}CF_3}$
Trifluorochloroetylen	CTFE	$\mathrm{CF_2 = CFCl}$
Fluorek winylu	VF	$\mathrm{CH_2 = CHF}$
Fluorek winylidenu	VDF	$\mathrm{CH_2 = CF_2}$
Fluorek perfluorowinylosulfonylu	-	$\mathrm{CF_2 = CFSO_2F}$

Źródło: opracowanie własne.

Największe znaczenie praktyczne znalazły fluoropolimery otrzymywane w wyniku polimeryzacji rodnikowej fluorowanych węglowodorów winylowych i fluorków perfluorowinylosulfonowych. Szybkość homopolimeryzacji fluoroalkenów wzrasta w szeregu:

$$\mathrm{CF_2 = CF{-}CF_3 < CF_2 = CFCl < CH_2 = CHF}$$
$$\mathrm{< CH_2 = CF_2 < CF_2 = CHF < CF_2 = CF_2.}$$

Politetrafluoroetylen (PTFE) stanowi jeden z ważniejszych polimerów całkowicie podstawionych atomami fluoru. Na rynku występuje pod wieloma nazwami handlowymi, najczęściej jako teflon. Otrzymywany jest w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji tetrafluoroetylenu w obecności inicjatorów nadtlenkowych:

$$\mathrm{n\,CF_2 = CF_2 \rightarrow -[-CF_2{-}CF_2]{-}_n}$$

PTFE charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością chemiczną, dobrymi właściwościami dielektrycznymi, małym współczynnikiem tarcia, szerokim zakresem

temperatury użytkowania (od –270 do 250°C), brakiem toksyczności i przyczepności do innych materiałów. Nie rozpuszcza się i nie pęcznieje w rozpuszczalnikach, wykazuje odporność na działanie stężonych kwasów, zasad i utleniaczy. Pod wpływem działania promieniowania jonizującego ulega destrukcji i staje się kruchy. Jego wysoka temperatura topnienia i duża lepkość stopionego PTFE uniemożliwia przetwarzanie go metodami typowymi dla tworzyw termoplastycznych (stosowana jest metoda spiekania proszków). Dzięki tym szczególnym właściwościom PTFE znalazł szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym, elektrotechnicznym, lotniczym, maszynowym, motoryzacyjnym oraz w medycynie ze względu na możliwość sterylizacji i obojętność fizjologiczną. Wykorzystywany jest jako: tworzywo konstrukcyjne, dielektryk, materiał uszczelniający, wykładziny w aparaturze chemicznej oraz jako powłoki w naczyniach stosowanych w gospodarstwie domowym [Szlezyngier 1998; Nosek i in. 2006].

Równie ważną grupę polimerów fluorowych stanowią kopolimery tetrafluoroetylenu z fluorkiem perfluorowinylosulfonowym (i jego pochodnymi), występujące pod nazwą handlową nafion:

$$-[(CF_2-CF_2)_x-\underset{\substack{|\\ [O-CF_2-\underset{\substack{|\\ CF_3}}{CF}-]_z-O-CF_2-CF_2-SO_3H \bullet [H_2O]_m}}{CF}-CF_2-]_y-$$

gdzie: x = 5 do 13,5, y = ok. 1000, z = 1, 2, 3,…, m = 1 do 13.

Otrzymywane są przez polimeryzację tetrafluoroetylenu z eterem winylowym fluorkusulfinolu. Kopolimer wytłaczany jest w postaci folii poddawanej reakcji hydrolizy w celu otrzymania grup sulfonowych. Charakteryzuje się doskonałą przewodnością, odpornością chemiczną i termiczną. Znalazł zastosowanie jako przepony w elektrolizerach przemysłowych, elektrolity w ogniwach paliwowych oraz membrany jonowymienne [Florjańczyk, Penczek 1997; Rabek 2008; Szlezyngier 2000].

Poli(fluorek winylu) (PVF) na rynku występuje pod nazwą handlową tedlar. Otrzymywany jest w wyniku polimeryzacji fluorku winylu:

$$n\,CH_2 = CHF \rightarrow -[-CH_2-\underset{\substack{|\\ F}}{CH}-]_n-$$

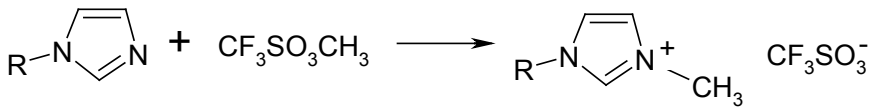
PVF wykazuje znacznie niższą odporność chemiczną i termiczną w porównaniu z pozostałymi polimerami fluorowymi, jednakże lepszą niż PVC. Wyroby wykonane z poli(fluorku winylu) charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na wielokrotne zginanie, ścieranie, nie matowieją, nie odbarwiają się w wyniku długotrwałej eksploatacji.

Wśród pozostałych równie ważnych technicznie polimerów fluorowinylowych wyróżnia się wiele charakteryzujących się cennymi właściwościami, m.in. polichlorotrifluoroetylen (PCTFE), polifluorek winilidenu (PVDF), kopolimer tetrafluoroetylen/heksafluoropropylen (FEP), kopolimer tetrafluoroetylen/perfluoroalkoksy/winyloeter (PFA), kopolimer etylen/tetrafluoroetylen (ETFE), kopolimer etylen/trifluoroetylen (ECTFE), kopolimer 3,2-tetrafluoroetylen (AF), kopolimer tetrafluoroetylen/heksafluoropropylen/fluorek winylidenu (THV) i kopolimer tetrafluoroetylen/perfluorometyl/winyloeter (MFA) [Szlezyngier 2000].

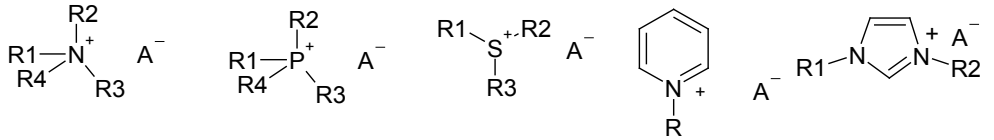
5. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe są to związki chemiczne zbudowane z organicznego kationu oraz anionu o charakterze zarówno nieorganicznym, jak i organicznym. Wyróżniają się temperaturą topnienia niższą od temperatury wrzenia wody i występują w postaci cieczy już w temperaturze pokojowej (określane są mianem *room-temperature ionic liquid*). Na temperaturę topnienia soli organicznych wywiera wpływ rodzaj anionu, a w dalszej kolejności budowa podstawnika (w przypadku czwartorzędowych soli amoniowych temperatura topnienia maleje w szeregu: $Cl^- > PF_6^- > BF_4^-$). Przeważnie w literaturze jako ciecze jonowe opisywane są sole imidazoliowe, pirydyniowe, fosfoniowe i czwartorzędowe sole amoniowe. Obecnie na ogół wykorzystywane są w nich następujące kationy: 1,3-dialkiloimidazoliowy i 1-alkilopirydyniowy. Ładunek dodatni w tych solach znajduje się na atomie azotu, fosforu lub siarki. Wśród nieorganicznych anionów stosowane są przede wszystkim proste: tetrafluoroboran BF_4^-, heksafluorofosforan PF_6^- i di(trifluorometylosulfonylo)amid $(CF_3SO_2)_2N^-$ oraz złożone: chlorogliniany $Al_2Cl_7^-$ i $Al_3Cl_{10}^-$. Zaletą anionów zawierających atom fluoru (z wyjątkiem PF_6^-) jest brak wrażliwości na kontakt z wodą i powietrzem – w przeciwieństwie do anionu chloroglinowego, który może być stosowany jedynie w warunkach bezwodnych. W przypadku anionów organicznych ładunek ujemny zlokalizowany jest na atomie tlenu lub azotu [Pernak 2003, 2010; Janiszewska i in. 2010; Xue i in. 2006; Pham i in. 2010]. Struktury najczęściej stosowanych w cieczach jonowych soli i anionów przedstawiono na rys. 2.

Ciecze jonowe otrzymywane są trzema metodami. Pierwsza z nich polega na syntezie soli z substratów posiadających jedynie wiązania kowalencyjne, w wyniku której uzyskujemy wiązania jonowe (nieodwracalna reakcja substytucji nukleofilowej, tzw. reakcja Menschutkina):



Najczęściej w reakcji tej wykorzystuje się trzeciorzędową aminę i czynnik czwartorzędujący. Kolejna metoda otrzymywania cieczy jonowych zachodzi w wyniku wymiany anionu w soli o charakterze organicznym przy użyciu kwasu



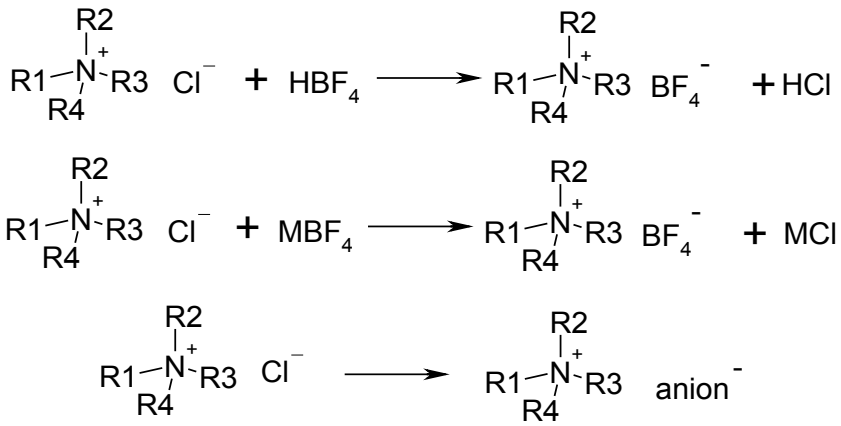
sole: amoniowe fosfoniowe sulfoniowe pirydyniowe imidazoliowe

A (anion) = BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^-, CH_3COO^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^-$, NO_3^-, Cl^-.

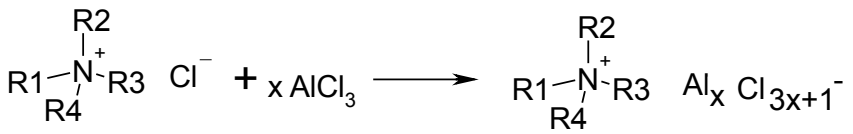
Rys. 2. Struktury najczęściej stosowanych cieczy jonowych

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Pernak 2010; 2003].

Brønsteda, a także soli metalu lub jako wymiana jonowa. Produktem ubocznym reakcji jest sól nieorganiczna:



Ostatnia metoda polega na bezpośredniej reakcji dwóch ciał stałych (czwartorzędowego chlorku amoniowego z $AlCl_3$ (kwasem Lewisa)):



W syntezie cieczy jonowych często stosuje się substancje o działaniu biologicznym, gdyż aktywne jony charakteryzują się dużą cząsteczką o asymetrycznej budowie i rozproszonym ładunku, co zapewnia niską temperaturę topnienia utworzonej z nich soli [Janiszewska i in. 2010; Pernak i in. 2001; Pernak 2010, 2003; Pham i in. 2010; Xue i in. 2006].

Chemicznie czysta ciecz jonowa jest bezbarwna i bezwonna (kolor i zapach pochodzi od nieprzereagowanej aminy). Są to związki polarne, które rozpuszczają

w sobie alkohole, octan etylu, chloroform, dimetyloformamid, sulfotlenek dimetylu, aceton, sole nieorganiczne, niektóre polimery i minerały, ale nie mieszają się z olejami i heksanem. Niektóre ciecze jonowe nie mieszają się z wodą, a inne słabo lub dobrze się w niej rozpuszczają (uzależnione jest to od rodzaju anionu i długości podstawników alkilowych przyłączonych do czwartorzędowego atomu azotu). Gęstość cieczy jonowych zależy od długości podstawnika alkilowego i maleje wraz z jego wydłużeniem. Ciecze jonowe wykazują gęstość większą od wody (ciecz jonowa lżejsza od wody przyjmuje postać krystalicznej soli o temperaturze topnienia powyżej 50°C). Lepkość cieczy jonowych zbliżona jest do lepkości olejów. Zależy od rodzaju anionu i wielkości podstawnika przy czwartorzędowym atomie azotu i rośnie wraz ze wzrostem jego masy molowej. Wzrost lepkości cieczy dla różnych anionów zachodzi w następującej kolejności:

$$(CF_3SO_2)N < BF_4 \leq CF_3COO \leq CF_3SO_3 < (C_2H_5SO_2)_2N <$$
$$< C_3F_7COO < CH_3COO \leq CH_3SO_3 < C_4F_9SO_3$$

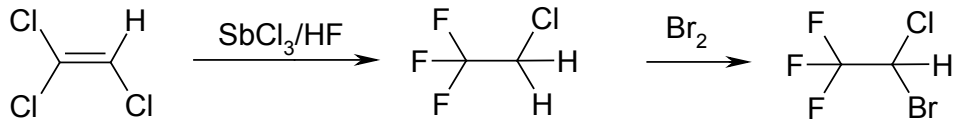
Ciecze jonowe charakteryzują się wysoką temperaturą wrzenia (powyżej 300°C), która jednocześnie stanowi temperaturę ich rozkładu, oraz małą prężnością par, co zapobiega ich emisji do środowiska. Dlatego też ciecze jonowe nazywane są rozpuszczalnikami przyjaznymi dla środowiska oraz zielonymi rozpuszczalnikami. Zachowują aktywność enzymów i wykazują działanie katalityczne [Pernak 2003; 2010].

Ciecze jonowe ze względu na swoje właściwości znalazły szerokie zastosowanie, co sprawia, że uważane są za związki wielofunkcyjne. Wykorzystuje się je jako rozpuszczalniki oraz katalizatory i rozpuszczalni jednocześnie. Sprawdzają się także w procesach ekstrakcji do ekstrahowania z wody związków organicznych (chlorowcopochodnych, kwasów karboksylowych, rozpuszczalników organicznych), jonów metali (Fe^{3+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}) i ich kompleksów. Znalazły także zastosowanie w kąpielach do elektrolitycznego nanoszenia metali i ich stopów. Są wykorzystywane do oczyszczania i odzysku materiałów w przemyśle jądrowym, do produkcji selektywnych ciekłych membran i sensorów. Dodatkowo stosowane są jako substancje smarujące, plastyfikatory, środki bakterio- i grzybobójcze (za aktywność odpowiedzialny jest kation; obecność podstawników alkilowych, zawierających więcej niż 8 atomów węgla, decyduje o aktywności wobec bakterii), utrwalające i balsamujące tkanki miękkie (zamiennik formaliny), elektrostatyczne, jako składnik atramentu oraz selektywny absorber związków siarki z benzyny i olejów napędowych, do konserwacji zabytkowego drewna (azotan(V) didecylodimetyloamoniowy oczyszcza powierzchnię z nacieków nieorganicznych i filmu biologicznego, odtwarza rysunek i barwę starej polichromii, wnika w porowatą powierzchnię drewna) [Pernak 2003, 2010].

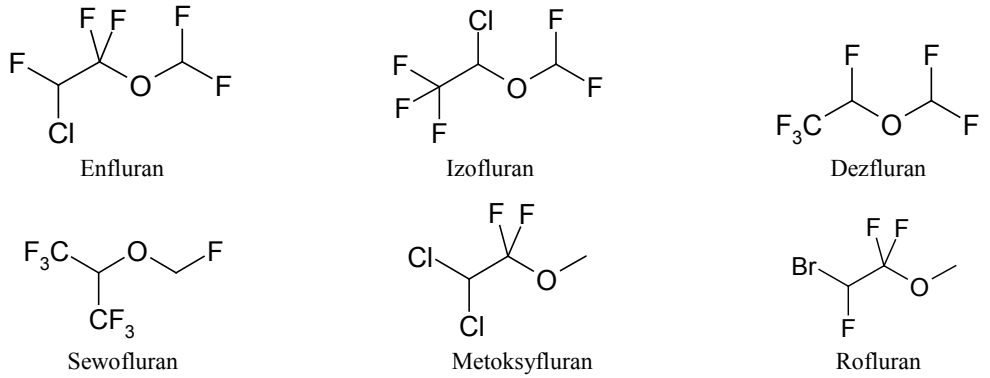
6. Preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne

Fluor znalazł szerokie zastosowanie w medycynie i kosmetyce. Występuje w powszechnie stosowanych w dzisiejszych czasach lekach oraz w preparatach chemicznych codziennego użytku (m.in. w pastach do zębów).

Związki fluoroorganiczne stosowane są jako anestetyki we wziewnym znieczuleniu ogólnym. Powszechnie wykorzystywanym środkiem jest halotan, czyli 2-bromo-2-chlor-1,1,1,-fluoroetan. Jest to niepalna, bezbarwna ciecz o temperaturze wrzenia 50°C. Otrzymywany jest w wyniku działania $SbCl_3/HF$ na trichloroetylen, uzyskany 2-chlorotrifluoroetylen poddany następnie działaniu Br_2 tworzy halotan:



Jako anestetyki znalazły także zastosowanie etery i ich chlorowcopochodne. Wśród nich wyróżnia się m.in. metoksyfluran (eter metylo-1,1-difluoro-2,2-dichloroetylowy), rofluran (eter metylo-1,2-trifluoro-2-bromoetylowy), enfluran (eter 2-chloro-1,1,2-trifluoroetylo-difluorometylowy), izofluran (eter 1-chloro-2,2,2,-trifluoroetylo-difluorometylowy), dezfluran (eter difluorometylo-1-fluoro-2,2,2-trifluoroetylowy), sewofluran (eter fluorometylo-2,2,2-trifluoro-1-[trifluorometylo]-etylowy) [Zejc, Gorczyca 1999]. Wzory powyższych substancji przedstawiono na rys. 3.

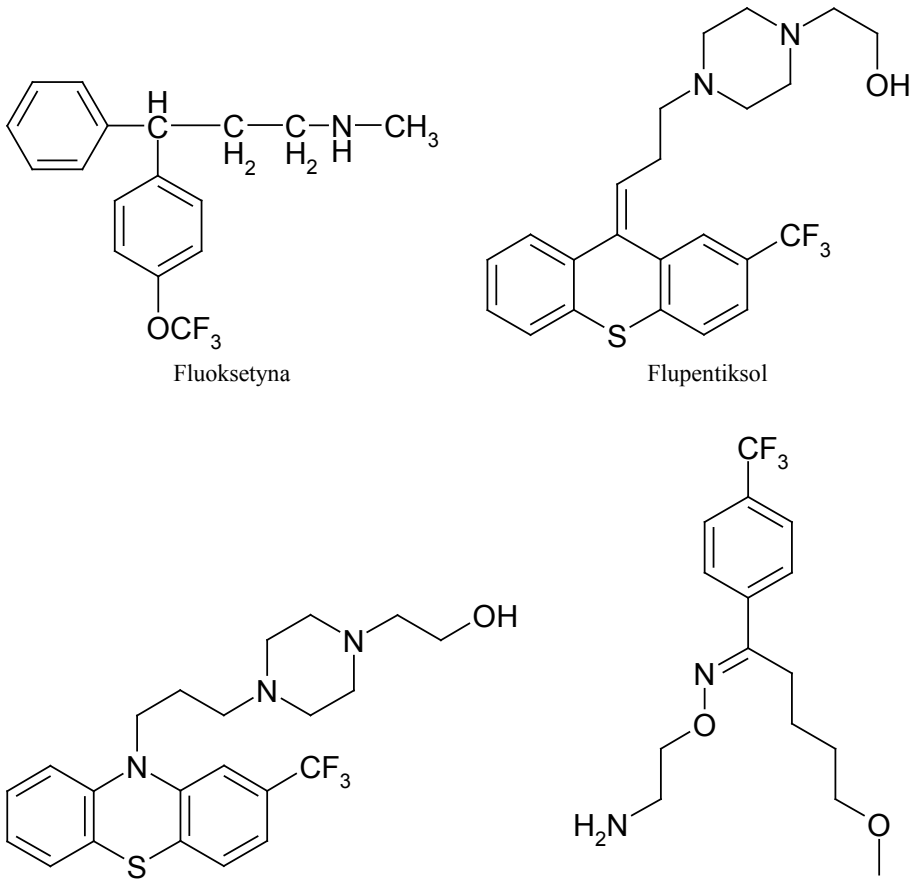


Rys. 3. Związki fluoroorganiczne stosowane jako środki znieczulające

Źródło: opracowanie własne.

Znaczna część związków fluoroorganicznych stosowana jest w terapii psychiatrycznej jako środki uspokajające i przeciwlękowe. Leki te poprawiają przewodzenie impulsów między komórkami nerwowymi mózgu w stanach depresji oraz bloku-

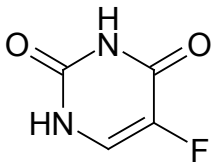
ją substancje sygnałowe w centralnym układzie nerwowym, przeciwdziałając zaburzeniom psychicznym. Atom fluoru wpływa na wzrost toksyczności leku, ale także zwiększa jego przyswajalność i skuteczność działania, pozwalając na zmniejszenie dawki leku. Jako substancje czynne w lekach tych wykorzystywane są m.in. fluoksetyna (prozac, fluxin), flupentiksol (fluanxol), flufenazyna (mirenil), fluwoksamina (fluvoxamine) (rys.4).



Rys. 4. Wybrane substancje czynne występujące w lekach stosowanych w psychoterapii

Źródło: opracowanie własne.

Kolejną grupę leków zawierających w swym składzie atom fluoru stanowią cytostatyki – leki działające toksycznie na komórki nowotworowe. Wśród nich wyróżnia się substancję czynną fluorouracyl (rys. 5), która hamuje przyrost komórek nowotworowych w wyniku blokowania syntezy kwasów nukleinowych, prowadząc do śmierci komórek.

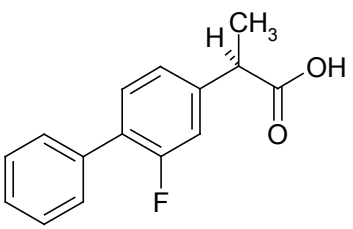


Fluorouracyl

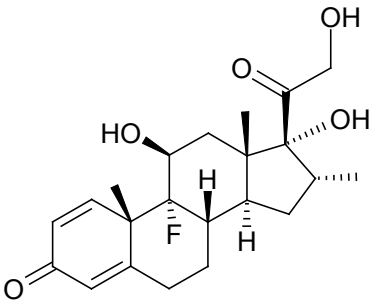
Rys. 5. Substancja czynna występująca w lekach przeciwnowotworowych

Źródło: opracowanie własne.

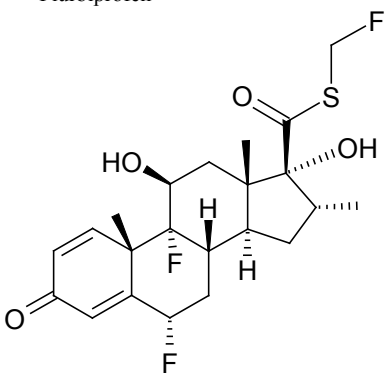
Związki fluoroorganiczne wykazują także szerokie działanie przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwświądowe, przeciwalergiczne. Stosowane są w terapiach przeciwzapalnych i hormonalnych (estrogeny zawierające fluor stosuje się w leczeniu zaburzeń układu rozrodczego). W tym celu wykorzystywane są związki należące do grupy fluorosteroidów. Wśród nich wyróżnia się m.in. deksametazon, flutikazon, fluorohydrokortyzon. Jako składnik przeciwzapalny stosowany jest także niesteroidowy lek, pochodna kwasu propionowego – flurbiprofen (rys. 6).



Flurbiprofen



Deksametazon

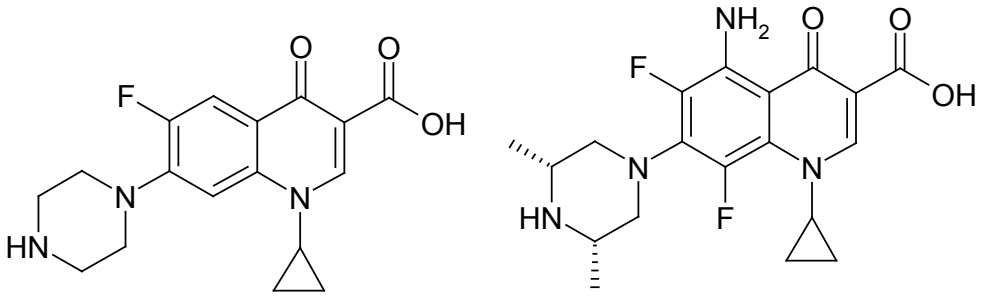


Flutikazon

Rys. 6. Wybrane fluorowe substancje przeciwzapalne

Źródło: opracowanie własne.

Coraz większe znaczenie jako środki przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze mają związki fluoroorganiczne z grupy fluorochinolonów. Znalazły zastosowania przede wszystkim w leczeniu zakażeń układu moczowego, ale ze względu na fakt, iż łatwo przenikają do innych narządów, są także stosowane w ich terapii. Mogą być stosowane w zakażeniach odpornych na antybiotyki, wykazują niską toksyczność. Wśród nich wyróżnia się chinolonymonofluorowane (II generacji) oraz polifluorowane (III generacji): ciprofloksacynę i sparfloksacynę (rys. 7).

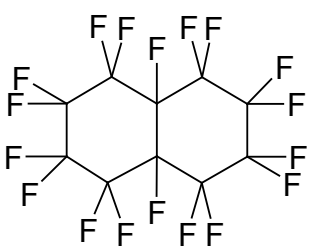


Ciprofloksacyna Sparfloksacyna

Rys. 7. Fluorochinolony III generacji

Źródło: opracowanie własne.

Jako ciekawostkę warto dodać, że zastosowanie związków fluoroorganicznych nie ogranicza się jedynie do leków. Związki te znalazły zastosowanie jako substytut krwi. Preparat o nazwie fluosol-DA to emulsja perfluorowęglowodoru, bezbarwna, bezwonna, chemicznie i biologicznie obojętna, wykazująca zdolność przenoszenia tlenu (zdolność rozpuszczania tlenu – nawet 40-50%). Jej głównym składnikiem jest perfluorodekalina – związek, w którym atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru (rys. 8). W trakcie eksperymentów na zwierzętach zauważono, że dodatkowo po wymianie organizm stopniowo wydala emulsję w miarę odtwarzania naturalnej krwi [Janicki 2001].

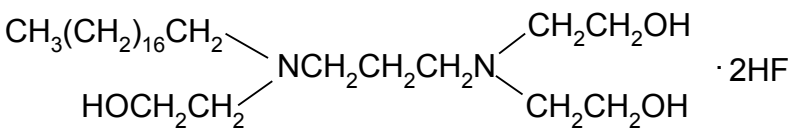


Rys. 8. Struktura perfluorodekaliny

Źródło: opracowanie własne.

Organiczne związki fluoru znalazły zastosowanie jako radiofarmaceutyki w pozytonowej emisyjnej tomografii komputerowej (PET). Obecnie podstawowym radiofarmaceutykiem PET jest fluorodeoksyglukoza $C_6H_{11}{}^{18}FO_5$ ($[^{18}F] - FDG$), pochodna glukozy zawierająca promieniotwórczy izotop ^{18}F, w której grupa hydroksylowa w pozycji 2 została zastąpiona atomem fluoru. FDG jako pochodna glukozy jest przyswajana przez wszystkie tkanki ciała. Na podstawie różnicy szybkości wchłaniania glukozy przez zdrowe i chore tkanki, badanie PET służy do zobrazowania nowotworów. Pochłaniana przez komórki fluorodeoksyglukoza ulega przekształceniu do ^{18}F-fluorodeoksyglukozo-6-fosforanu, nie podlegając dalszym przemianom, co powoduje kumulację radiofarmaceutyku w narządach, które intensywnie metabolizują glukozę. Tomografia PET z użyciem FDG znalazła zastosowanie w diagnostyce nowotworów do obrazowania zdrowych narządów charakteryzujących się wysokim metabolizmem glukozy oraz ognisk zapalnych, które także cechują się zwiększonym zużyciem glukozy. W guzach złośliwych metabolizm glukozy jest tak wysoki, że daje prawie całkowitą pewność rozpoznania nowotworu [Dolbier 2005; Wygoda i in. 2009; Coenen i in. 2010].

Oprócz medycyny związki fluoroorganiczne znalazły także zastosowanie w preparatach kosmetycznych, np. pastach do zębów. Szczotkowanie zębów pastą z fluorem uważane jest za podstawowy sposób zapobiegania próchnicy. Najczęściej stosowanymi związkami fluoru w pastach do zębów są związki nieorganiczne, jak NaF, AlF_3, SnF_2, Na_2FPO_3. Coraz częściej jednak jako czynniki fluorujące stosuje się organiczne związki z grupy aminofluorków. Najlepiej poznanym aminofluorkiem jest Olaflur $C_{27}H_{58}N_2O_33 \cdot 2HF$ oraz Dectaflur $C_{18}H_{37}N \cdot HF$ (rys. 9). Związki te zbudowane są z hydrofobowego, niepolarnego łańcucha i hydrofilowej, polarnej grupy aminowej, z którą związane są jony fluoru nadające im unikalne właściwości [Kociołek-Balawejder, Żebrowska 2011].



Olaflur (N,N,N'-tris(2-hydroxyethyl)-N'-octadecylpropane-1,3-diaminium difluoride)

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2NH_2 \cdot HF$$

Dectaflur (9-Octadecenylamine-hydrofluoride)

Rys. 9. Organiczne czynniki fluorujące stosowane w pastach do zębów

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Kociołek-Balawejder, Żebrowska 2011].

7. Środki ochrony roślin

Związki fluoroorganiczne tworzą ważną grupę środków ochrony roślin. Znalazły zastosowanie przede wszystkim jako herbicydy, fungicydy oraz insektycydy. Środki te charakteryzują się niskimi normami zużycia, niską toksycznością oraz wysoką selektywnością działania. Wprowadzenie atomu fluoru do biologicznie aktywnej cząsteczki nadaje jej wiele unikalnych właściwości. Wpływa na zwiększenie lipofilowości, która odgrywa szczególną rolę w transporcie cząsteczki przez kutikulę roślin i owadów. Wraz ze wzrostem ilości atomów fluoru w cząsteczce wzrasta jej lotność, co ma szczególne znaczenie w przypadku insektycydów. Wysoka elektroujemność fluoru bardzo często zmienia właściwości elektryczne cząsteczki, powodując zmodyfikowanie właściwości fizycznych i reaktywności chemicznej. Wiązanie $C-F$ ze względu na to, że jest znacznie silniejsze od $C-H$ powoduje wzrost stabilności termicznej i oksydacyjnej cząsteczki [Tressaud 2006].

Obecnie w dostępnych na rynku herbicydach wyróżnia się następujące substancje biologicznie czynne: związki z grupy pochodnych pyrolidonu – fluorochloridon (3-chloro-4-(chlorometylo-1-[3-trifluorometylo)fenylo]-2-pirolidynon), związki z grupy pochodnych kwasu pirydynokarboksylowego – fluroksypyr (kwas 4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pirydyloksyoctowy w formie estru I-metyloheptylowego), związki z grupy dwufenyloeterów – oksyfluorofen (4-(2-chloro-4-trifluorometylofenoksy)-2-etoksynitorbenzen). W insektycydach wyróżnia się związek z grupy benzoilomocznikowych – nowaluron (RS)-1-[3-chloro-4-(1,1,2-trifluoro-2-trifluorometoksy-etoksy)fenylo]-3-(2,6-difluorobenzoilo)mocznik, związek z grupy pyretroidów-tau-fluwalinat ((R)-2-[2-chloro-4-trifluorometyloanilino]-3-metylobutania n(RS)-cyjano(3-fenoksyfenylo)metylu). W fungicydach zawarto związek z grupy triazoli - epoksykonazol (rac-1-[3-(2-chloro-fenylo)-2,3-epoksy-2-(4-fluorofenylo) propylo]-1H-1,2,4-trazol [www.rokita-agro.com.pl]).

8. Barwniki

Spośród stosowanych obecnie substancji barwiących najważniejszą i najliczniejszą grupę zajmują barwniki azowe, stanowiące ok. 60% wszystkich produkowanych na skalę techniczną barwników. Jako chromofor zawierają jedną lub kilka grup azowych $-N=N-$ (włączenie do układu sprzężonego grupy azowej, zawierającej dwa atomy azotu z wolnymi parami elektronowymi, powoduje pogłębienie barwy). W zależności od ilości grup azowych w cząsteczce wyróżnia się barwniki mono-, di- i poliazowe. Większość barwników azowych otrzymuje się stosunkowo prostymi metodami, w wyniku syntezy wykorzystującej reakcje diazowania i sprzęgania.

Wśród barwników azowych najbardziej rozpowszechnione są barwniki żółte i czerwone. Charakteryzują się w większości dobrą rozpuszczalnością w wodzie, trwałością w pełnym zakresie pH (charakterystycznym dla żywności), brakiem wrażliwości na ciepło, odpornością na działanie światła i tlenu. Ich wadą jest podat-

ność wiązania azowego na procesy biodegradacji i fotodegradacji, w wyniku czego następuje odtworzenie amin aromatycznych [Stiepanow 1980]. Wprowadzenie do pierścienia aromatycznego barwnika atomów fluoru lub grup CF_3, SO_2F wpływa na wzrost odporności związku na działanie światła, zapewnia intensywność i klarowność barwy oraz zapobiega ich spieraniu. Dzięki możliwości stosowania ich do wszystkich celów farbiarskich barwniki te są powszechnie wykorzystywane w przemyśle tekstylnym, spożywczym oraz jako wskaźniki w analizie chemicznej.

9. Podsumowanie

Związki fluoroorganiczne są obecnie powszechnie produkowane i stanowią ważną grupę wyrobów w przemyśle chemicznym. Wytwarza się je w szerokim asortymencie. Ze względu na szczególne właściwości pozwalające na ich specjalistyczne zastosowanie do rozmaitych celów są jednymi z droższych materiałów wytwarzanych na skalę przemysłową, dlatego też należą do grupy produktów małotonażowych.

Fluor w środowisku występuje w postaci związków nieorganicznych oraz organicznych i ma pochodzenie zarówno naturalne, jak i antropogeniczne. Związki te stanowią odmienne grupy pod względem zastosowania i oddziaływania na środowisko. Organiczne związki fluoru charakteryzują się różną postacią fizyczną. Wśród nich wyróżnia się substancje stałe (polimery fluorowe, preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne), tradycyjne substancje ciekłe (środki ochrony roślin), innowacyjne substancje ciekłe (ciecze jonowe) oraz substancje gazowe (połączenia chlorofluorowęglowe i ich analogi). W większości organiczne związki fluoru nie są niebezpieczne dla człowieka, m.in. preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne, polimery fluorowe, ale szkodzą głównie jego otoczeniu, m.in. produkowane od dawna lotne związki fluoroorganiczne. Stanowią one poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego, gdyż są to gazy cieplarniane oraz przyczyniają się do zubożenia warstwy ozonowej w stratosferze. Mimo że ich produkcja została zredukowana, to ze względu na znaczny potencjał niszczenia ozonu stratosferycznego i potencjał tworzenia efektu cieplarnianego skutki ich obecności w środowisku przyrodniczym będą odczuwane przez długi czas.

Literatura

Bajorska U., Nosek J., *Tworzywa fluorowe w Zakładach Azotowych w Tarnowie*, II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław 15-18 września 1997.

Coenen H.H., Elsinga P.H., Iwata R., Kilbourn M.R., Pillai M.R.A., Rajan M.G.R., Wagner Jr. H.N., Zaknun J.J., *Fluorine –18 radiopharmaceuticals beyond [^{18}F]FDG for use in oncology and neurosciences*, „Nuclear Medicine and Biology" 2010, vol. 37, no. 7, s. 727-740.

Dolbier W.R., *Fluorine chemistry at the millennium*, „Journal of Fluorine Chemistry" 2005, vol. 126, no. 2, s. 157-163.

Florjańczyk Z., Penczek S., *Chemia polimerów tom II. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997.

Foltynowicz Z., Wachowski L., *Towaroznawcze i ekologiczne aspekty wprowadzania zamienników freonów i halonów*, Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009.

Hamilton J.T.G., Harper D.B., *Fluoro fatty acids in seed oil of Dichapetalum toxicarium,* "Phytochemistry" 1997, vol. 44, no. 6, s. 1129-1132.

Janicki S., Fiebig A., *Farmacja stosowana. Podręcznik dla studentów farmacji*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2001.

Janiszewska D., Szguda A., Pernak J., *Ciechowskie ciecze jonowe*, „Przemysł Chemiczny" 2010, t. 89, nr 11, s. 1441-1445.

Kim K.-H., Shon Z.-H., Nguyen H. T., Jeon E.-C., *A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air*, „Atmospheric Environment" 2011, vol. 45, no. 7, s. 1369-1382.

Kirszensztejn P., Wachowski L.. Szvmkowiak A., Marciniak P., Czajka B., Skupiński W., *Catalytic Conversion* CCl_3F *and* CCl_2F_2 *over Metal Supported Catalysts*, „Polish Journal of Environmental Studies" 2003, vol. 12, no. 3, s. 315-323.

Kociołek-Balawejder E., Żebrowska M.K., *Pasta do zębów*, cz. II. *Składniki aktywne*, „Przemysł Chemiczny" 2011, t. 90 nr 6, s. 1179-1185.

McCulloch A., *CFC and Halon replacements in the environment*, „Journal of Fluorine Chemistry" 1999, vol. 100, no. 1, s. 163-173.

McCulloch A., *Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics*, „Journal of Fluorine Chemistry" 2003, vol. 123, no. 1, s. 21-29.

Nosek J., Noga W., Pieńkowski K., *Technologia fluoropolimerów i fluorozwiązków na bazie tertafluoroetylenu w Zakładach Azotowych w Tarnowie Mościcach S.A.*, „Chemik" 2006, t. 59, nr 4, s. 217-220.

Pernak J., *Ciecze jonowe – nowe możliwości zastosowania czwartorzędowych soli amoniowych, Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce*, red. R. Zieliński, Wyd. Instytut Technologii Drewna, Poznań 2001.

Pernak J., *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*, „Przemysł Chemiczny" 2010, t. 89, nr 11, s. 1499-1503.

Pernak J., *Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku*, „Przemysł Chemiczny" 2003, t. 82, nr 8-9, s. 521-524.

Pernak J., Kałuża P., Majchrzak M., *Nowe ciecze jonowe, Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce*, red. R. Zieliński, Wyd. Instytut Technologii Drewna, Poznań 2001.

Pham T.P.T., Chao C.-W., Yun Y.-S., *Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review*, „Water Research" 2010, vol. 44, no. 2, s. 352-372.

Powell R.L., *CFC phase-out: have we met the challenge?*, „Journal of Fluorine Chemistry" 2002, vol. 114, no. 2, s. 237-250.

Qin S.S.D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L., *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge 2007, United Kingdom and New York, NY, USA, http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html.

Rabek J.F., *Współczesna wiedza o polimerach*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2008.

Stiepanow B.I., *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*, WNT, Warszawa 1980.

Szlezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, t. 1, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.

Szlezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, t. 3, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2000.

Tressaud A., *Advances in Fluorine Science. Fluorine and the Environment: Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry & Water*, vol. 2, Elsevier, 2006.

Tsai W.-T., *A review of environmental hazards and adsorption recovery of cleaning solvent hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)*, „Journal of Loss Prevention in the Process Industries" 2002, vol. 15, no. 2, s. 147-157.

Wachowski L., Kirszensztejn P., Foltynowicz Z., *Ecological Replacements of Ozone-Depleting Substances*, „Polish Journal of Environmental Studies" 2001, vol. 10 no. 6, s. 415-435.

Wu J., Fang X., Xu W., Wan D., Shi Y., Su S., Hu J., Zhang J., *Chlorofluorocarbons, hydrochlorofluorocarbons, and hydrofluorocarbons in the atmosphere of four Chinese cities*, „Atmospheric Environment" 2013, vol. 75, s. 83-91.

www.rokita-agro.com.pl (pobrano w 2012 r.).

Wygoda Z., Andrea d'Amico, Jarząb B., *Tomografia emisji pozytonów (PET) i jej zastosowanie do wykrywania, lokalizacji i monitorowania guzów gruczołów wydzielania wewnętrznego*, „Postępy Nauk Medycznych" 2009, nr 10, s. 840-847.

Xue H., Verma R., Shreeve J.M., *Review of ionic liquids with fluorine-containing anions*, „Journal of Fluorine Chemistry" 2006, vol. 127, no. 2, s. 159-176.

Zejc A., Gorczyca M., *Chemia leków*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 1999.

Zieńko J., Stelmasiak P., *Stosowanie związków fluorochlorowcoorganicznych a efekt cieplarniany*, „Chemik" 1993, t. 46, nr 3, s. 59-62.

FLUORINE COMPOUNDS – INDUSTRIAL APPLICATIONS AND SIDE EFFECTS OF THEIR PRESENCE IN NATURE

Summary: It has been found in the recent years that fluoride is not only a highly dangerous element for living organisms, including humans, but also for its environment. The organofluorine compounds impact on the nature degradation may result in the formation of ozone hole and may generate the greenhouse effect. This work, which is a review of literature, presents the industry sectors in which organofluorine compounds are widely used, the environmental problems connected with their presence in nature and different influence compared with non-organofluorine compounds. Such products are listed as chlorofluorocarbons and their analogues, fluoropolymers, ionic liquids, pharmaceuticals and cosmetics, plant health care products, dyes and natural organofluorine compounds.

Keywords: fluorine, fluoride, organofluorine compounds, sectors of the organic chemical industry.