

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 7

LIPIEC 1954



Treść

	Str.		Str.
d redakcji	329	S. Rubin i J. Fejgin — Cykloheksanonowo-formaldehadowa żywica lakiernicza	365
Lach — Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta” . . .	332	Z. Roszkowski — Pianki z polichloroku winylu	369
I. Bursztyn — Rola tworzyw sztucznych w technice budowlanej I	336	F. Borowiak — Nowe zaprawy kwaso i ługoodporne utwardzalne na zimno	370
I. Pochwański i H. Zowall — Badania chemiczne kondensacji żywic fenolo-formaldehadowych	340	J. Iskra — Drukowanie folii polichlorowinyłowej	372
Z. Brojer — Synteza kauczuku nitylowego	344	J. Jaworski — Tworzywa sztuczne w krajowym przemyśle motoryzacyjnym	373
S. Chudzyński — Synteza dwumetylowinyloetynylokarbinolu	347	A. Falkowski — Regulacja temperatury form do prasowania tłoczyw termoutwardzalnych	376
B. Krajewski i H. Niebojewska — Synteza winyloacetylenu	350	ZE SWIATA	378
B. Maliniak — Tłoczywa fenolowe	354	Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	379
M. Kosiński — Dwucyjanodwuamid jako surowiec dla tłoczyw, I	356		
J. Brzeziński — Melaminowe żywice lakiernicze	360		

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ	•стр.	CONTENTS	P.
От редакции	329	Editorial	329
А. Лях — Заводы Промышленности Красителей „Борута”	332	„Boruta” — the Plant of Dyestuff Industry — by A. Lach	332
И. Бурштын — Значение пластических масс в строительной технике	336	Part Played by Plastics in Building Technique, Part I — by I. Bursztyn	336
Г. Похвальский и Г. Зоваль — Исследование конденсации фенолформальдегидных смол	340	Chemistry of Condensation of Phenol Formaldehyde Resins — by J. Pochwalski and H. Zowall	340
З. Бройер — Синтез нитрилового каучука	344	Synthesis of Nitrile Rubber — by Z. Brojer	344
С. Худзинский — Синтез диметилвинилэтилкарбинола	347	Synthesis of Dimethyl Vinyl Ethynyl Carbinol — by S. Chudzyński	347
Б. Краевский и Г. Небоевская — Синтез винилацетилена	350	Synthesis of Vinyl Acetylene — by B. Krajewski and H. Niebojewska	350
Б. Малиняк — Фенольные прессовочные порошки	354	Phenolic Moulding Powders — by B. Maliniak	354
М. Козинский — Дицианодиамида как сырье для прессовочных порошков, часть I.	356	Dicyan diamide as Raw Material for Moulding Powders, Part I — by M. Kosiński	356
Я. Бжезинский — Меламиновые смолы для лаков	360	Melamine Lacquer Resins — by J. Brzeziński	360
С. Рубин и Г. Фейгин — Циклогексаноформальдегидная смола для лаков	365	Cyclohexanone Formaldehyde Lacquer Resins — by S. Rubin and J. Fejgin	365
З. Рошковский — Пенообразные материалы из поливинилхлорида	369	Expanded Polyvinyl Chloride Plastics	369
Ф. Боровяк — Новые кислото- и щелочноупорные замазки затвердевающие в холодном виде.	370	New Cold-Setting Cements Resistant to Acid and Bases — by F. Borowiak	370
Г. Искра — Печатание полихлорвинилового фильма.	372	Printing Films of Polyvinyl Chloride — by J. Iskra	372
И. Яворский — Пластмассы в польской моторизационной промышленности	373	Plastics in Polish Automotive Industry — by J. Jaworski	373
А. Фальковский — Регулировка температуры форм для прессовочных терморезактивных порошков	376	Temperature Control of Moulds for Thermosetting Moulding Powders — by A. Falkowski	376
ЗА РУБЕЖОМ	378	FROM THE WORLD	378
ИЗ НОВЫХ КНИГ	379	BOOK REVIEWS	379
БИБЛИОГРАФИЯ		BIBLIOGRAPHY	

WARUNKI PRENUMERATY

	Prenumerata normalna	
Kwartalna	27,—	
Półroczna	54,—	
Roczna	108,—	

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze miejsc i miejscy. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Pojedyncze zeszyty „Przemysłu Chemicznego” można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, 1-21338/113. z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedyńczego numeru zł. 9,— porto zł. 0,45.

Prenumerata ulgowa
(1/2 ceny prenum. norm.)
Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przez oddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przyjmuje PPK „Ruch”, W-wa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr 1-14000/110.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, prof. Bretsznajder Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngol
Administracja. Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

CENA OGŁOSZEN. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Nakład 3.150 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122. Odd. do skład. 25.V.54. Podp. do druku 20.VII.54.
Druk. ukończ. 24. VII. 54. Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 702c/54. 5-B-17525

Od Redakcji

Omówienie wyników pracy jednej z najpoważniejszych gałęzi gospodarki narodowej w okresie pierwszego dziesięciolecia Polski Ludowej nie jest zadaniem prostym ograniczającym się jedynie do wiernego przekazania i odtworzenia faktów, których byliśmy świadkami.

Omawiając wyniki dziesięcioletniej pracy polskiego przemysłu chemicznego trzeba również zanalizować spuściznę międzywojenną Polski uszczuploną przez barbarzyńskie zniszczenia w okresie okupacji hitlerowskiej.

W okresie międzywojennego dwudziestolecia przemysł chemiczny rozwinął się znacznie, przy czym rozwój ten cechują dwa zasadnicze etapy. W pierwszym z nich w latach 1919—1929 rozbudowują się przemysły: sztucznego jedwabiu, gumowy, sody i przede wszystkim — nawozów sztucznych (w roku 1929 oddano do użytku fabrykę związków azotowych w Mościcach). W drugim okresie od r. 1929 do 1939 przy olbrzymich nakładach inwestycyjnych rozbudowuje się w pierwszym rzędzie przemysł zbrojeniowy; okres ten, jak zwykle w takich wypadkach, cechuje minimalny przyrost towarowy. Gorzej, że produkcja nawozów sztucznych — rozwinięta w pierwszym dziesięcioleciu — spada katastroficznie.

Wspólnymi cechami obydwu okresów międzywojennego przemysłu chemicznego są kardynalne błędy popełniane przy bezplanowej rozbudowie, nie opartej na krajowych możliwościach surowcowych i nieskoordynowanej z innymi gałęziami przemysłu oraz z przetwórstwem.

Nie wykorzystano przemysłu węglowego i jego pochodnych dla rozwoju przemysłu barwników, półproduktów organicznych i przemysłu farmaceutycznego, nie prowadzono prac geologiczno-poszukiwawczych i nie rozwinięto krajowej bazy surowców mineralnych.

Nie pomyślano o racjonalnym — w stosunku do bazy surowcowej — rozmieszczeniu fabryk, nie stworzono podwalin powstania poważnego przemysłu chemicznego przez podniesienie poziomu technicznego i komasację fabryk.

Realizowano kierunki produkcyjne dyktowane względami politycznymi lub dyktatem kapitału, głównie zresztą zagranicznego, którego udział w przemyśle krajowym stale wzrastał. Np. w r. 1929 wynosił on około 40%, a w r. 1936 dochodził już do 70%.

Nakłady inwestycyjne były często bezcelowe; wydatkowano poważne sumy na budowę fabryk w Centralnym Okręgu Przemysłowym, z których większość nie doczekała się uruchomienia.

Międzywojenny polski przemysł chemiczny nie posiadał dla swoich celów instytucji naukowo-badawczych w pełnym tego słowa znaczeniu za wyjątkiem przemysłu azotowego, którego laboratoria przyzakładowe pracowały dla własnych, ściśle określonych potrzeb. Współpraca przemysłu z wyższymi uczelniami nie istniała w zasadzie, a kierunek nauczania i zakres prac naukowych miały, poza nielicznymi wyjątkami, charakter teoretyczny i oderwany od praktycznych zadań produkcyjnych. Nie posiadał również ówczesny przemysł chemiczny placówek projektowania i konstrukcji aparatury. W takich warunkach wszystkie prawie nowe produkcje uruchamiano w oparciu o zakupywane za drogie pieniądze patenty i licencje zagraniczne. Streszczając osiągnięcia chemii w okresie międzywojennym można powiedzieć, że stworzono w tym okresie przemysł sztucznych nawozów azotowych i zbudowano fabryki zbrojeniowe.

Działania wojenne i okres okupacji spowodowały straty w przemyśle chemicznym sięgające 400 milionów złotych, przy czym największych zniszczeń doznały przemysły: nawozów sztucznych, gumowy i farmaceutyczny.

Pierwsze wysiłki po odzyskaniu niepodległości w r. 1945 zostały skierowane na jak najszybsze uruchomienie nieczynnych zakładów produkcyjnych oraz odbudowę tych fabryk przemysłu chemicznego, których produkcja była niezbędna dla powracającej do życia gospodarki.

Należało rzucić na ogołocony rynek jak największą masę towarową, dostarczyć własnym zakładom i innym gałęziom przemysłu niezbędne surowce chemiczne, półprodukty i produkty gotowe. O dynamice i tempie „przywracania do życia” przemysłu chemicznego w tym pierwszym okresie świadczą następujące cyfry wzrostu produkcji: w grudniu 1945 r. osiągnięto 146% w stosunku do lipca r. 1945, w czerwcu zaś r. 1946 274% w stosunku do lipca r. 1945. W r. 1946 uruchomiono w przemyśle chemicznym 97 działów produkcji, które w r. 1945 nie istniały; jednym z najpoważniejszych osiągnięć w tym zakresie była odbudowa i uruchomienie fabryki elektrod węglowych w Raciborzu.

W r. 1946 odbudowano fabryki i wznowiono produkcję w przemyśle superfosfatu, nieczynnym w ciągu przeszło 5 lat. W r. 1947 uruchomiono Fabrykę Związków Azotowych w Tarnowie (dawniej „Mościce”), której urządzenia zostały zdemontowane i wywiezione przez okupanta w r. 1944. W tymże roku przystąpiono do odbudowy i częściowo uruchomiono Zakłady Przemysłu Organicznego „Rokita”.

Reasumując osiągnięcia przemysłu chemicznego w latach 1945—48 można powiedzieć, że w wyniku intensywnej pracy oddano do ruchu wszystkie potencjalnie możliwe do wykorzystania jednostki produkcyjne i odbudowano nie tylko fabryki, działy, względnie fragmenty aparatury, ale poważne zakłady przemysłu kluczowego. W ten sposób wyodrębniły się już w okresie odbudowy zasadnicze gałęzie produkcji, których rozwój i poziom decyduje o dynamice rozwoju całego przemysłu chemicznego oraz o zapewnieniu możliwości rozwoju innym przemysłom. Dynamizm wzrostu produkcji przemysłu chemicznego w najważniejszych asortymentach charakteryzuje podane poniżej zestawienie, w którym poziom produkcji z r. 1937 przyjęto za 100.

Produkt	Wzrost produkcji w stosunku do r. 1937		
	w r. 1946	w r. 1947	w r. 1948
Saletrzak	199,5	356,2	609,3
Azotniak	145,7	171,9	202,4
Superfosfat	97,3	112,2	170,4
Soda kalcynowana	97,1	100,8	123,0
„ kaustyczna	70,0	140,7	218,0
Barwniki	77,7	102,8	151,2
Kwas siarkowy	43,2	63,1	139,1
Karbid	184,5	188,7	232,9
Wyroby gumowe	45,5	120,0	178,0
Tlen	138,1	167,9	271,4
Acetylen	230,0	273,4	338,5

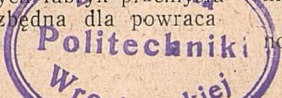
Równolegle nieomal z prowadzeniem odbudowy fabryk przemysł chemiczny przystępuje do wstępnych prac w zakresie podniesienia poziomu technicznego i uporządkowania zagadnień normalizacji zużycia surowców, ustalania warunków technicznych itp.

Przeprowadzenie z pełnym powodzeniem odbudowy w latach 1945—49 dało podstawy do wytyczenia dalszych kierunków rozwoju przemysłu chemicznego, już w skali „drugiego po węglu narodowego przemysłu polskiego”.

Plan 6-letni założył prawie czterokrotny (o 369%) wzrost wartości produkcji przemysłu chemicznego w cenach niezmiennych.

Ponieważ postęp techniczny wyraża się przede wszystkim we wzroście masy towarowej i wartości produkcji, fakt więc, że w r. 1953 polski przemysł chemiczny wyprodukował ilość towarów o wartości prawie trzykrotnie większej niż w r. 1949, mówi sam za siebie.

W poszczególnych latach od r. 1949 do 1953 osiągano kolejno wzrosty wartości produkcji o: 34%, 32%, 27%, i 20%



Wzrost produkcji w najważniejszych asortymentach w r. 1953 wyraża się w stosunku do r. 1949 w następujących liczbach:

Kwas siarkowy	110%
Amoniak syntetyczny	50%
Włókno ciężkie	138%
Soda kaucynowana	44%
„ kaustyczna	50%
Wyroby farmaceutyczne (ogółem)	400%
(w tym w produkcji penicyliny przekroczono zadania planu 6-letniego za pierwsze 4 lata w 75%)	
Wyroby gumowe (ogółem)	140%
Wyroby lakiernicze	220%
Środki ochrony roślin	100%
Garbniki syntetyczne	29%
Trakcja kołowa	100%
Nawozy azotowe	37%
„ Fosforowe	31%

Partia i Rząd postawiły przed przemysłem chemicznym zadania, które zostały wytyczone w planie 6-letnim. Każdy rok jednak, jak węgiel, sól, anhydryt, kamień wapienny i dostarczanie w drodze syntezy zasadniczych produktów deficytowych.

I Oparcie przemysłu chemicznego o krajową bazę surowców, jak węgiel, sól, anhydryt, kamień wapienny i dostarczanie w drodze syntezy zasadniczych produktów deficytowych.

II Podniesienie produkcji nawozów sztucznych i środków ochrony roślin celem stworzenia materialnych podstaw dla socjalistycznej przebudowy rolnictwa.

III Dostarczenie szerokiego asortymentu chemicznych artykułów konsumpcyjnych, przede wszystkim przez przemysł: farmaceutyczny, włókien sztucznych, barwników, farb i lakierów, gumowy i tworzyw sztucznych.

Jak polski przemysł chemiczny realizuje te zadania?

Miniony okres budownictwa stworzył podwaliny wielkiej chemii, chemii postępu i nowej myśli technicznej. Charakteryzują ten okres potężne budowy, fabryki i kombinaty, których nazwy zna i powtarza każdy Polak; Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu, Zakłady Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie, Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego „Rokita”, Gorzowskie Zakłady Włókien Sztucznych, Kombinat Celulozowo-Włókienniczy w Jeleniej Górze, Zakłady Chemiczne Wzów.

W tych nowych zakładach i kombinatach oraz w starych rozbudowywanych fabrykach przemysł chemiczny realizuje planowy i skoordynowany z potrzebami całej gospodarki ilościowy wzrost produkcji oraz zwiększony zakres asortymentów.

W r. 1950 uruchomiono 25 nowych produkcji, w tym: podstawowy antybiotyk — penicylinę, pierwsze tony benzyny syntetycznej (syntyny) oraz chlorek winylu.

W r. 1951 uruchomiono 62 nowe produkcje, w tym: kwas siarkowy z anhydrytu (wg mało znanej metody nie opartej w skali światowej), poliamidowe włókno syntetyczne typu steelon, półkoks i jego pochodne, mieszanki mocznikowe, żywice lakiernicze, woski syntetyczne, 10 nowych marek barwników, szereg farmaceutyków (jak polopiryna, amidopiryna, kardiogen).

W r. 1952 uruchomiono 108 nowych produkcji, a wśród nich syntezy — fenolu, metanolu i chlorobenzenu, nowy nawóz sztuczny — precypitat, nowy cenny lek — chloromycetyna*), nowa forma penicyliny — penicylina krystaliczna, lek przeciwgruźliczy ATB, 12 nowych marek barwników i pigmentów, urotropina, żywice ftalowe, kwas nikotynowy.

W r. 1953 ilość nowouruchomionych produkcji dochodzi do 140; najważniejsze z nich to: 20 nowych barwników szlachetnych, rury, kształtki i armatura winidurowa, aldehyd i kwas octowy syntetyczny, aceton syntetyczny z alkoholu, superfosfat granulowany, wyroby z węgla uszlachetnionego, penicylina prokainowa i wapieniowa w tabletkach, szereg nowych asortymentów tworzyw sztucznych; w skali półtechnicznej: węże gumowe średniego i wysokiego ciśnienia odporne na niską temperaturę benzyny i smary, arkusze z metakrylanu metylowego.

W r. 1954 oddano do użytku pierwszy ciąg fabryki związków azotowych w kombinacie Kędzierzyńskim, zakończono montaż i przystąpiono do rozruchu pierwszej z trzech wielkich instalacji do elektrolizy w Zakładach „Azot” w Jaworznie.

Jednak osiągnięcia przemysłu chemicznego są wynikiem nie tylko uruchamiania nowych obiektów lub rozbudowy starych, a więc efektem nakładów inwestycyjnych; w poważnym stopniu rezultaty zostały osiągnięte przez wprowadzenie nowych procesów technologicznych, usprawnienie istniejących procesów produkcyjnych i modernizację aparatury oraz podniesienie kultury

technicznej. Przy realizowaniu planów postępu technicznego i wprowadzaniu nowej myśli technicznej współpracowały z przemysłem instytuty naukowo-badawcze, biura projektów i studiów oraz katedry wyższych uczelni technicznych. Poważny wkład w dziedzinę techniki, twórczą myśl dla wykorzystania rezerw i zwiększenia wydajności aparatury oraz inicjatywę dla usprawnienia intensyfikacji procesów wniosły służby techniczne, zespoły inżynieryjno-robotnicze, racjonalizatorzy i współzawodniczące zespoły oraz indywidualni pracownicy.

Na niezliczonych odcinkach i w całych gałęziach przemysłu chemicznego czerpano przykład z doświadczeń i korzystano z wielkiej bezinteresownej pomocy ZSRR, która wyrażała się w ekspertyzach i konsultacjach w zakresie techniki i perspektyw rozwojowych oraz w dostawach surowców, elementów aparatury lub całych zespołów urządzeń i fabryk.

Oceny postępu technicznego, który został osiągnięty przez przemysł chemiczny w ciągu dziesięciu lat Polski Ludowej, należy dokonać przez pobieżne chociaż omówienie najważniejszych branżowych przemysłów.

W przemyśle kwasu siarkowego przeprowadzona została przy pomocy fachowców radzieckich rekonstrukcja fabryk. Dzięki intensyfikacji pieców prażalnych, wyeliminowaniu przestarzałych komór i oparciu pracy fabryk pracujących metodą nitrozową na intensywnym systemie wieżowym, zwiększono obciążenie na jednostkę powierzchni pieców prażalnych, osiągając w przodujących zakładach 180 kg/m²/24 godz. Podniesiono wydajność systemów absorpcyjnych, która przekracza już niejednokrotnie 60 kg/m³/24 godz.

W Zakładach Chemicznych Wzów każdy dzień nieomal przynosi nowe osiągnięcia w zakresie pogłębiania znajomości procesu produkcji, poprawy procesu technologicznego i modernizacji aparatury oraz wzrostu poziomu produkcji. Poważne wyniki osiągnęli pracownicy Instytutu Chemii Ogólnej w zakresie opanowania w skali półtechnicznej metody spalania surowców siarkonośnych w piecach fluidalnych.

W przemyśle azotowym rozbudowano ciągi syntezy amoniaku, przeprowadzono rekonstrukcję i unowocześniono metody produkcji w Z. A. Tarnów i Chorzów przez zaautomatyzowanie pracy generatorów i zwiększenie wydajności konwertorów. Wyrazem nowej twórczej myśli technicznej i wielkim osiągnięciem polskich konstruktorów jest uruchomiona w r. 1952 w Zakładach Azotowych w Tarnowie instalacja do produkcji kwasu azotowego.

Przemysł nawozów azotowych i fosforowych rozszerzył moce produkcyjne, odbudował zniszczone i uruchomił nowe instalacje, jak: supertomasyna, saletra wapieniowa, precypitat, superfosfat granulowany.

Charakterystyczny dla skali postępu technicznego w tej dziedzinie jest 2,5-krotny wzrost produkcji supertomasyny osiągnięty w ciągu ostatnich trzech lat na tych samych urządzeniach produkcyjnych.

W wyniku poważnych prac Instytutu Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych przystąpiono już w roku bieżącym do realizacji zadań w zakresie produkcji doświadczalnej termofosfatów bezołowych przy zastosowaniu fosforytów krajowych.

Przemysł nieorganiczny może poszczycić się kilkukrotnym zwiększeniem poziomu produkcji sody kaucynowanej i kaustycznej w stosunku do okresu przedwojennego. Wyniki te osiągnięto nie tylko na drodze inwestycji, ale i intensyfikacji procesu produkcji, przeprowadzonej w zakładach sodowych przy współudziale Instytutu Badawczego. Wyraziło się to, między innymi, uporządkowaniem pracy pieców wapiennych i zwiększeniem stężenia gazu, podniesieniem wydajności kolumn i telenów.

W zakresie innych produkcji nieorganicznych należy zanałowac uzyskanie lepszej wydajności prądowej przy elektrolizie soli i zwiększenie zdolności produkcyjnej przy wytwarzaniu wody utlenionej w Zakładach w Zabkowicach, podniesienie wydajności produkcji sadzy aktywnej, częściowe oparcie produkcji związków barowych na polskim barycie, opracowanie metod i wprowadzenie produkcji soli borowych z rud polskich, przygotowanie surowców odpadkowych do produkcji siarczanu miedzi (ze szlamów, pyłów i ługów potrawiennych).

Zasługą Instytutu Chemii Nieorganicznej jest opracowanie metod produkcji bezwodnego chlorku glinu metodą fluidalną na bazie surowców krajowych, kriolitu i fluorku glinu, jodu i bromu z solanek węglanych oraz kwasu fosforowego.

Przemysł wielkiej syntezy, którego budowa realizowana jest przy współudziale Instytutu Syntezy Chemicznej i Instytutu Chemii Ogólnej, uruchomił w minionym okresie syntezy oparte na gazie wodnym CO + H₂; benzyna

*) Opanowaliśmy produkcję chloromycetyny.

syntetyczna i metanol; syntezę oparte na acetylenie: kwas octowy, aldehyd octowy, tróchloroetylen, pochodne winylowe; syntezę organiczną: chlorobenzen, i fenol syntetyczny, woski syntetyczne, środki pomocnicze do włókiennictwa i mas plastycznych i wiele innych.

Do poważniejszych ostatnich osiągnięć instytutów należy zaliczyć opracowanie metod produkcji acetonu z alkoholu (uruchomione w skali półtechnicznej), chlorowania metanu do chloru metylenu i chloroformu, octanu winylu, polimeryzacji w bloku metakrylanu metylowego, syntetycznych kwasów tłuszczowych, melaminy i wielu innych.

Przemysł barwników i półproduktów stworzył od nowa i rozwinął produkcję środków ochrony roślin. Ostatnio — przez wprowadzenie ciągłej metody chlorowania i kondensacji — powiększono wielokrotnie na tej samej aparaturze produkcję koncentratu azotowego i zwiększono w ten sposób zaopatrzenie rynku w ten środek o 230%.

Równocześnie przemysł barwników rozwija krajową bazę surowców i półproduktów organicznych i daje rokrocznie krajowi nowe szlachetniejsze marki barwników eliminując ich import. Np. w r. 1953 wypuszczono na rynek 20 cennych marek barwników podwyższając udział szlachetnych barwników w ogólnej produkcji do 57%.

Na odcinku półproduktów należy zanotować następujące osiągnięcia: uruchomienie produkcji fenolu syntetycznego, estru acetylowego, glikolu, benzosulfochloru, dwuazobenzenu i wielu innych.

Poważnym osiągnięciem tego przemysłu jest również uruchomienie produkcji przyspieszaczy dla przemysłu gumowego oraz garbników syntetycznych, które całkowicie wyeliminowały import tych artykułów.

Również w wyniku pracy Instytutu Barwników i Półproduktów opracowano między innymi metody produkcji: suchych zapraw do nasion zbóż, preparatów — grzybobójczego, chwastobójczego i gryzoniobójczego.

Przemysł farmaceutyczny nie istniał właściwie w Polsce przed wojną we właściwym tego słowa znaczeniu. Minione dziesięciolecie charakteryzuje ogromny postęp techniczny w tym przemyśle, który stworzył bazę do produkcji leków opartych na syntezie własnej.

W r. 1945 stosunek wartości farmaceutyków opartych na syntezie własnej do ogólnej wartości farmaceutyków w cenach niezmiennych wynosił 10%, w r. 1953 wskaźnik ten osiągnął prawie 60%.

Wartość produkcji farmaceutycznej opartej na syntezie własnej w r. 1945 wynosiła w milionach zł 0,2 a w r. 1953 przekroczyła 186.

Przemysł farmaceutyczny systematycznie zmniejsza import leków przy jednoczesnym stałym zwiększaniu eksportu.

Wykaz nowych procesów produkcyjnych uruchomionych przez przemysł farmaceutyczny jest imponujący; nie wolno nie wymienić kilku chociażby najpoważniejszych: penicylina, kwas salicylowy i salicylanu, histydyna, pirazolony, sulfotiazol, barbiturany, bromura, chloromycetyna, hydrazyd kwasu izonikotynowego, aminokwasy z krwi, adrenalina syntetyczna, kardiazol, parakodina.

Na wzrost potencjału produkcyjnego przemysłu farmaceutycznego poza inwestycjami wpływa w ogromnym stopniu postęp techniczny idący w kierunku zwiększenia wydajności aparatury i usprawnienia procesów produkcyjnych.

Jako przykłady należy tu podać: czterokrotnie od r. 1950 wzrost wydajności procesu fermentacji przy produkcji penicyliny, zwiększenie wydajności produkcji fenacetyny, glikozy itd.

Do rozwoju i postępu technicznego przemysłu farmaceutycznego w wielkim stopniu przyczynił się Instytut Farmaceutyczny, który między innymi opracował metody i pomógł przy uruchomieniu produkcji: penicyliny krystalicznej i prokaïneowej, adrenaliny i chloromycetyny.

W przemyśle włókien sztucznych należy wymienić następujące osiągnięcia z zakresu postępu technicznego.

- uruchomienie produkcji sztucznego jedwabiu systemem ciągłym,
- uruchomienie produkcji włókna syntetycznego typu stylon,

- wprowadzenie produkcji włókien ciętych w oparciu o nowe procesy technologiczne,
- wprowadzenie szybkościowych remontów i zwiększenie zdolności produkcyjnej istniejących zakładów przez likwidację wąskich przekrojów.

Dzięki pracom Instytutu Włókien Sztucznych i Syntetycznych opracowane zostały między innymi metody: matowania ciętego włókna poliamidowego i przędzenia włókna wiskozowego z szybkością 80—150 m/min.

Bilansując osiągnięcia przemysłu gumowego należy podkreślić wyniki na odcinku oszczędniejszego zużycia kauczuku i zwiększenia udziału regeneratu w produkcji.

Charakterystyczną cechą postępu technicznego w tym przemyśle jest specjalizacja fabryk zrealizowana konsekwentnie dla branż: oponiarskiej, obuwniczej, artykułów sanitarno-chirurgicznych oraz produkcji ceraty i regeneratu.

Poza tym postęp osiągnięto przez zwiększenie wydajności maszyn, wprowadzenie mieszarek samoczynnych szybkoobrotowych, uniwersalnych kalambrow, krajarek, automatycznych pras itp.

W przemyśle farb i lakierów dynamikę ilościowego wzrostu produkcji określa osiągnięty w r. 1953 poziom 390%, jeśli produkcję z r. 1937 przyjmijemy za 100. W minionym dziesięcioleciu uporządkowano asortyment produktów, opracowano ważne wyroby dla lotnictwa, kolejnictwa, przemysłu samochodowego i elektrotechnicznego. Przemysł opracował szereg receptur oszczędnościowych, eliminujących deficytowe krajowe i importowane surowce; między innymi uruchomiono w tym celu produkcję nieschnących żywic ftalowych.

Przemysł tworzyw sztucznych, który praktycznie nie istniał w Polsce przedwojennej, cechują również poważne zaniebdania w początkowym okresie po odzyskaniu niepodległości.

Mimo tak złych warunków startu i w tym przemyśle notujemy, szczególnie w ostatnich latach, poważne osiągnięcia. Zaśladniczo można ocenić sytuację w ten sposób, że przemysł ten stworzono od podstaw. Obecnie produkuje się już poważny zakres asortymentów, które zaspokajają potrzeby przemysłów: hutniczego (panewki żywiczne), maszynowego (wypraski bakelitowe, korki, wkretki), górniczego (helmy), włókien sztucznych (garnki i cewki), elektrotechnicznego (akumulatory, mikaniti), motoryzacyjnego (części samochodów, okładziny cienne). Bezpośredni konsumenci są również przez ten przemysł zaopatrywani w tkaniny powlekane, odzieżowe, galanteryjne, płaszczykowe, fartuchowe, techniczne, przedmioty codziennego użytku itd.

Poważna pomoc w realizacji zadań okazuje temu młodemu przemysłowi Instytut Tworzyw Sztucznych, który opracowuje metody produkcji nowych asortymentów tworzyw. Do najciekawszych osiągnięć Instytutu należy zaliczyć opracowanie metod produkcji kauczuku niepegczniejszego „butakrylu“, żywicy lakierniczej melaminowej, tłoczywa melaminowego i melaminodwucyanodwumamidowego oraz klejów fenoloformaldehadowych stosowanych na zimno, do drzewa.

Postęp techniczny w przemyśle chemicznym kierowany był w minionym dziesięcioleciu również na odcinek podniesienia kultury technicznej na zakładach poprzez opracowywanie dokumentacji. Wyrazem tego było wykonanie paszportyzacji, podjęcie akcji dla uporządkowania instrukcji technologicznych ruchowych oraz obsługi maszyn i urządzeń. Od r. 1951 systematycznie zatwierdza się normy zużycia surowców: prowadzone są również poważne prace w zakresie normalizacji.

Trudna droga, jaką przeszedł przemysł chemiczny od roku 1945, stworzyła podwaliny powstania wielkiej chemii polskiej. Osiągnięcia w zakresie wzrostu produkcji i postępu technicznego nie mogą jednak przesłaniać poważnych braków, których nie zdołano jeszcze usunąć.

Walka o dalszy postęp techniczny będzie kierowana zgodnie z wytycznymi II Zjazdu PZPR przede wszystkim na odcinki najważniejsze:

- podniesienie produkcji nawozów sztucznych i środków ochrony roślin,
- ilościowe zwiększenie produkcji i asortymentów przemysłów konsumpcyjnych,
- lepsze wykorzystanie bazy surowców krajowych,
- obniżenie kosztów własnych produkcji,
- podniesienie jakości produktów.

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”

667.21

A. Lach

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta” w Zgierzu, które obchodzą w roku 1954 sześćdziesiątą rocznicę swego powstania, są najstarszą i największą fabryką barwników i półproduktów organicznych w Polsce, a historia ich jest jednocześnie historią polskiego przemysłu barwnikarskiego.

Początki „Boruty”

W roku 1889 zostaje założona przez Jana Sniechowskiego mała wytwórnia syntetycznych barwników anilinowych przy zakładach włókienniczych Rozenblatta w Łodzi. Wytwórnia ta zostaje wkrótce zlikwidowana, gdyż rynek łódzki jest opanowany przez wielkie niemieckie fabryki. W roku 1894 zakłada Sniechowski wraz z Hordliczką nową wytwórnię barwników anilinowych w Zgierzu.

Silniejsza finansowo i dobrze kierowana fabryczka zaczyna zdobywać sobie uznanie poszczególnych farbiarzy, wchodzi na rynek łódzki, a nawet — wykorzystując dobrą koniunkturę gospodarczą i sprzyjający system celny ówczesnego cesarstwa rosyjskiego — lokuje swoje barwniki na rynkach rosyjskich.

Początkowo fabryka sprowadzała półprodukty z Niemiec i drogą najprostszą operacji sprzęgała je w prymitywnej drewnianej aparaturze na proste barwniki azowe. Wytwórnia rozwijała się jednak na tyle pomyślnie, że w roku 1910 zakupuje poza miastem obszerne tereny dzisiejszej „Boruty” i przenosi tam nie tylko produkcję barwników azowych, ale montuje kosztowniejszą już, choć również prymitywną aparaturę do barwników siarkowych i pierwszych półproduktów, jak kwas sulfanilowy i dwunifrofenol. Zostaje przy tym nawet założona własna wytwórnia kwasu siarkowego i oleum z piryków metodą kontaktową. W ten sposób fabryka zaczyna uniezależniać się od importowanych półproduktów i wchodzi na zdrową drogę rozwoju.

W latach 1910—1913 fabryka produkuje około 700 ton i eksportuje około 250 ton barwników rocznie, czego nie osiągnęła nigdy w latach 1919—1939.

W tym okresie oprócz „Boruty” czynne były: ekspozytura szwajcarskiej Ciba w Pabianicach, niemieckiej Kalle & Co w Warszawie, holenderskiej Sachs & Co w Łodzi i niewielka polska fabryczka Szpilfogla w Woli Krzysztoporskiej koło Piotrkowa.

Pierwsza wojna światowa przerywa rozwój „Boruty”, kilku chemików wyjeżdża do Rosji, a wycofujące się wojska niemieckie niszczą ją całkowicie i palą.

Okres międzywojenny

W kilka miesięcy po zakończeniu działań wojennych rozpoczyna Hordliczko odbudowę fabryki, a nie mając sam potrzebnych kapitałów przekształca swoją firmę w spółkę akcyjną „Przemysł Chemiczny w Polsce” w skrócie „Boruta” w Zgierzu.

Pierwsze lata odbudowy fabryki nie odznaczały się wyraźną linią rozwojową. Odbudowywano stare oddziały barwników i półproduktów, ale oprócz nich rozwijano produkcję deficytowe lub koniunkturalne, jak np. kwas siarkowy z piryków, a przy nim superfosfaty, siarczan miedzi, sole cynku i kadmu oraz czerwień mineralną. Przy produkcji kwasu azotowego z saletry rozwinęła się produkcja kwaśnego siarczanu, a przy nim kwasu solnego i soli Glauberskiej kalcynowanej.

Na odcinku barwników sytuacja nie była dla „Boruty” pomyślna. Łódzki i białostocki przemysł włókienniczy stracił olbrzymie rosyjskie rynki zbytu, w związku z czym zmniejszyło się zapotrzebowanie na barwniki, a niezniszczone przez wojnę ekspoz-

zytury fabryk zagranicznych, łącznie z powstałą po wojnie filią francuskiego Kuhlmana w Winnicy koło Warszawy, starały się zahamować rozwój przemysłu polskiego.

Zdając sobie sprawę z coraz większych trudności w imporcie półproduktów i w oparciu o silną bazę surowcową w związku z przyłączeniem do Polski Górnego Śląska, „Boruta” intensywnie stara się rozwinąć własną produkcję półproduktów barwnikarskich.

Chemicy „Boruty” nie mają do dyspozycji porządnie wyposażonych laboratoriów i opracowują pierwsze metody produkcyjne w prymitywnych laboratoriach oddziałowych wyposażonych zaledwie w wodę i prymusy naftowe.

Jednocześnie nawiązano ścisłą współpracę z katedrami chemii organicznej Krakowa i Lwowa, które mają już duży dorobek naukowy w dziedzinie barwników. Profesorowie Dziewoński, Sucharda i Leśniński przygotowują dla „Boruty” kadry młodych chemików, opracowują metody produkcji, pomagają w rozruchach nowych i usuwaniu trudności w starych produkcjach oraz wskazują fabryce kierunki rozwoju.

Bezpośrednim wynikiem tej współpracy naukowców i przemysłu jest wprowadzenie produkcji 155 barwników i 104 różnych półproduktów w pierwszych 10 latach powojennych (barwniki naftoelanowe i antrachinonowe). Z barwników pokaźną ilość stanowiły barwniki azowe, następnie siarkowe i nigrozyny.

Pod koniec tego okresu uruchomiono produkcję pierwszych barwników naftoelanowych i trójfenylometanowych. Poza półproduktami do barwników rozpoczęto produkcję środków pomocniczych dla włókiennictwa, insektycydów, preparatów arsenowych leczniczych, materiałów kruszących dla górnictwa i wojska itd.

Tak bogaty asortyment produkcji był z jednej strony wynikiem jej dużej rentowności, a z drugiej strony ruchliwości i ambicji chemików „Boruty” wspartych o pomoc uczelni wyższych, dla których „Boruta” była symbolem ojczyściemu przemysłu organicznego i barwnikarskiego.

W przeciwieństwie do wszystkich innych krajów, budujących po I Wojnie Światowej własny przemysł chemiczny, ówczesny rząd polski nie opiekował się „Borutą”, dowodem czego skromna jej produkcja 250 — 400 ton barwników, co stanowi około 50% zdolności produkcyjnej.

W latach 1929 — 1933 z powodu kryzysu gospodarczego Bank Gospodarstwa Krajowego zmuszony jest przejąć finansowanie fabryki, w związku z czym zmienia się nazwa firmy na: Przemysł Chemiczny „Boruta” S. A. w Zgierzu.

W roku 1932 „Boruta” zmuszona jest przystąpić do umowy kartelowej, która przyznawała jej prawo do 20% krajowego rynku zbytu na barwniki. Wola Krzysztoporska otrzymała 10%, zaś francusko - niemiecka Winnica i szwajcarskie Pabianice zagarnęły dla siebie 70% sprzedaży. Realizacja tej umowy wyglądała dla „Boruty” jeszcze gorzej. Ekspozytury zagraniczne uchylały się od kupowania półproduktów „Boruty” i utrudniały jej nabywanie półproduktów zagranicznych, w związku z czym przeważającą większość produkcji „Boruty” stanowiły nadal tanie barwniki azowe i siarkowe, sprzedawane w ilościach mniejszych od przyznanych przez umowę.

Lepsza koniunktura po roku 1933 pozwala na dalszą rozbudowę fabryki, zwłaszcza działów półproduktów i chemikalii pomocniczych. Obok kilku starych, parterowych, przeważnie drewnianych szop, powstaje kilka nowoczesnych budynków produkcyjnych, nowe laboratorium syntetyczne z farbiarnią, nowoczesna kotłownia, biuro techniczno-konstrukcyjne, duży magazyn barwników i szereg budynków pomocniczych. Nakłady inwestycyjne,

które do roku 1932 stanowiły średnio 3 — 6% sumy obrotu fabryki, wzrastają stopniowo do 12%, jednakże nie tyle dzięki zwiększonej sprzedaży barwników i półproduktów, ile dzięki utrzymaniu cen na wysokim poziomie i wyciąganiu maksymalnych zysków.

Fabryka w dalszym ciągu nie pracuje z pełną wydajnością, niewielu robotników pracuje 6 dni w tygodniu, urządzenia produkcyjne nie są wykorzystane, pomimo, że chemicy „Boruty” i uczelnie wyższe pracują nadal intensywnie nad rozszerzeniem asortymentu, który na pozór przedstawia się w latach 1938/39 imponująco: 159 półproduktów i ponad 220 barwników niemal wszystkich grup. Niestety, ogromna większość barwników produkowana jest sporadycznie i w ilościach 40 — 200 kg rocznie, a półproduktów — kilka małych partii na rok, a często jedna partia na 2 — 3 lata. Ciężar finansowania rozwoju nowych barwników, środków pomocniczych, przyspieszaczy i antyutleniających, chloramin i innych produktów w dalszym ciągu opierał się na produkcji starych barwników azowych i siarkowych.

Produkcję i sprzedaż barwników w roku 1938 przedstawia następujące zestawienie:

	Ilość barwników		Wartość		Cena 1 kg
	ton	%	tys. zł	%	
Zużycie krajowe	2 300	100	36 300	100	15,80
w tym import	344	15	14 000	39	40,70
produkcja:					
Winnicy i Pabianic	1 004	47	12 650	36	12,60
Woli Krzysztoporskiej	290	13	2 970	8	10,25
Boruty	587	25	6 015	17	10,25

Oczywiście sprzedaż barwników importowanych ani Wola Krzysztoporska ani Boruta nie zajmowały się.

Wybuch wojny w 1939 roku zniszczył całkowicie dorobek „Boruty”. Fabryka została wcielona do Koncernu I. G. Farbenindustrie, ogołocona z wszystkich cenniejszych urządzeń i — zgodnie z niemieckimi planami — ograniczona w produkcji tylko do 22 najprostszych półproduktów, 12 barwników azowych, 6 siarkowych i 3 nigrozyn.

Po klęsce Niemiec pod Stalingradem produkcję barwników ograniczono jeszcze bardziej, miszczenie i wywożenie urządzeń z „Boruty” przyspieszono, a załogę wysłano do obozów pracy i do obozów koncentracyjnych, na roboty do Niemiec i do kopania umocnień na linii frontu.

Rozwój „Boruty” w Polsce Ludowej

Straty polskiego przemysłu barwnikarskiego spowodowane przez okupanta hitlerowskiego były bardzo dotkliwe. Z czterech małych wytwórni barwników nie pozostało ani śladu. Z czterech dużych: Winnica została zburzona do fundamentów, Wola Krzysztoporska zdewastowana i ograbiona ze wszystkich niemal urządzeń produkcyjnych, Pabianice zostały zniszczone stosunkowo niewiele, ale posiadały one tylko prostą aparaturę do sprężania barwników azotowych i produkcji siarkowych.

„Boruta” straciła kilka budynków zburzonych lub rozebranych kompletnie, niemal wszystkie cenniejsze urządzenia produkcyjne i turbogenerator do zbudowanej przez samą wojnę siłowni, a pozostały tylko puste magazyny, zniszczone nieremontowane budynki i instalacje, prostsza aparatura produkcyjna i mocno zdekompletowana załoga.

Entuzjazm tej załogi zdziałał, że już w kwietniu 1945 roku „Boruta” rozpoczęła produkcję na 2 oddziałach barwnikarskich i 3 półproduktów. Pod koniec 1945 roku pracowało już 7 od-

ziałów produkcyjnych. W pierwszym niepełnym roku pracy osiągnięto prawie 70% produkcji roku 1944, a 50% rekordu okupacyjnego z 1943 roku. Produkcja następnego roku 1946 była już 3 razy wyższa i stanowiła prawie połowę najlepszej krajowej produkcji przedwojennej wszystkich 8 fabryk łącznie.

Odbudowa „Boruty” następowała żywiołowo. Załoga, przywiązana bardzo do swej fabryki, pracowała z pełnym samozaparciem i poświęceniem, nie oglądając się na doraźne korzyści materialne. Zarobki w „Borucie” w pierwszych miesiącach 1945 roku były niemal symboliczne, nie odpowiadały ani wkładowi pracy, ani ówczesnym kosztom utrzymania, a mimo to kradzieży ani rabunków nie zanotowano. Dla utrzymania fabryki w ruchu kupowano w okolicach żywność i całymi ekipami jeżdżono z nią na Śląsk, wynajdywano ponemieckie zapasy surowców, nawiązywano kontakty z załogami uruchamianych kopalń i fabryk i osobiście konwojowano wagony z cennym paliwem, kwasem siarkowym, azotowym, benzenem, naftalenem i innymi surowcami.

Niemal cały ówczesny wysiłek skierowany był na jak najszybsze uruchomienie i rozwinięcie produkcji barwników i półproduktów możliwie prostych, a masowych, których import był niewskazany.

Dzięki tej polityce w roku 1947 produkcja barwników w „Borucie”, Pabianicach i uruchomionej w 1946 roku Woli Krzysztoporskiej przekroczyła łącznie poziom produkcji przedwojennej wszystkich fabryk barwników w kraju. Półproduktów do tego dostarczyła prawie wyłącznie „Boruta”.

Dynamizm tego okresu, zapał, solidarność i zespołowość działania odbijały się korzystnie nie tylko na produkcji, ale i na każdym odcinku życia fabrycznego. Współzawodnictwo pracy, racjonalizacja, szkolenie na kursach, szkoły przyfabryczne, życie kulturalno-oświatowe, sport, wczasy, stołówka, gospodarstwo fabryczne — wszystkie te dziedziny nie tylko rozwijały się, ale również utrzymywały na najwyższym ówczesnym poziomie. „Boruta” była atrakcyjna pod każdym względem i przyciągała do pracy zarówno inżynierów jak i robotników.

Nie zdawano sobie wówczas sprawy z tego, że większe sukcesy obowiązują do bardziej wytężonej pracy nad ich utrwalaniem. Szybka rozbudowa wymaga jeszcze szybszego narastania kadr i to zarówno technicznych jak i pomocniczych, zarówno w produkcji jak i w laboratoriach, instytutach badawczych, biurach projektowych, a nawet administracji. Wielkie przyrosty produkcyjne wymagają dobrej organizacji. Tymczasem styl pracy „Boruty” cechowała daleko posunięta improwizacja, omijanie przepisów, nieliczenie się ze środkami dla osiągnięcia celów, szturmowość i niechęć do pracy planowej.

Skutki tego zaczynały się ujawniać. Produkcja wzrastała w dalszym ciągu, jednak plany asortymentowe z reguły nie były wykonywane, jakość i wydajność zaczęła się pogarszać, produkcja szlachetniejsza i bardziej pracochłonna rozwijała się w wolniejszym tempie i „Boruta” zaczęła przeżywać kryzys, nie tylko techniczno - produkcyjny, ale również organizacyjny - kadrowy.

Sytuację obrazuje dość dobrze następujące zestawienie (1949 = 100):

Rok	Wartość produkcji	Tonaż barwników	Stan załogi
1945	10	12	32
1947	50	50	71
1949	100	100	100
1950	120	121	119
1952	152	150	124
1953	180	190	138
1954 (plan)	173	166	145

Przy tak silnym wzroście tonażu asortyment zwiększał się stosunkowo słabiej. Obecny asortyment barwników i półproduktów „Boruty“ datuje się z następujących lat:

Rok	% asortymentu barwników	% asortymentu półproduktów
1945/46	41,0	39,4
1947/48	15,2	28,4
1949	10,5	10,2
	66,7	78,0
1950	12,3	5,5
1951	3,5	7,1
1952	8,2	5,5
1953	9,3	3,9
Stan 1954	100,0	100,0

Widać więc, że okres planu 6-letniego dał zaledwie $\frac{1}{3}$ obecnego asortymentu barwników, przy czym jest tu duży udział barwników z nowych inwestycji (kadziowe i trójfenylometanowe), względnie z importowanych półproduktów. Jeszcze gorszy jest dorobek ostatnich lat w półproduktach, bo zaledwie 22%, a to decyduje o asortymencie barwników.

Badając przyczyny nierealizowania założeń planu 6-letniego i powstałych stąd braków w zakresie barwników szlachetnych, trzeba dojść do wniosku, że wina leży zarówno w wykonawstwie, jak i w planowaniu.

Koncepcja rozbudowy „Boruty“ w planie 6-letnim opracowana została w 1949 roku bardzo szczegółowo i słusznie. W zasadzie koncepcja ta jest realizowana z bardzo niewielkimi zmianami w asortymencie i ilości barwników, natomiast z dużym opóźnieniem w czasie. Cel został wytknięty słusznie, jednak terminy okazały się całkowicie nierealne.

Dopiero dzisiaj „Boruta“ poznała co znaczy budowa nowej fabryki czy nawet oddziału produkcyjnego. W roku 1949 wydawało się wszystko możliwe i łatwe do osiągnięcia. Nie zdawano sobie wcale sprawy z długotrwałości prac badawczych, z wymagań należytego projektowania i konstruowania aparatury i budynków produkcyjnych, z trudności inwestycyjnych, zaopatrzeniowych, materiałowych i ludzkich. Mgliste wspomnienia z przedwojennych prac laboratoryjnych lub wzmianki w literaturze uznawano za podstawę do wystawienia danej pozycji do planu, zaś większość półproduktów zamierzano zrobić na „uniwersalnej“ aparaturze. Termin zakończenia pracy badawczej utożsamiano z terminem podjęcia produkcji. To były wady planowania.

Wykonanie wielkiego planu rozbudowy fabryki napotykało również na trudności, w pierwszym rzędzie personalne. Z 30 przedwojennych chemików i 6 mechaników pozostało w „Borucie“ zaledwie 10 chemików i 2 mechaników, którzy w dużo trudniejszych warunkach musieli kierować produkcją kilkakrotnie większą. Do prac badawczych stanął jeden chemik przedwojenny i kilku młodych absolwentów, a nawet studentów wyższych uczelni. Do projektowania nie było nikogo i sami chemicy z laboratoriów z pomocą kolegów z produkcji przystąpili do opracowywania projektów potężnych oddziałów produkcyjnych, kilkakrotnie większych od największych przedwojennych.

Tym większe uznanie i pamięć należy się zasłużonym chemikom „Boruty“: doktorom — Rucińskiemu, Czarneckiemu, Russockiemu, Pizoniowi, inżynierom — Andersowi, Winczy, Nowińskiemu, Gerliczowi, Galinowskiemu, Stachurze, magistrom — Lisieckiemu i Stefaniakowi, którzy z wielkim trudem odbudowywali produkcję, odtwarzali zniszczoną dokumentację techniczną, kierowali pracami badawczymi i szkolili młodych chemików, przodujących już dzisiaj w produkcji, pracach badawczych lub projektowaniu, jak inżynierowie — Mielicki, Dobrowolski, Zemka, Rostkowski, Orszulski, Cisko, Safftówna, Filipowska, Sosnowski, Rykiel, Jaros, Morawiec, Wojciechowski i wielu innych.

Wymienić trzeba również zasłużonych techników i mistrzów przedwojennych jak Wieczorek, Smolarski, Boruszewski, Chojnacki, Wojda, Wałęsiński, Skotarek, Kliszko, Kużko, Amsolik i inni, którzy pomagając inżynierom i chemikom podnosili jednocześnie własne kwalifikacje i zajmują dzisiaj stanowiska kierownicze i inżynierskie.

Nieocenione zasługi położyło również wielu robotników i brygadzystów przedwojennych, jak Szczepaniak, bracia Leśniewicz, Marcinia, Sikorski, Żerański, Buczyński, Chelmiński, Kowalczyk, Walczak, Zapart, Dzierbicki, Heliński, Kraska, Szwalbe, Michalikiewicz, Bartczak, Zimiński, Siech, Gruszecki, Dobrosz, Dyjańczyński i dziesiątki innych solidnych, aktywnych pracowników, poświęcających swoje siły i zdrowie dla „Boruty“ i wychowania nowych pracowników.

Należałoby również wspomnieć o pomijanych zazwyczaj pracownikach administracyjnych, jak Górka, Granosik, Kusiński, Waclawski, Tomaszewski. Kwiatkowski, Kluska, Próchniewicz, Janusik, Miniszewski, Góral, Grajter, Milczarek i inni, którzy obsługują sprawnie całą fabrykę i w niemałym stopniu przyczyniają się do jej rozkwitu.

Ci wszyscy, starzy i nowi ludzie „Boruty“, stanowią najtrwalszą podstawę jej dalszego rozwoju i wykonania stojących przed nią zadań.

Dopływ młodych kadr do „Boruty“ był mniejszy od spodziewanego, a szkolenie ich na pełnowartościowych i samodzielnych pracowników też nie trwało krócej niż przed wojną. Zabrakło niezrównanego kierownika przedwojennego dyrektora technicznego dra Królikowskiego. Ścisłej i konkretnej współpracy z profesorami wyższych uczelni nie udało się nawiązać. W tych warunkach prace badawcze trwały znacznie dłużej i poziom ich nie był najwyższy, a sporządzone projekty okazywały się dopiero materiałami do projektowania.

Drugą wielką przeszkodą w realizacji rozbudowy „Boruty“ było utrudnione zaopatrzenie w materiały budowlane, techniczne, aparaturę i armaturę. „Boruta“ nie otrzymała od Państwa priorytetu inwestycyjnego. Przedwojenni dostawcy aparatury nie istnieli, albo przestawili się na inną produkcję, żądali wreszcie od „Boruty“ rysunków konstrukcyjnych, pełnej dokumentacji i wielu innych „uciążliwych“ szczegółów, których „Boruta“ dać nie mogła. Nowi dostawcy byli mniej doświadczeni, a nie mniej wymagający. W tych warunkach zaopatrzenie „Boruty“ nie było właściwe.

Trzecią przeszkodą były banki, system finansowania, kontroli, planowania i inne tego rodzaju „formalności proceduralne“, dla których „Boruta“ nigdy nie miała zrozumienia. Stąd również liczne konflikty i zahamowania.

W rezultacie tych wszystkich trudności zadania planu 6-letniego nie będą w pełni i terminowo przez „Borutę“ wykonane i jeszcze w ciągu kilku lat nie będziemy mieli dostatecznej ilości i wyboru barwników szlachetnych.

Byłoby jednak rzeczą niesłuszną i niesprawiedliwą ocenić ubiegły okres całkowicie ujemnie. Trzeba powiedzieć, że w latach odbudowy 1945 — 1949 uruchamiano produkcje najprostsze, których w barwnikach i półproduktach było i pozostało do dzisiaj dość dużo, ale jednocześnie położono trwałe podstawy pod dalszy rozwój „Boruty“ i całego przemysłu barwnikarskiego.

Pierwszą taką podstawą jest szkoła przemysłowa założona już w 1945 roku, a następnie rozbudowana i podniesiona do rzędu technikum chemicznego, wokół którego grupuje się już kilka innych szkół zawodowych. Absolwenci tego technikum „Boruty“ pracują już dzisiaj w produkcji, w instytutach badawczych, biurach projektowych, czy w ministerstwach, a kilku kończy już studia wyższe w kraju i za granicą. Dziewięć lat istnienia zespołu szkół „Boruty“ to dziewięć lat dodatkowego wysiłku personelu technicznego „Boruty“, który stanowi zasadniczy trzon nauczycieli przedmiotów zawodowych. Oczywiście prócz nauczania w szkole należy wymienić jeszcze liczne kursy dla mistrzów, brygadzystów i wysuniętych robotników i rzemieślników.

Drugim trwałym dorobkiem „Boruty” jest Instytut Barwników i Półproduktów utworzony w 1951 r. z doświadczalnych laboratoriów fabryk podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Barwników i Półproduktów oraz z kilku pracowni byłego Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej. Z tych wszystkich jednostek oddział w Zgierzu jest największy i stosunkowo najlepiej wyposażony i obsadzony, znowu dzięki staraniom i ołtarności „Boruty”. Inna rzecz, że dla terminowego wykonania zadań „Boruty” nawet trzy takie oddziały byłyby za słabe.

Trzecim osiągnięciem „Boruty” jest oddział Biura Projektów i Studiów Przemysłu Chemicznego, utworzony z Biura Projektowo - Konstrukcyjnego „Boruty”, który dał już „Borucie” kilka projektów nowych oddziałów produkcyjnych i coraz lepiej pracuje nad następnymi.

Wydzielenie Instytutu i Biura Projektowego z organizmu „Boruty” i obdarzenie ich pełną autonomią niewątpliwie spowodowało pewien wstrząs organizacyjny i ubytek kadr, a w związku z tym pewne zahamowanie rozwoju „Boruty”, jednakże w dalszej perspektywie okazało się posunięciem celowym i korzystnym.

Dalszymi zdobyczami lat powojennych ściśle związanymi z produkcją i jej rozbudową są sprawy socjalno-bytowe. Bezpieczeństwo i ochrona pracy w „Borucie” jest dzisiaj ganią i słuszną, bo zaniedbania na tym odcinku są wielkie i dawne. Jednak trudno nie uznać stałego postępu i trudno nie doceniać przełomu, jaki się w „Borucie” dokonał. Ludzie dzisiaj myślą już kategoriami BHP, przejmują się nimi, dbają o nie, a nawet zaczynają sprawy BHP stawiać wyżej od doraźnych zagadnień produkcyjnych, czego nigdy w „Borucie” nie było. Jest to wielka i niewątpliwa zasługa ustroju socjalistycznego.

Sprawy mieszkaniowe były przez „Borutę” zawsze doceniane. W dość dużym zgierskim ośrodku przemysłowym, w którym „Boruta” stanowiła tylko około 20% potencjału ludzkiego, budowa nowych mieszkań dokonywana była wyłącznie przez fabrykę. Perspektywa znacznego rozwoju i chęć zabezpieczenia dopływu stałych pracowników spowodowały, iż „Boruta” wyremontowała około 500 izb starych, a wybudowała lub przyczyniła się do budowy około 600 izb nowych.

Troska o pracownika wyraża się bardzo mocno w nowym ambulatorium fabrycznym i przychodni lekarskiej, sprawnie funkcjonującej stołowie, majątku rolnym, który jest jednocześnie ośrodkiem urlopów profilaktycznych dla robotników ze szkodliwych oddziałów produkcyjnych, dalej — w dobrze postawionej akcji wczasów związkowych, w kasie pożyczkowej i innych urządzeniach socjalno-bytowych, zupełnie nieznanych w przedwojennej „Borucie”.

Wszystkie te osiągnięcia przywiązywały załogę fabryki i przyczyniały się do szybkiego rozwoju produkcji.

„Boruta” obecnie coraz mniej przypomina „Borutę” przedwojenną. Nie zniknęły wprawdzie jeszcze wszystkie stare szopy, ale giną one w cieniu nowych budynków produkcyjnych o kubaturze do 70 000 m³ każdy. W jednym tylko budynku nowych barwników azowych lub kadziowych zmieściłyby się bez mała wszystkie przedwojenne budynki produkcyjne. A oprócz oddziałów tych barwników wybudowany został duży oddział barwników zasadowych oraz szereg oddziałów półproduktów masowych i PAS.

Dla obsługi tych oddziałów „Boruta” musiała zbudować nową elektrownię z wielką kotłownią i turbozespołem. Rozbudowano warsztaty, transport, magazyny i inne urządzenia pomocnicze. „Boruta” stała się już dużą nowoczesną fabryką.

Jednak ma ona jeszcze przed sobą trudne zadanie w związku z wykonaniem planu rozbudowy do końca. Wartość produkcji „Boruty” musi się prawie podwoić i to wyłącznie dzięki produkcji barwników szlachetnych. Plany rozwojowe „Boruty” przewidują stopniowe ograniczanie produkcji barwników zwykłych, a powiększenie cennych światłotrwałych, kadziowych, naftoelanowych i innych. „Boruta” musi wykończyć budowę i montaż trzech rozpoczętych hal produkcyjnych i wybudować jeszcze 3—4 nowe, a każdy nowy barwnik czy półprodukt jest coraz trudniejszy do opracowania i wyprodukowania.

Do czasu uruchomienia nowej fabryki barwników, „Boruta” musi pokrywać ponad 80% wzrastającego zapotrzebowania krajowego i eksportu.

Wola Krzysztoporska produkować ma pigmenty i pomagać „Borucie” w produkcji barwników naftoelanowych, tak jak Pabianice — w produkcji barwników światłotrwałych.

Zadania powyższe są trudne i wymagają spełnienia kilku podstawowych warunków, a mianowicie:

1) Zaktualizowany program rozbudowy fabryki musi dotrzeć do świadomości całej załogi i wszyscy muszą znać swój udział w rozbudowie. Program ten musi być możliwie szczegółowo opracowany i zabezpieczony odcinkowymi planami wykonawczymi.

2) Obok pracy instytutu naukowego i biura projektowego musi być prowadzona systematyczna i celowa akcja racjonalizatorska, zwiększająca potencjał produkcyjny urządzeń posiadanych. „Boruta” musi sama interesować się postępem w dziedzinie produkcji barwników i półproduktów, a nie czekać tylko na wyniki prac Instytutu.

3) Na odcinku kadr, oprócz planowanego uzupełnienia załogi i personelu technicznego dla nowych oddziałów, trzeba prowadzić szeroką i dobrze przemyślaną akcję podnoszenia kwalifikacji obecnych pracowników i wysuwania ich na wyższe stanowiska oraz przeciwdziałać odpływowi pracowników wartościowych.

4) „Boruta” musi pilnować planowego i terminowego wykonywania dla niej prac w Instytucie i Biprochemie oraz czuwać nad terminowym realizowaniem inwestycji w zakładach, które mają dostarczać jej surowców lub półproduktów. Odnosi się to przede wszystkim do Żarowa i Rokity i polegać musi również na okazywaniu pomocy technicznej przy rozruchach i doskonaleniu produkcji.

5) „Boruta” musi nie tylko dbać o należytą formę handlową nowoprodukowanych barwników, ale pomagać w ich wprowadzaniu na rynek i umiejętnym stosowaniu. W tym celu, niezależnie od Zakładu Stosowania Barwników powinna rozbudować własną farbiarnię, która będzie oddziaływać w sposób twórczy na produkcję.

6) „Boruta” musi poświęcić więcej uwagi i wysiłku sprawie zaopatrzenia w aparaturę, armaturę i nowoczesny sprzęt kontrolno - pomiarowy. W tym celu, niezależnie od kontaktów z Biprochemem, powinna nawiązać ściślejszą współpracę techniczno-naukową z odpowiednimi zakładami przemysłu maszynowego i kształtować ich produkcję w pożądanym dla siebie kierunku.

Opierając się na zdobytym doświadczeniu, „Boruta” wkracza w swoje drugie dziesięciolecie socjalistyczne z pełną wiarą we własne siły i z niezłomną wolą wykonania wszystkich zadań, jakie stawia przed nią Partia i Rząd Polski Ludowej.

Komunikat redakcji

Redakcja podaje do wiadomości, iż na posiedzeniu Komitetu Redakcyjnego w dniu 5 maja 1954 r. uchwalono zlikwidować ukazujący się w ramach „Przemysłu Chemicznego” Biuletyn Placówek Naukowo-Badawczych PMChem. W związku z tym postanowiono również zwrócić się do Ministerstwa Przemysłu Chemicznego z propozycją wznowienia od roku 1955 wydawnictwa „Prace Placówek Naukowo-Badawczych podległych MPChem” celem umożliwienia pracownikom instytutów publikowania prac in extenso.

Rola tworzyw sztucznych w technice budowlanej*)

I. Bursztyn

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.5:69

Omówiono osiągnięcia przemysłu tworzyw sztucznych w Polsce i stwierdzono, że w zestawieniu z produkcją krajów sąsiadujących i niektórych krajów zachodnich nasza produkcja tworzyw sztucznych nie jest wystarczająca. Ze względu na konieczność poważnego zaplecza inwestycyjnego dalszy znaczny rozwój przemysłu tworzyw sztucznych w Polsce, w szczególności termoplastów np. polichlororku winylu, będzie w pewnym stopniu ograniczony. Wysłunięto propozycję kierowania rozwojem przemysłu tworzyw sztucznych w ten sposób, aby maksimum efektu technicznego i gospodarczego uzyskać przez uszlachetnianie znanych tradycyjnych tworzyw przez mały dodatek tworzyw sztucznych.

Рассмотрены достижения промышленности пластмасс в Польше и установлено, что по сравнению с продукцией соседних и некоторых западных стран польская продукция еще недостаточна. Дальнейшее развитие этой промышленности (в частности термопластических масс, как напр. полихлорвинила) будет в некоторой степени ограничено, так как оно связано с необходимостью значительных капиталовложений. Предложено такое направление развития промышленности пластмасс, которое сделает возможным достигнуть максимальный технический и экономический эффект улучшением известных ныне употребляемых материалов, прибавляя к ним небольшое количество пластмасс.

Discussing the development of the plastics industry in Poland it has been stated that in comparison with the production of neighbouring and of some western countries our manufacture of plastics is insufficient. The further large progress of plastics industry in Poland (especially of thermoplastic resins, e. g. polyvinyl chloride) will have some limitations due to the necessity of large investments. The author proposes to give such a course to the development of the Polish plastics industry, which might permit to obtain maximum technical and economical effects by improving traditional materials through adding small quantities of plastics.

1. Miejsce tworzyw sztucznych w technice budowlanej.

Charakterystyczne dla wszystkich materiałów budowlanych jest występowanie w dużych ilościach. Setki milionów sztuk cegieł, miliony ton cementu, miliony ton kamieni, kruszywa, piasku, wapna itd., miliony metrów sześciennych drewna, setki tysięcy ton stali, tysiące ton szkła itd. Te rzędy wielkości charakteryzują potrzeby surowcowe prężnego przemysłu budowlanego.

Produkcja tworzyw sztucznych na całym świecie wynosiła w roku 1953 tylko około dwóch milionów ton (1).

Plan 6-letni w Polsce przewiduje produkcję roczną na 12.000 ton tworzyw sztucznych. Ilość ta w porównaniu z produkcją przedwojenną jest dziesięciokrotnym wzrostem tonażu, a w przeliczeniu na ceny niezmiennie — wzrostem przeszło trzydziestokrotnym.

W przeliczeniu na głowę ludności produkowaliśmy w 1938 roku 37 gramów, na rok 1954 plan przewiduje produkcję przeszło 400 gramów, a w roku 1955, w którym bardzo znacznie przekroczymy założoną w planie 6-letnim ilość, będziemy prawdopodobnie produkować przeszło 700 gramów tworzyw sztucznych na głowę ludności.

Tempo wzrostu produkcji tworzyw sztucznych w Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej jest nie tylko bez precedensu w naszym przemyśle, ale prawdopodobnie bez precedensu także w porównaniu z innymi krajami, nie wyłączając NRD, CSR i Węgier.

Czy to tempo wzrostu zaspokaja podstawowe potrzeby naszej gospodarki narodowej, naszego przemysłu, a w szczególności przemysłu budowlanego? Spójrzmy na to zagadnienie nie z punktu widzenia tempa wzrostu, ale pod kątem produkcji na głowę ludności w porównaniu z takimi krajami, które bynajmniej nie przodują w produkcji i stosowaniu tworzyw.

Pod względem wartości ogólnej produkcji przemysłowej na głowę ludności stoimy na piątym miejscu w Europie a w niedługim czasie będziemy — wyprzedzając Francję — na czwartym.

Jak w świetle tego ogólnego postępu wygląda u nas produkcja tworzyw sztucznych?

Poniższe tabelki pokażą nasze miejsce w roku 1953 i 1955 w porównaniu z Anglią, Czechosłowacją, Francją i NRD:

Rok 1953

	Produkcja tworzyw sztucznych w tysiącach ton	Ludność w milionach	Produkcja tworzyw sztucznych na głowę ludności w g
Anglia	250 000	50	5 000
Czechosłowacja	40 000	12	3 300
Francja	53 000	40	1 300
NRD	60 000	18	3 000
Polska	8 000	26	340

Rok 1955

	Produkcja tworzyw sztucznych w tysiącach ton	Ludność w milionach	Produkcja tworzyw sztucznych na głowę ludności w g
Anglia	250 000	50	5 000
Czechosłowacja	60 000	12	5 000
Francja	60 000	40	1 500
NRD	60 000	18	3 000
Polska	16 000	26	770

Jeszcze gorzej wygląda sprawa produkcji mas plastycznych w naszym kraju, jeżeli ją porównamy z niektórymi podstawowymi gałęziami produkcji (jak np. węgla i stali) w zestawieniu z tymi samymi krajami:

Rok 1953

	Produkcja węgla kamiennego w milionach ton	Produkcja tworzyw sztucznych na 1 t węgla kam. w g	Produkcja stali w mil. ton	Produkcja tworzyw sztucznych na 1 t stali w g
Anglia	200	1 250	18	13 900
Czechosłowacja	23	1 740	6	6 700
Francja	50	1 050	9	5 900
NRD	0,5	120 000	0,5	120 000
Polska	85	90	3,6	220

*) Atrykuł niniejszy stanowiący część referatu opracowanego na Centralną Sesję Problemową Materiałów Budowlanych Polskiej Akademii Nauk składa się z 3 części. Część druga i trzecia pt. „Syntetyczne kleje do drewna” i „Klejanie metali” ukażą się w kolejnych następnych zeszytach.

Rok 1955

	Produkcja węgla ka- miennego w milionach ton	Produkcja tworzyw sztucznych na 1 t węgla kam. w g	Produkcja stali w mil. ton	Produkcja tworzyw sztucznych na 1 t stali w g
Anglia	200	1 250	18	13 900
Czecho- słowacja	25	2 400	9	6 700
Francja	50	1 200	9	6 700
NRD	0,6	100 000	0,6	100 000
Polska	100	160	5	320

Tabelki te nie są ściśle. Dla uproszczenia nie podano w nich wzrostu ludności, liczone produkcję w krajach kapitalistycznych w zasadzie niezmienną w latach 1953/55, a wiadomo, że nadciągający kryzys gospodarczy prawdopodobnie w pewnym stopniu zmieni cyfry produkcji, podawano dość dowolne przewidywane wykonanie planu w roku 1955, zaokrąglano cyfry, tak, że mogą one służyć tylko jako dane orientacyjne. Pokazują one w przybliżeniu jak wyglądają wskaźniki naszej produkcji tworzyw sztucznych w porównaniu z odpowiednimi wskaźnikami pewnych państw będących na zbliżonym do naszego etapie rozwoju przemysłowego i postępu technicznego.

Z cyfr tych wynikają pewne wskazówki na przyszłość. Trzeba sobie przede wszystkim zdać sprawę z tego, że w rozwoju naszego przemysłu tworzyw sztucznych, pomimo siedmiomilowych kroków ostatnich kilku lat, jesteśmy bardzo znacznie opóźnieni. Jesteśmy zacoferani głównie dlatego, że w przeciwieństwie do przemysłu węglowego, hutniczego, maszynowego, a nawet — co nie jest bez znaczenia — w przeciwieństwie do całości przemysłu chemicznego, do wielkiej syntezy chemicznej, przemysł tworzyw sztucznych w zasadzie nie istniał jeszcze w r. 1949.

Około 100 gramów tworzyw sztucznych na głowę ludności, choć jest to trzykrotnie więcej niż w roku 1938, to bardzo niewiele w porównaniu z NRD bez przedsiębiorstw SAG (około 1000 g), czy podobnej produkcji w Czechosłowacji.

Nieliczne przedwojenne kadry były rozproszone, a nowych jeszcze nie było. Wiadomo, że przemysł tworzyw sztucznych wymaga dużego zaplecza przemysłu ciężkiego, w szczególności hutniczego stojącego na odpowiednim poziomie technicznym (stałe nierdzewne, stałe specjalne), maszynowego, elektrotechnicznego i in. Z drugiej strony potrzebny jest odbiorca, potrzebny przemysł na odpowiednim poziomie, który wymagałby nie tylko ogólnie tworzyw sztucznych, ale który umiałby precyzować ilości, asortyment, warunki techniczne itd. Wszystkie tego nie mieliśmy jeszcze w roku 1949.

Niesłychanie szybki rozwój naszego przemysłu motoryzacyjnego, elektrotechnicznego, obronnego, precyzyjno-optycznego spowodował przewrót. Dopiero w latach 1952/53 zaczęto stawiać konkretne wymagania przemysłowi tworzyw sztucznych i wtedy byliśmy w stanie budować ten przemysł.

Powołany nieco wcześniej do życia Instytut Tworzyw Sztucznych zaczął systematycznie badać szereg podstawowych surowców i półproduktów, opracował szereg procesów technologicznych itd. Kilkunastu specjalistów kształci się w dziedzinie kondensacji, polimeryzacji i przetwórstwa oraz kilkudziesięciu inżynierów i techników obeznanych z różnymi surowcami, półproduktami i technologią produkcji tworzyw.

Jak wyglądają perspektywy rozwoju krajowego przemysłu tworzyw sztucznych? Głosi się jako prawdę oczywistą, że kraj nasz mając węgiel może mieć wielki przemysł chemiczny i wielki przemysł tworzyw sztucznych. Czy naprawdę tak jest? Czy naprawdę wielki przemysł węglowy pociąga za sobą automatycznie powstanie wielkiego przemysłu chemicznego?

Szwajcaria nie posiada węgla w ogóle a jej produkcja barwników czy leków na głowę ludności przekracza wielokrotnie produkcję najbardziej w węgiel i smołę powęglową zasobnych krajów.

Czechosłowacja wydobywa na głowę ludności znacznie mniej węgla niż Polska, a produkuje w chwili obecnej cztery razy więcej tworzyw sztucznych niż my. NRD praktycznie nie ma węgla kamiennego, a produkuje sześciokrotną ilość tworzyw sztucznych w stosunku do nas. Związek Radziecki wydobywa znacznie mniej węgla na głowę ludności niż my, a produkuje znacznie więcej tworzyw sztucznych na głowę ludności. Jak więc wytłumaczyć to szczególne zjawisko, że stojąc na jednym z pierwszych miejsc na świecie w produkcji węgla na głowę ludności (a na piątym jeżeli brać absolutne cyfry wydobycia), zajmujemy jedno z dalszych miejsc w Europie pod względem produkcji tworzyw sztucznych? Fakt, że Włochy praktycznie pozbawione węgla, Włochy, które pozostawiliśmy dawno w tyle jeżeli idzie o ogólną produkcję przemysłową, produkowały w 1953 roku trzykrotnie więcej tworzyw sztucznych niż my, daje wiele do myślenia. Wydaje się, że twierdzenia o równoległości produkcji węgla ze wzrostem przemysłu chemicznego nie należy rozumieć jako obiektywnego prawa rozwoju w każdych warunkach i na każdym etapie rozwoju. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę nie tyle na absolutne cyfry wydobycia węgla, ile na cyfry przerobu węgla. Fenol, podstawowy surowiec dla wyrobu wszelkiego rodzaju bakelitów, jest raczej funkcją produkcji stali, albo ściślej funkcją przemysłu koksowniczego.

Syntetycznie otrzymywany fenol jest drogi. Również u nas, pomimo istnienia stosunkowo rozwiniętego przemysłu koksowniczego, wyrabia się syntetyczny fenol, ale fenol ten jest używany raczej dla produkcji drogiego kaprolaktamu i innych droższych niż bakelit produktów.

Produkcja stali wzrosła u nas trzykrotnie, a produkcja bakelitu piętnastokrotnie i mamy wyraźny niedobór fenolu.

Nawet po pełnym uruchomieniu koksowni huty im. Lenina i huty im. Bieruta niedobór fenolu będzie poważny. Fenol jest i pozostanie w najbliższych latach deficytowym surowcem zarówno u nas jak i w skali światowej i chociażby dlatego rozwój tej dziedziny tworzyw sztucznych będzie w najbliższych latach ograniczony przez niedobór fenolu.

Formalina to drugi podstawowy materiał przemysłu tworzyw sztucznych. Jest ona dla przemysłu tworzyw sztucznych tym, czym jest stal dla przemysłu maszynowego.

Cena tony formaliny zawierającej 37% formaldehydu wynosi u nas 13.000 złotych. W porównaniu z cenami innych surowców przemysłowych jest to prawdopodobnie najwyższa cena na świecie. Oczywiście tego rodzaju cena na podstawowy surowiec przekreśla możliwości rozwoju wszelkich produktów pochodnych i podwyższa znacznie ceny żywie bakelitowych, mocznikowych, kazeinowych, anilinowych, acetalii, tzn. prawie wszystkich tworzyw sztucznych już w kraju produkowanych, lub będących w planach produkcji na najbliższe lata.

Wraz z wzrostem produkcji syntetycznego metanolu należy się spodziewać bardzo znacznej obniżki kosztów własnych, a więc i ceny formaliny hamującej znacznie w chwili obecnej rozwój przemysłu tworzyw sztucznych.

Mamy poważne opóźnienia inwestycyjne w szeregu podstawowych surowców dla przemysłu tworzyw sztucznych jak: mocznik, polichlorek winylu, styren, melamina i in.

Sądząc ze stanu rzeczy w chwili obecnej wydaje się, że w roku przyszłym, ostatnim roku planu 6-letniego, nie będziemy jeszcze mieli produkcji tych kluczowych surowców.

Sytuacja jest tu podobna jak w niektórych kluczowych przemysłach np. w przemyśle hutniczym, gdzie wciąż ogniwem hamującym jest przemysł rud żelaznych, jak to stwierdzono na II Zjeździe PZPR.

Nienadążanie bazy surowcowej za przetwórstwem, które notujemy w szeregu przemysłów kluczowych, zaostrza w przemyśle tworzyw sztucznych przestarzały i niewystarczający park maszynowy w przetwórstwie. Nowe 350-tonowe marteny, nowe walcownie w hutach im. Lenina i Bieruta nie mają niestety odpowiedników w przemyśle tworzyw sztucznych.

Ani Pustków, ani Wąbrzeźno, ani prasownie w przemyśle elektrotechnicznym i w przemysłach terenowym i spółdzielczym nie odpowiadają wymaganiom stawianym obecnie maszynom i urządzeniom przemysłu tworzyw sztucznych. Wydaje się więc, że w ciągu najbliższych 2 — 3 lat przemysł budowlany nie może liczyć na poważniejszą pomoc ze strony przemysłu tworzyw sztucznych.

Zastanówmy się, jakie są widoki na przyszłość? Czego można się spodziewać w latach 1955/60?

Trzydziestokrotny wzrost wartości produkcji przemysłu tworzyw sztucznych w latach 1949 — 1955 jest oczywiście ogromnym krokiem naprzód.

Czy można mówić o podobnym tempie wzrostu w latach 1955 — 60? Wydaje się, że nie tylko trzeba o tym mówić, ale trzeba to tempo zrealizować.

Kraj nasz poza cynkiem nie ma bogatych złóż metali nieżelaznych ani rozbudowanego przemysłu tych niezwykle ważnych dla rozwoju całej gospodarki narodowej tworzyw.

Po zakończeniu planu 6-letniego będziemy mieli pewne, choć dużo niższe od zapotrzebowania w roku 1956, ilości miedzi i glinu, a więc i stopów tych i innych metali nieżelaznych.

Konieczne w chwili obecnej rozwijanie przemysłu materiałów zastępczych stanie się wówczas nieodzowne.

Wydaje nam się, że możemy przyjąć dla r. 1960 3 kg tworzyw sztucznych na głowę ludności (cyfrę odpowiadającą w chwili obecnej NRD lub CSR) i że będzie to zgodne z ogólnym tempem rozwoju. Przy takiej produkcji na głowę ludności mielibyśmy w roku 1960 około 80.000 ton tworzyw sztucznych.

Tego rodzaju tonaż powinien już budzić zainteresowanie ze strony przemysłu materiałów budowlanych.

Oczywiście poza materiałami budowlanymi będzie w Polsce w latach 1955/60 wiele przemysłów, dla których tworzywa sztuczne nie są luksusem, lecz koniecznym warunkiem istnienia. Przemysły takie jak elektrotechnika albo przemysł komunikacyjny, na który się składa motoryzacja, kolejnictwo, okrętownictwo i lotnictwo, korzystają z najistotniejszych może cech tworzyw sztucznych, jak stosunkowo niski ciężar właściwy i dobre własności dielektryczne.

Po uwzględnieniu zapotrzebowania tych dwóch gałęzi przemysłu, które u nas zaczynają stawać się wielkim przemysłem, biorąc pod uwagę ich wzrost 1 : 3 w latach 1955/60, z 80.000 ton tworzyw sztucznych pozostanie tylko ok. 40.000 dla obsługi wszystkich innych przemysłów. Tezy IX Plenum i Uchwały II Zjazdu PZPR przewidują bardzo znaczny wzrost produkcji przedmiotów codziennego użytku.

Tworzywa sztuczne są jednym z materiałów, który nie tylko daje się przerabiać na estetyczne i higieniczne przedmioty, codziennego użytku, ale zastępuje takie deficytowe materiały jak guma, skóra, włókno naturalne i umożliwia w wielu dziedzinach poważny postęp techniczny, obniżając pracochłonność i koszty własne wyrobów.

Należy się liczyć z tym, że takie dziedziny przemysłu, jak przemysł odzieżowy (piaszczki nieprzemakalne, obuwie itp.), zabawkarski, sportowy itp., będą oparte przede wszystkim na tworzywach sztucznych i zapotrzebowanie ich należy w przybliżeniu ocenić na 20.000 ton.

Po uwzględnieniu więc zapotrzebowania wszystkich tych przemysłów, które zainteresowane są w specjalnych własnościach tworzyw sztucznych, na potrzeby budownictwa pozostałoby zaledwie około 10.000 ton. Pozostaje teraz zagadnienie, jak w najbardziej celowy sposób zastosować w budownictwie te

10.000 ton tworzyw sztucznych wykorzystując najcenniejsze ich cechy. Aby odpowiedzieć na to pytanie należy znać ewentualny asortyment materiałów, którymi będzie budownictwo dysponowało.

Mówiliśmy już o ograniczeniach rozwoju produkcji bakelitów skutkiem deficytu fenolu. Tworzywa fenolowe będą całkowicie lub prawie całkowicie zużyte przez przemysł elektrotechniczny i komunikacyjny.

Pewne niewielkie ilości (rzędu setek raczej niż tysięcy ton) będą używane tam, gdzie w chwili obecnej stosuje się metale niezależne lub inne deficytowe materiały.

Opracowane przez Instytut Tworzyw Sztucznych na podstawie dokumentacji radzieckiej tworzywo typu „wołoknit“ ma udarność rzędu 12 kG cm/cm² („normalny“ tj. napełniony mączką drzewną bakelit ma udarność rzędu 5 — 6 kG cm/cm²) i może być stosowane zamiast metali nieżelaznych na klamki i różnego rodzaju okucia. Lakiery na bazie żywic fenolowych (też w ilościach setek ton) mogą być stosowane do płyt spłśnionych dając wysoce uszlachetniony produkt o dużej twardości na boazerię, wykładziny itp. Można prawdopodobnie liczyć na większe ilości wyrobów z polichloru winylu typu „winy-leum“ do pokrywania podłóg.

Zakłady produkujące „winy-leum“ winny być zobowiązane do wyrobu tego tworzywa na podkładce z tkaniny jutowej lub bawełnianej, inaczej bowiem „winy-leum“ nie daje się przyklejać do podłóg stosowanymi normalnie w budownictwie lepikami (smoła, asfalt). Powierzchnia polichloru winylu jest chemicznie niezwykle pasywna i za pomocą żadnego z normalnie używanych klejów nie udaje się sklejanie go z innymi tworzywami.

Rury i armatury z polichloru winylu doskonale odporne na większość odczynników chemicznych trzeba będzie kierować raczej do użytku przemysłowego. Opisywane w literaturze fachowej stosowanie ich w budownictwie mieszkaniowym wydaje się u nas przedwczesne zarówno ze względu na niedostateczną ilość wyrobów, jak też na bardzo wysoki koszt ich wytwarzania.

Produkcja jednej tony polichloru winylu wymaga 2/3 tej ilości prądu elektrycznego, której potrzeba na wyprodukowanie jednej tony glinu, jednego z najbardziej energochłonnych materiałów.

Jednym z najlepszych dźwiękochłonnych materiałów mogących mieć praktyczne zastosowanie w budownictwie jest porowaty chlorek poliwinylu. Jest on znacznie lepszy niż miękkie płyty spłśnione, które są jak wiadomo łatwopalne.

W literaturze technicznej mówi się ostatnio wiele o emulsyjnych farbach na bazie polioctanu winylu. Polioctan winylu jest jeszcze bardziej energochłonny w produkcji niż polichlorek winylu. Należy się liczyć z faktem, że bardzo kosztowna inwestycyjnie rozbudowa energetyki cieplnej nałoży pewne ograniczenia na szeroką rozbudowę produkcji materiałów i surowców szczególnie energochłonnych. Dlatego też nie należy spodziewać się w najbliższych latach znacznego wzmocnienia produkcji takich materiałów, jak polioctan winylu dla wzmocnienia betonów, względnie dla zewnętrznej dekoracji domów *).

*) Należy tu podkreślić fakt, że mamy już w chwili obecnej poważnie rozbudowaną inwestycyjnie i energetycznie najbardziej kłopotliwą produkcję karbidu. Większa część karbidu zużywana jest na produkcję azotniaku. Wiadomo, że azotniak z punktu widzenia rolnictwa nie należy do najwydajniejszych nawozów azotowych. Zadać sobie należy pytanie, czy nie warto poważnej części karbidu przeznaczyć raczej dla pochodnych winylu niż dla produkcji stosunkowo mało wydajnego nawozu. Dalsza rozbudowa Kędzierzyna prawdopodobnie w najbliższych latach wysunie to zagadnienie, ponieważ nawozy na bazie kwasu azotowego są znacznie bardziej wydajne niż azotniak. Zagadnienie to jednak wymaga rozstrzygnięcia przez najwyższe czynniki państwowe już w najbliższej przyszłości. Nie ulega wątpliwości, że zwolnienie poważnych ilości karbidu dla produkcji pochodnych winylu zmieniłoby sytuację bardzo gruntownie.

Konsekwentne stosowanie w budownictwie nawet jednoprocentowego dodatku polioctanu winylu wyraziłoby się dla betonów liczbą rzędu dziesiątków tysięcy ton polioctanu winylu, odpowiadającą energii elektrycznej potrzebnej do wyprodukowania dziesiątków tysięcy ton glinu, metalu niezbędnego dla dalszego rozwoju naszego przemysłu elektrotechnicznego, motoryzacyjnego, lotniczego itd.

Nie tylko jednak względny niedostatek energii elektrycznej będzie momentem ograniczającym. Względne zmniejszenie tempa inwestycji, szczególnie drogich inwestycyjnie obiektów, nałoży również pewne ograniczenia, z którymi musimy się poważnie liczyć.

Z ograniczeń, jakie nakłada nasz obecny etap rozwoju na produkcję tworzyw sztucznych i na stosowanie ich w budownictwie, nie wynika jednak konieczność bezczynnego oczekiwania momentu, aż produkcja ta wzrośnie w tym stopniu, aby mogła zaspokajać potrzeby naszego budownictwa. Wręcz przeciwnie. Musimy z jednej strony domagać się szybszego zakończenia inwestycji prowadzących zarówno do uzyskania surowców jak ich przetwarzania, z drugiej — znaleźć takie oszczędnościowe metody stosowania tworzyw sztucznych, aby te stosunkowo drobne w porównaniu z potrzebami budownictwa ich ilości wyzyskać jak najekonomiczniej celem otrzymania możliwie największego efektu technicznego i ekonomicznego. Przykładem tak postawionego zagadnienia są prace zakładu prof. Skalmowskiego, w dziedzinie bakelizowania smoły.

Drobne ilości formaliny reagują z drobnymi ilościami fenoli, krezoli i podobnych związków znajdujących się w smole i produktem jest substancja podobna do asfaltu, którego w kraju nie mamy i prawdopodobnie w najbliższych latach mieć nie będziemy w ilościach potrzebnych dla budownictwa.

Odczuwany od szeregu lat stały brak formaliny jak i obecna jej cena nie pozwala na stosowanie tego związku nawet w drobnych ilościach do bakelizowania smół. Jeżeli jednak uzasadnimy gospodarczo konieczność jej użycia do tego celu, to prawdopodobnie przy wzroście ilości tego produktu i obniżce jego ceny — sprawa stanie się aktualna.

Skierowanie uwagi zespołów pracujących nad tworzywami sztucznymi w kierunku uszlachetnienia tradycyjnych wyrobów przez niewielkie dodatki tworzyw sztucznych stwarza możliwości zaspokojenia najbliższych potrzeb już obecnie.

Takie podejście do zagadnienia stwarza też możliwość utrzymania na odpowiednim poziomie naukowym i technicznym naszej kadry i daje możliwości stworzenia w dziedzinie związków wielkocząsteczkowych naszych własnych na polskim gruncie wyrosłych koncepcji najlepszego, najszcześniejszego wykorzystania deficytowych surowców i materiałów syntezy chemicznej.

Zainicjowane przez Instytut Tworzyw Sztucznych prace nad uszlachetnieniem szeregu tradycyjnych materiałów przez małe dodatki tworzyw sztucznych idą właśnie w tym kierunku.

W wyniku tych prac można w chwili obecnej zaoszczędzić 5 — 10 ton celulozy przez dodanie jednej tony żywicy syntetycznej do wyrobu papieru.

Można zaoszczędzić 2 tony oleju lnianego przez dodanie jednej tony żywicy syntetycznej do mas formierskich. Znaczne

ilości stali i stopów duraluminiowych oszczędza się przez klejenie elementów konstrukcji zamiast nitowania, łączenia na śruby, klinowania i tym podobnych operacji dominujących dotychczas w przemyśle maszynowym, elektrotechnicznym, optycznym, telekomunikacyjnym itd. Można zaoszczędzić znaczne ilości drewna przez wytwarzanie ustrojów sklepanych żywicami syntetycznymi. To zagadnienie jest ważne zarówno dla budownictwa mieszkaniowego miejskiego i wiejskiego jak i przemysłowego i należy zagadnieniu temu poświęcić kilka uwag.

Drewno jako materiał konstrukcyjny przeżywa obecnie w pewnym sensie renesans. Poczynając od przemysłu lotniczego, gdzie drewno od II wojny światowej zaczęło być stosowane nie tylko ze względu na swój ciężar właściwy, ale przede wszystkim wobec możliwości wzmacniania go tworzywami sztucznymi, a kończąc na budownictwie — drewno ze względu na swoją odporność na wpływy korodujące, na stosunkową łatwość obróbki i wreszcie na naturalne piękno staje się ponownie i to w zwiększonym stopniu bardzo ważnym tworzywem.

W wyniku II wojny Polska z kraju stosunkowo bogatego w drewno stała się krajem mniej zasobnym w ten cenny materiał. Jednakże od czasu wojny wzrosła znacznie nasza wiedza o drewnie a w szczególności nasza wiedza o uszlachetnianiu drewna, o jego oszczędnym używaniu, chemizacji drewna.

Wobec chociażby 100.000 ton płyt spłasnionych, które w niedługim czasie będziemy produkować, w świetle postępu technicznego w dziedzinie produkcji sklejek, produkcji wielkich ustrojów drewnianych winniśmy nasze pojęcia o możliwości stosowania drewna jako materiału budowlanego poddać rewizji.

Drewno w połączeniu z niewielkimi ilościami pewnych tworzyw sztucznych odpowiednio stosowanych może budownictwu oddać poważne usługi. Omówimy osiągnięcia nasze w dziedzinie klejów syntetycznych jako ilustrację tezy, że wprowadzenie niewielkich stosunkowo ilości tworzyw sztucznych w dziedzinie tworzyw tradycyjnych może w sposób rewolucyjny zmienić warunki, otwierając jednocześnie wielkie perspektywy zarówno dla rozwoju nauki i techniki tworzyw sztucznych jak i dla stosowania uszlachetnionych tworzyw.

Jest bardzo znamienne, że ze światowej produkcji około 2.000.000 ton tworzyw sztucznych około miliona ton zużywa się w najróżnorodniejszej formie na uszlachetnianie tradycyjnych materiałów (włókiennictwo, drewno, papier itd.), czy na usprawnienie tradycyjnych procesów technologicznych, jak np. lepiszcza do piasków formierskich, w przemyśle farb i lakierów itd.

W skali światowej na sklepanie drewna zużyto w r. 1953 200.000 ton, czyli 10% całkowitej produkcji wszystkich tworzyw sztucznych; u nas na uszlachetnianie drewna przeznaczono w tymże roku prawie 130% produkcji naszego młodego przemysłu tworzyw sztucznych. Zaspokoiło to zaledwie częściowo potrzeby przemysłu meblowego, sklejańskiego itd.

Tempo wzrostu przemysłu klejów syntetycznych jest i będzie u nas w najbliższych latach prawdopodobnie większe niż tempo wzrostu całości przemysłu tworzyw sztucznych.

Otrzymano 23.IV.54.

„Społeczno-ekonomiczną podstawą i celem naszej rewolucji ludowej jest pokojowe budownictwo gospodarki socjalistycznej jako bazy materialnej i kulturalnej społeczeństwa wolnego od wszelkiego wyzysku i podziału na klasy, rozporządzającego potężnymi siłami wytwórczymi, zdolnego do odparcia wszelkich prób agresji imperialistycznej, zaspokajającego coraz lepiej, wszechstronnie i obficie rosnące potrzeby narodu, powiększającego wkład twórczy Polski Ludowej w ogólnoludzkie dzieło utrwalenia pokoju, współpracy i przyjaźni międzynarodowej. Środkiem do osiągnięcia tego celu jest rosnące wciąż uprzemysłowienie kraju, wydajny rozwój produkcji rolniczej oraz stopniowa socjalistyczna przebudowa rolnictwa”.

BOLESŁAW BIERUT

(z referatu na II Zjeździe PZPR)

Badania chemizmu kondensacji żywic fenolo-formaldehydowych

J. Pochwalski i H. Zowall

542.953:547.562.1.09:547.281.1.09:679.562

Instytut Tworzyw Sztucznych

Otrzymano szereg nowych krystalicznych połączeń produktów mieszanych kondensacji p-krezolowo-fenolowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że skłonność do krystalizacji pochodnych fenolu jest mniejsza niż odpowiednich analogów krezolowych.

Получен ряд новых кристаллических соединений смешанных продуктов конденсации p-крезол-фенолов. На основании проведенных исследовательских работ установлено, что предрасположение к кристаллизации у производных фенола меньше чем у соответствующих аналогических соединений крезола.

Several new crystalline compounds, products of p-cresol-phenolic condensations, have been obtained. On the basis of experiments it has been established that the phenol derivatives are less apt to crystallize than the corresponding cresol derivatives.

Pierwsze próby kondensacji fenolo-formaldehydowych sięgają ostatnich dziesiątków lat ubiegłego stulecia. Chociaż już w roku 1872 Baeyer dokonał wstępnych kondensacji fenolu z wielu aldehydami, to jednak dopiero w kilka lat później Manasse i Lederer otrzymali i wyodrębnili z kondensacji fenolo-formaldehydowej monofenoloalkohole. Zapoczątkowane przez nich badania kontynuowało wielu badaczy, między innymi Piria, Anwers, Ullmann i Brittner, którym udało się otrzymać i izolować niektóre alkohole innych fenoli.

Właściwy jednak początek chemii żywic fenolowych przypada na rok 1909 — bezpośrednio po ukazaniu się prac Baekelanda i Lebacha (1). Jest rzeczą znamioną, że wiele teorii dotyczących przebiegu reakcji kondensacji, reakcji utwardzania otrzymywanych żywic i ich budowy strukturalnej powstało znacznie wcześniej zanim jeszcze zdołano wyosobnić, poznać i zidentyfikować poszczególne indywidua chemiczne występujące w pierwszych fazach kondensacji.

Do najwcześniejszych teorii należą między innymi hipotezy Baekelanda, Raschiga i Wohla (2). Zasluga Baekelanda jest dokonanie podziału żywic fenolowych na dwie zasadnicze grupy: na stale rozpuszczalne i topliwe produkty kondensacji kwaśnej, nazwane przez niego nowolakami i utwardzające się pod wpływem ciepła lub kwasów produkty kondensacji alkalicznej. Dla dokładniejszego określenia tych ostatnich wprowadził Baekeland dodatkowe pojęcia stadiów A, B i C nazwanych później przez Lebacha odpowiednio rezolami, rezitolami i rezytami.

Wśród nowoczesnych poglądów najpoważniejszymi są teorie Koebnera, Eulera, Megsona, Hultzscha i Zinkego (3).

O ile założenia pierwszych badaczy, w świetle dzisiejszej wiedzy o fenoplastach, okazały się tylko częściowo słuszne, o tyle teorie tych ostatnich, poparte reakcjami modelowymi, stanowią właściwą podwalinę pod współczesną chemię fenoplastów.

Zgodnie z teoriami wymienionych tu badaczy uważa się obecnie, iż zasadnicza różnica między nowolakami a rezolami, z których pierwsze posiadają budowę liniową, a ostatnie kuliastą, polega na obecności w tych ostatnich mostków metylenoeterowych i grup metyloolowych obok mostków metylenowych występujących również i w nowolakach. Nierozpuszczalność rezitów w alkaliach tłumaczy się nierozpuszczalnością w wodzie soli alkalicznych wielordzeniowych związków fenolowych. Utwardzanie nowolaku sześciometylenoczteroaminą względnie przy pomocy innego donatora grup metylenowych polega na przejściu nowolaku w rezyt. Coraz popularniejszą staje się teoria Hultzscha, tłumaczącą przebieg powstania fenoloalkoholi oraz produktów ich dalszej kondensacji na zasadzie reakcji jono-

wych, jak również pogląd dotyczący mechanizmu utwardzania żywic poprzez tworzenie się bardzo reaktywnych połączeń chinonometylowych.

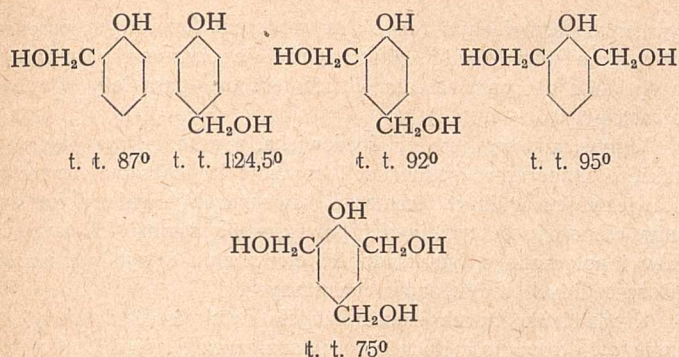
Z uwagi jednak na to, że teorie te oparte na znajomości stosunkowo nielicznych tylko produktów wstępnych i przejściowych, operując reakcjami modelowymi i domniemaną analogią w zachowaniu i własnościach, z natury rzeczy wszystkie one wykazywać muszą i wykazują wiele jeszcze niedomówień i nieścisłości. Nic więc dziwnego, że chemia kondensacji żywic fenolo-formaldehydowych stanowi nadal przedmiot intensywnych i systematycznych badań.

Za najdonioślejsze osiągnięcia w dziedzinie kondensacji fenolo-formaldehydowej uznać należy prace Koebnera (3), który w roku 1933 otrzymał szereg produktów wstępnych kondensacji p-krezolowo-formaldehydowej. Wyodrębniając i identyfikując poszczególne indywidua chemiczne tworzące szereg o wzrastającym ciężarze cząsteczkowym udowodnił on eksperymentalnie przebieg kondensacji p-krezolu i budowę tego najprostszego typu żywic fenolowych.

Prace Koebnera, mimo, że dotyczyły wyłącznie p-krezolu, stanowią bez wątpienia bardzo silną podbudowę dla teorii analogicznego przebiegu kondensacji fenolu z formaldehydem; nie mogą one jednak, ze względu na odmienne własności związane z trójfunkcyjnym charakterem fenolu, wyjaśnić wszystkich występujących przy tym okoliczności i zastąpić potrzebę poznania znacznie liczniejszych i odmiennych w zachowaniu chemicznym produktów kondensacji fenolu z formaldehydem.

Fenol z uwagi na to, że jest podstawowym surowcem do produkcji fenoplastów oraz ze względu na symetryczność swej budowy, skupia na sobie największe zainteresowanie świata przemysłowego i naukowego. Jednocześnie jednak przedstawia on najwięcej trudności i kłopotów przy wyosobnianiu i oczyszczaniu powstających z formaldehydem produktów. Składają się na to przede wszystkim dwie okoliczności: wzmiankowany wyżej charakter trójfunkcyjny fenolu i związana z tym możliwość powstawania dużej ilości różnorodnych związków homologicznych i izomerycznych utrudniających wyosobnienie oraz specyficzne mniej korzystne w porównaniu do krezoli własności rozpuszczalności związków fenolowych.

Trudności te sprawiają, że z pięciu zestawionych poniżej pochodnych metyloolowych fenolu jedynie monometyloolopochodne znane są od dawna — rok 1894 — (4), reszta zaś, mimo licznych publikowanych i niepublikowanych prac do tego zdążających, otrzymana została dopiero niedawno, gdyż w roku 1952.



Tak więc po raz pierwszy Sprengling i Preeman (5), a następnie Carpenter i Hunter (6) otrzymali 2,4,6-trójmetylofenol na drodze pośredniej przez redukcję estrów odpowiednich wielokwasów aromatycznych przy pomocy LiAlH_4 . Ostatnie prace Freemana (7), zdążające do oddzielenia i zidentyfikowania równocześnie powstających i współistniejących fenoloalkoholi, uwiecznione zostały pomyślnym rezultatem.

Przy zastosowaniu metody chromatograficznej udało mu się nie tylko rozdzielić i zidentyfikować poznane wcześniej alkohole, ale również wykazać obecność 2,6-dwuhydroksymetylofenolu (7), co do którego nie było dotąd pewności czy w ogóle powstaje. Do wyodrębnienia metylofenoli z mieszaniny reakcyjnej Martin (8) zastosował pochodne trójmetylosilylu. Uzyskane połączenia rozfrakcjonował a następnie hydrolizował i krystalizował otrzymane czyste związki metylołowe.

Właściwym jednak rozwiązaniem problemu otrzymywania i wyodrębniania metylofenoli są ostatnie prace Reesego (9), któremu udało się wyodrębnić na drodze selektywnej ekstrakcji z fenolo-formaldehadowej mieszaniny reakcyjnej oprócz orto i para-jednoalkoholi także o, p-fenolodwualkohol, jak też o, o, p-trójalcohol. Zdaniem Reesego wszystkie metylołopochodne fenolu nie są mniej trwałe i stałe niż alkohole odpowiednich alkilofenoli. Innego zdania był zdaje się Martin (10). Według niego zwłaszcza trójmetylofenol stanowi połączenie ogromnie nietrwałe, nie mogące istnieć w stanie wolnym, co stwierdził na podstawie własnych badań.

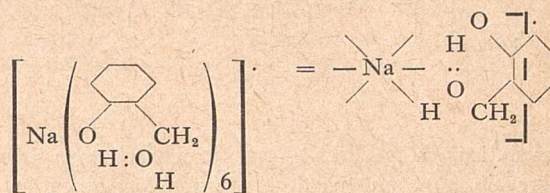
Neutralizując bowiem otrzymany trójmetylofenolan sodu uzyskał on połączenie dwurdzeniowe, czterometyłodwuhydroksydwufenylometan, produkt kondensacji dwu cząsteczek trójmetylofenolu. Jest rzeczą charakterystyczną, że dwie cząsteczki trójmetylofenolu kondensują przede wszystkim za pośrednictwem grup metylołowych w położeniu para. Możliwość tego rodzaju zachowania się metylołozwiązków w ogólności, a szczególnie trójmetylofenolanu sodu da się wytłumaczyć zgodnie z teorią Hultzscha (11), stabilizacją grup metylołowych w położeniu orto na korzyść pewnego rodzaju uaktywnienia grup metylołowych w położeniu para.

Należy pamiętać, iż na zasadzie teorii powstawania mostków wodorowych, teorii popartej przez Richardsa i Thompsona (12) badaniami widm w podczerwieni, w roztworze alkalicznym kondensować mogą teoretycznie tylko grupy metylołowe w położeniu para; wodór bowiem grupy metylołowej, znajdującej się w położeniu orto do grupy hydroksylowej, ulega semipolarnemu połączeniu z tlenem hydroksylu fenolowego.

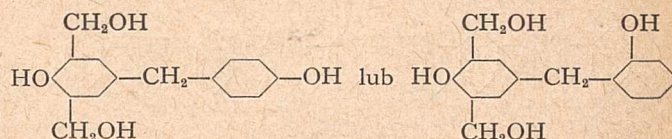
Według Ehlersa (13) grupa metylołowa w położeniu orto jest „nieczynna” nie tylko z tego powodu, że tworzy pierścień chelatowy z hydroksylem fenolowym ale i dlatego, że wchodzi do kompleksu kationowego, w którym sześć cząsteczek alkoholu o-hydroksybenzylowego tworzą rodzaj gwiazdy dokoła sodu jako atomu centralnego.

Jak dalece skłonność do tworzenia się czterometyłodwu-

hydroksydwufenylometanu dominuje w reakcjach z trójmetylofenolem, dowodzą obserwacje poczynione w toku naszej



pracy; czterometyłodwuhydroksydwufenylometan powstawał nawet w roztworze fenolowym, przy zobojętnianiu względnie ogrzewaniu. Z licznych prób zmierzających do otrzymania związku o wzorze:



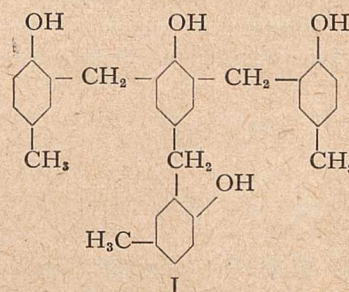
przez kondensację trójmetylofenolanu sodu z fenolem otrzymywano za każdym razem mniejsze lub większe ilości czterometyłodwuhydroksydwufenylometanu.

Fakt ten posiada duże znaczenie teoretyczne i nie jest bynajmniej bez znaczenia dla praktyki produkcyjnej żywic fenolowych. Okazuje się mianowicie, że wśród fenoli zdolnych do tworzenia trójmetylołopochodnych fenol zachowuje się odmiennie, zwłaszcza w początkowych fazach kondensacji.

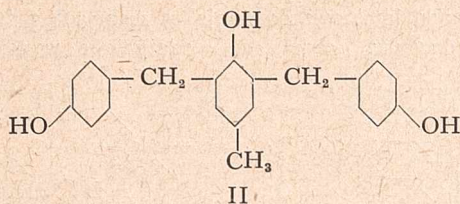
W pewnych okolicznościach powstaje przede wszystkim stosunkowo trwała czterometylołopochodna, która zostaje uaktywniona, jak zdają się wskazywać liczne obserwacje dopiero w wyższych temperaturach lub przy silniejszych zmianach pH. Dokładniejsze wyjaśnienie tych okoliczności może zyskać znaczenie dla sposobów produkcji żywicy i celowego dążenia do otrzymania pewnych określonych struktur i aktywności kondensacyjnej.

Tego rodzaju zachowanie się trójmetylofenolu rzuca też światło na przyczyny powstania odmiennej struktury u żywicy nowolakowych otrzymywanych w kondensacji alkalicznej np. metodą Raschiga. Żywicy tej od dawna już przypisuje się budowę bardziej rozgałęzioną od żywicy nowolakowych otrzymywanych w środowisku kwaśnym.

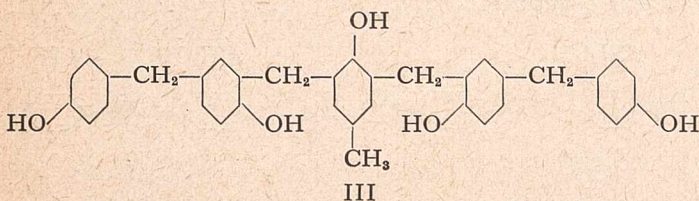
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że skłonność do krystalizacji pochodnych kondensacji p-krezolu jest znacznie większa niż odpowiednich analogów fenolowych, czego potwierdzenie stanowić może np. otrzymany w toku niniejszej pracy związek czterordzeniowy (I) krystaliczny produkt kondensacji trójmetylofenolu z p-krezolem, podczas gdy



kondensacja przeprowadzona w sposób analogiczny z fenolem prowadzi do masy żywcowatej lub oleistej, której przez żadne zabiegi nie udało się dotychczas otrzymać w postaci krystalicznej. Nie wydaje się przy tym, aby powodem tego była sama tylko możliwość powstawania izomerów i zanieczyszczeń homologi. Przez kondensację bowiem dwualkoholu p-krezolu z fenolem otrzymano pochodną trójrdeniową (II)



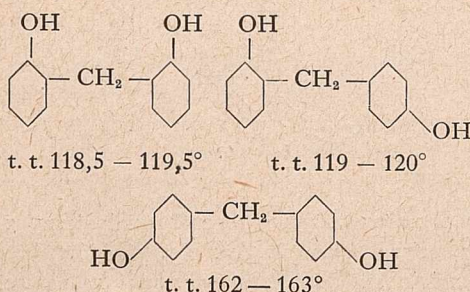
łatwo krystalizującą, podczas gdy z kondensacji tego dwualkoholu p-krezolu z p, p-dwuhydroksydwufenylometanem, w której to kondensacji nie ma miejsca na powstawanie izomerów, mimo wszelkich zabiegów nie udało się uzyskać powstającego produktu pięciordzeniowego w postaci zdecydowanie krystalicznej (III)



W naszej pracy, która stanowi przyczynek do poznania mechanizmu kondensacji fenolo-formaldehadowej, oparliśmy się przede wszystkim na pracach Koebnera (3) Martina (10) i Reesego (9) pamiętając, że monoalkohole powstają z równomolekularnej mieszaniny alkalicznej fenolu z formaldehydem; według Koebnera (14) praktycznie dobrą wydajność zapewnia użycie nadmiaru fenolu.

W przypadku stosowania nadmiaru formaldehydu przy wysokim pH (10–12) powstają przede wszystkim polialkohole: dwu i trójmetylofenole o dużej wzajemnej rozpuszczalności obok niewielkich ilości monoalkoholi. Stwierdzono bowiem, że stosunek monoalkoholi do poliaalkoholi wzrasta z rozcieńczeniem oryginalnej mieszaniny reakcyjnej. Podczas gdy powstająca sól sodowa alkoholi alkilofenolowych już po krótkim czasie zaczyna krystalizować z mieszaniny reakcyjnej, jak to ma miejsce np. przy otrzymywaniu dwumetylo p-krezolu (15), alkohole fenolu wskutek dużej rozpuszczalności w wodzie wypadają często dopiero po dodaniu alkoholi alifatycznych, czynnika wpływającego na zmianę rozpuszczalności powstających soli. Niektórzy badacze, tak jak Martin (10), dodają go po zajęciu kondensacji, inni jak Koebner (3) na początku kondensacji. Z wydzielonej soli sodowej przez neutralizację rozcieńczonym kwasem octowym otrzymuje się wolny fenolo-alkohol. Do wyjątków należą trójalkohole symetrycznego fenolu i m-krezolu; te ostatnie dają przy neutralizacji odpowiednie połączenia dwurdzeniowe.

Stosunkowo dawno już z kondensatów powstających w środowisku kwaśnym, wobec dużego nadmiaru fenolu otrzymano trzy izomeryczne dwuhydroksydwufenylometany. Mimo prostej budowy i korzystnych własności rozpuszczalności o, o-dwuhydroksydwufenylometan wyodrębniono dopiero w roku 1947 (16).



Okazało się na podstawie przeprowadzonych badań, że kondensacja fenolu z formaldehydem tak długo dostarcza żywic bogatych w o, o-dwuhydroksydwufenylometan, jak długo pH kondensacji leży w granicach 3–5 (17). W środowisku bardzo

kwaśnym formaldehyd reaguje z wodorem fenolowym przede wszystkim w położeniu para; powstaje izomer para-para, a optimum dla wytworzenia się izomeru orto-para leży w granicach pH 0,5 – 1 (18).

Wpływ, jaki wywiera pH środowiska, a w mniejszym stopniu także i temperatura kondensacji obrazuje tu jaskrawo na podstawie poszczególnych izomerów dwuhydroksydwufenylometanów różnorodność możliwości powstawania rozmaitych związków i połączone z tym trudności otrzymania i wyodrębniania poszczególnych indywiduali chemicznych.

Rozdzielenia trzech izomerycznych dwuhydroksydwufenylometanów dokonano metodą opracowaną przez Finna i Mustyego (19), która to metoda zakładała destylację z parą wodną przegrzaną, ekstrakcję gorącą wodą lub frakcjonowaną krystalizację z wody lub benzenu.

Jak dalece teoretyczne badania są związane z techniką otrzymywania odpowiednich żywic i wpływają na właściwe pokierowanie kondensacją, świadczy fakt znalezienia żywic szybko utwardzalnych (17).

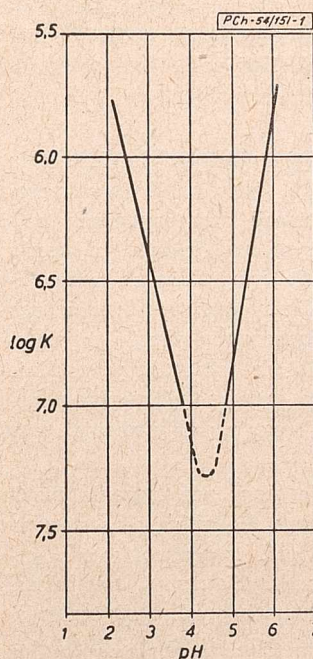
Dlatego też, wydaje się, nie jest bez słuszności, że dokładne określenie warunków pH kondensacji i wyjaśnienie ich ze względu na uprzywilejowane powstawanie poszczególnych izomerów posiada doniosłe znaczenie dla praktyki produkcyjnej żywic fenolowych. Okazuje się, że dokładna znajomość stężenia jonów wodorowych w czasie kondensacji oraz różnice temperatury mają znacznie głębiej sięgający wpływ na rodzaj i charakter powstających żywic, niż przypuszczano dotychczas.

Wahania wartości pH mają również wpływ na zmiany szybkości przebiegu reakcji kondensacji. Badania Jonga i współpracowników (20) dowiodły, iż szybkość reakcji fenolu z formaldehydem jest wprost proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych poniżej pH = 3,6, do stężenia zaś jonów wodorotlenowych powyżej pH = 5. Minimum zaś szybkości leży przy pH 4,2, co zresztą wcześniej już znalazło w praktyce zastosowanie w produkcji żywic lanych.

W świetle obecnych spostrzeżeń i wiadomości okazuje się, że wahania pH mieszaniny reakcyjnej przed dodaniem katalizatora i drobne różnice w czystości i ilości dodawanego katalizatora mogą wywoływać różnice w przebiegu kondensacji, co ujawnia się w zmianie własności otrzymywanych żywic. Stąd wniosek, iż do techniki produkcyjnej żywic fenolowych należałoby wprowadzić jako kontrolę międzyoperacyjną oznaczania pH przed i po dodaniu katalizatora.

Praktyczne znaczenie dwuhydroksydwufenylometanów jako pierwszych produktów kondensacji fenolowo-formaldehadowych w środowisku kwaśnym jest duże. Wprawdzie wcześniej od nich powstają fenoloalkohole, ale wskutek dużej szybkości przechodzenia ich w środowisku kwaśnym w produkty wyżej skondensowane wyosobnić się dają właściwie dopiero dwuhydroksydwufenylometany.

Znacznego postępu dokonano również w dziedzinie otrzymywania i wyodrębniania niektórych połączeń trój- i czterordzeniowych w kondensacji fenolu z formaldehydem. Do niedawna nie potrafiono inaczej ich otrzymać jak na drodze pośred-



Rys. 1.

niej przez kondensację odpowiednich chlorowcopochodnych i następne ich odchlorowcowanie. Ostatnio udało się Benderowi (na drodze bezpośredniej) oraz Dawisowi otrzymać dwa trójrzeniowe izomery liniowe. Zasluga Sprenglinga jest uzyskanie połączenia krystalicznego złożonego z czterech rdzeni fenolowych.

Największe trudności wyodrębnienia wyżej skondensowanych indywiduów chemicznych wynikają z samego przebiegu kondensacji. W miarę bowiem wzrostu ilości połączeń dwurdzeniowych formaldehyd mieszaniny reakcyjnej reaguje nie tylko z fenolem ale także i z dwuhydroksydwufenylometanami tworząc ich metylołopochodne, które przez dalszą kondensację dają połączenia trójr-, cztero i więcej rdzeniowe. Sytuację komplikuje znacznie stosunkowo mały nadmiar fenolu. Metylołozwiązki reagują wtedy między sobą dając cząsteczki coraz to większe aż do utworzenia żywicy włączanie.

W naszej pracy przy otrzymywaniu produktów kondensacji kwaśnej typu nowolakowego postępowaliśmy podobnie jak Koebner z p-krezolem i Niederl (21) z alkilopochodnymi fenoli. Zasadnicza różnica między tymi metodami polega na sposobie użycia katalizatora. Podczas gdy Koebner stosuje do kondensacji stężony kwas solny względnie jego roztwór alkoholowy, Niederl nasyca mieszaninę reakcyjną gazowym chlorowodorem, eliminując obecność wody. Użyty zawsze w większym lub mniejszym nadmiarze fenol względnie krezol usuwany jest ze środowiska reakcji albo na drodze destylacji próżniowej (fenol), albo przy pomocy destylacji z parą wodną (fenol, krezol).

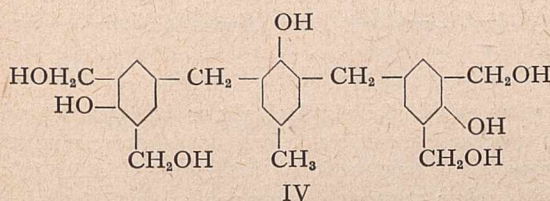
Ponieważ w toku licznych prób kondensacji czysto fenolowych napotymano stale na znaczne nie dające się na razie przezwyciężyć trudności przy wyosobnianiu i oczyszczaniu otrzymywanych produktów w stanie krystalicznym, a bezpośrednie analogie oparte na wyżej wspomnianych pracach okazały się zawodne, postanowiono postępować stopniowo i zapoznać się najpierw ze związkami mieszanymi fenolo-p-krezolowymi interesującymi poza tym także i ze względu na produkowane często w technice żywice mieszane krezolowo-fenolowe.

Nie udało się właściwie wyosobnić połączeń czysto fenolowych, które jako bardzo łatwo rozpuszczalne bardzo trudno krystalizują, ale udało się otrzymać i wyosobnić w stanie chemicznej czystości i zidentyfikować związki fenolowo-p-krezolowe.

W toku naszej pracy uzyskano nieznane dotychczas izomery dwurdzeniowe, związek trójrzeniowy wraz z jego metylołopochodną, czterordzeniowy otrzymany i izolowany w międzyczasie na innej drodze (maj 1952) przez Carpentera i Huntera oraz związki pięcio- i sześciordzeniowe.

Związek trójrzeniowy (II) otrzymano z kondensacji 2,6-dwumetyloł-p-krezolu z nadmiarem fenolu w obecności stężonego kwasu solnego jako katalizatora. Po oddestylowaniu pod próżnią nieprzereagowanego fenolu i przemyciu pozostałości eterem względnie benzenem, krystalizowano z kwasu octowego lodowatego i nierozcieńczonego alkoholu etylowego.

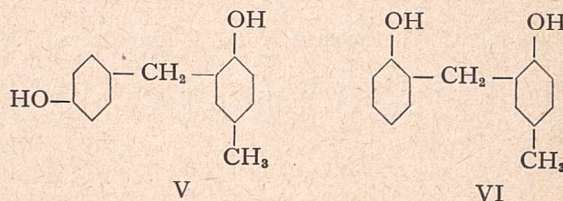
Kondensując otrzymany związek trójrzeniowy (II) z formaldehydem w środowisku alkalicznym i w temperaturze pokojowej uzyskano jego pochodną metylołową (IV), związek typu reżolowego z czterema grupami metylołowymi.



Należy zaznaczyć, że wyodrębnienie i krystalizacja tego czteroalkoholu wymagają ostrożności. Związek wskutek obecności grup metylołowych jest wrażliwy na zmiany pH i tempe-

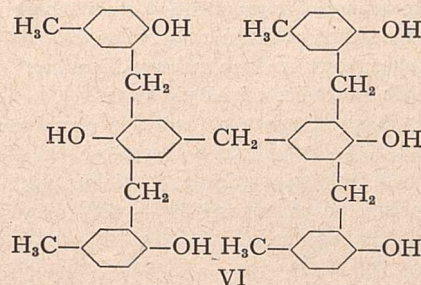
raturę. W wyższych temperaturach i w obecności kwasów, zwłaszcza mineralnych, wykazuje tendencję do przechodzenia w produkt oleisty. Bardzo często już w trakcie zubożniania wypadał olej, który jednak pod wpływem wody po kilku dniach stania w odpowiednio niskiej temperaturze zaczyna krystalizować.

W dalszym ciągu skondensowano izomeryczne monoalkohole fenolu (saligeninę i alkohol p-hydroksybenzylowy) z p-krezolem w środowisku kwaśnym. Uzyskano odpowiednie połączenia dwurdzeniowe, pierwsze produkty kondensacji mieszanych, które różnią się między sobą rozpuszczalnością i temperaturą topnienia. Para izomer (V) trudniej się rozpuszcza w wodzie i benzenie i wyżej się topi niż jego izomer orto (VI).



Fakt ten o tyle zasługuje na uwagę, że związki (V) i (VI) wykazują pewną analogię w zachowaniu do odpowiednich dwuhydroksydwufenylometanów, wśród których właśnie izomer para, podobnie jak to stwierdzono u nowootrzymanyh związków dwurdzeniowych, trudniej się rozpuszcza i wyżej się topi niż pozostałe izomery.

Produktem kondensacji typu nowolakowego są również otrzymane w tej pracy wyżej wspomniane związki: czterordzeniowy (I) — produkt kondensacji kwaśnej trójmetylołofenolanu sodu z p-krezolem wobec stężonego kwasu solnego, związek pięciordzeniowy (III) otrzymany przez kondensację dwumetyloł-p-krezolu z p, p-dwuhydroksydwufenylołanem oraz zdecydowanie krystaliczny związek sześciordzeniowy (VII), połączenie powstałe z kondensacji czterometylołodwuhydroksydwufenylołanem z p-krezolem.



Krystalizacja tego ostatniego z ksyleny dawała początkowo produkt galaretowaty, który po dalszym przekrystalizowaniu kolejno z toluenu i benzeniu otrzymano w postaci czystej, krystalicznej o t. t. 201—202°.

Nowootrzymane związki zbadano pod względem ich temperatury topnienia, procentowej zawartości węgla i wodoru, ilości grup hydroksylowych metodą bromowania Koppeschaara (22), procentowej zawartości grup metylołowych metodami jodometryczną Lilleya-Osmonda (23) i kondensacyjną Martina (24) oraz ciężaru cząsteczkowego — metodą Rasta na zasadzie obniżenia temperatury topnienia kamfory.

Trudności prac związanych z syntezą kondensatów fenoloformaldehydowych w stanie czystym, krystalicznym wynikają przede wszystkim z własności rozpuszczalności powstających produktów, dla których zarówno nieprzereagowane fenole, jak i powstające jednocześnie homologi i izomery stanowią zazwyczaj dobre rozpuszczalniki. Mimo to z dnia na dzień notuje się nowe osiągnięcia w tej dziedzinie i obserwuje stałe doskonalenie metod badań. Chociaż dużo już zostało wyjaśnione, nie

mniej bardzo dużo pozostało jeszcze do zrobienia, by chemizm i mechanizm kondensacji żywic fenolo-formaldehadowych nie stanowiły dla nas zagadki.

Otrzymano 8.V.54

Literatura

1. Baekeland L. H., Pat. niem. 233 803; 237 790; 280 454 (1907) Lebach H., Pat. niem. 228 639 (1907)
2. Baekeland L. H., Chem. Ztg., 33, 857 (1919); Raschig F., Z. angew. Chem., 25, 1945 (1912); Wohl A., Myhlo B., Ber., 45, 2046 (1912)
3. Koebner M., Z. angew. Chem., 46, 251 (1933); Euler H., Adler E., Cedwall J. O., Ark., nr 14, 14 A (1941), C. (1941) II, 2258; Hultzsck K., Ber., 74, 898 (1941)
4. O. Manasse, Ber., 27, 2409 (1894); Lederer L., J. prakt. Chem., 50, 223 (1894)
5. Sprengling G. R., Freeman J. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 1982 (1950)
6. Carpenter H. T., Hunter R. F., J. appl. Chem., 1, 217 (1951)
7. Freeman J. H., Anal. Chem., 24, 955 (1952)

8. Martin R. W., J. Am. Chem. Soc., 74, 3024 (1952)
9. Reese J., Ang. Chem., 65, 399 (1952)
10. Martin R. W., J. Am. Chem. Soc. 73, 3952 (1951)
11. Hultzsck K., Angew. Chem., A 61, 93 (1949)
12. Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., (1947), 1260
13. Ehlers J. F., Kolloid Z., 132, 7 (1953)
14. Koebner M., Pat. ang. 558 987 (1944)
15. Ullman F., Brittner K., Ber., 42, 2539 (1908)
16. Pat. ang. 592 278 (1947)
17. Pat. ang. 615 335 (1949)
18. Finn S. R., Megson N. J. L., Whittaker E. J. W., Chem. Ind., (1950), 849
19. Finn S. R. Musty J. W. G., J. Soc. Chem. Ind., 69, 2, 49 (1950) Suppl. Issue
20. Jong J. I., Jonge J., Rec., Trav. chim. Pays-Bas, 72, 497 (1953)
21. Niederl J. B., Ruderman J. W., J. Am. Chem. Soc., 67, 176 (1945)
22. Kopperschaar W., Z. anal. Chem., 15, 233 (1876)
23. Lilley H. S., Osmond D. W. J., J. Soc. Chem. Ind., 66, 340 (1947)
24. Martin R. W., Anal. Chem., 23, 883 (1951)

Synteza kauczuku nitrylowego

Z. Brojer

678.771.24

Instytut Tworzyw Sztucznych

Podano fragmenty przebiegu laboratoryjnych prac nad kopolimeryzacją butadienu z akrylonitrylem, które doprowadziły do uruchomienia krajowej produkcji doświadczalnej kauczuku nitrylowego typu Perbunan. Naświetlono niektóre problemy kinetyki kopolimeryzacji. Opisano budowę i własności kauczuku nitrylowego.

Изложены фрагменты лабораторных исследований кополимеризации бутадиена с акрилонитрилом. Благодаря этим работам оказалось возможным начать экспериментальную продукцию каучука типа Пербунан. Выяснены некоторые проблемы кинетики кополимеризации. Описано строение и свойства нитрилового каучука.

Fragments of laboratory research of the copolymerisation of butadiene with acryl nitrile which led to start in Poland experimental production of nitrile rubber of the type Perbunan have been given. Some problems of the kinetics of copolymerisation have been elucidated. The structure and the properties of nitrile rubber have been described.

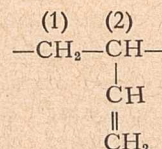
W Instytucie Tworzyw Sztucznych opracowana została metoda produkcji kauczuku nitrylowego oparta na krajowej bazie surowcowej. Opracowano zagadnienie w skali laboratoryjnej, zaprojektowano aparaturę półtechniczną i przeprowadzono rozruch półtechniki. Kauczukowi nadano nazwę „Butakryl” od składowych monomerów: butadienu i akrylonitrylu.

W ramach niniejszej pracy opracowano dwa typy tego kauczuku: Butakryl 26 — kopolimer o zawartości 28 — 30% akrylonitrylu, odpowiednik zagranicznego Perbunanu, oraz Butakryl 40 — kopolimer o zawartości 36 — 40% akrylonitrylu, odpowiednik Perbunanu Extra.

Kinetyka kopolimeryzacji, struktura kopolimeru

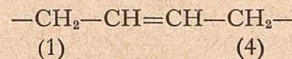
Kauczuk nitrylowy otrzymuje się w procesie kopolimeryzacji dienowego monomeru — butadienu z monomerem winylowym — akrylonitrylem. Jest to szczególny typ polimerizacji addycyjnej, której mechanizm i kinetyka były przedmiotem licznych prac naukowych i posiadają obszerną literaturę^{1,2,3}. Kopolimeryzacja tego typu przebiega analogicznie jak dla monomerów czysto winylowych tzn. przez etapy rodnikowego inicjowania, wzrostu łańcucha oraz dezaktywizacji i prowadzi do powstawania wielko-cząsteczkowych związków posiadających cechy kauczuku.

Podobnie jak dla związków winylowych szybkość kopolimeryzacji rośnie ze wzrostem temperatury i stężenia inicjatora nadtlenkowego, przy czym równocześnie obniża się ciężar cząsteczkowy powstających produktów. Kopolimeryzacja butadienu z akrylonitrylem różni się znacznie od polimerizacji czystego butadienu, zarówno pod względem kinetyki reakcji jak struktury i własności produktów. Sam butadien polimeryzuje powoli. Produkty polimerizacji posiadają strukturę łańcuchów silnie rozgałęzionych dzięki przeważającemu przyłączaniu butadienu w pozycji 1,2:

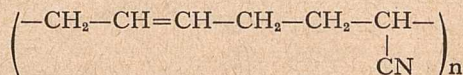


Jest to przyczyną niezbyt dobrych własności mechanicznych tych produktów. Kauczuki tego typu znane są na rynku pod nazwami: SKA, SKB, Buny cyfrowe, Ker.

Niewielki już dodatek winylowego monomeru — akrylonitrylu do butadienu znacznie przyspiesza polimerizację, a ponadto sprzyja przyłączaniu butadienu w pozycjach 1,4:



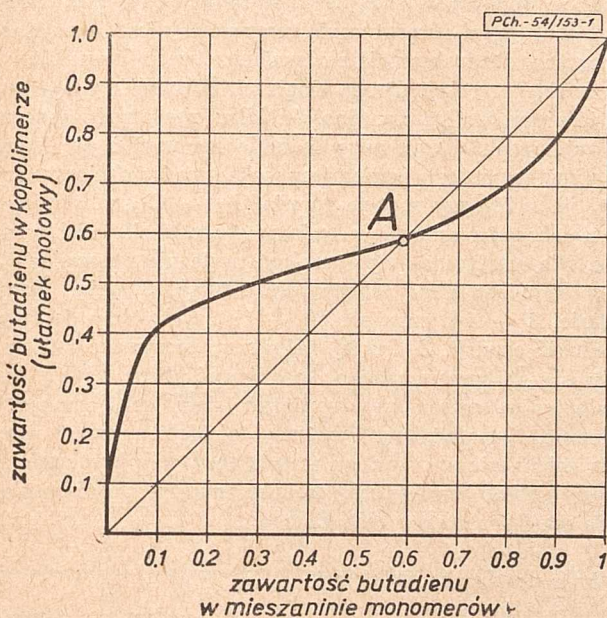
co prowadzi do powstawania kopolimerów o przewadze struktury łańcuchów liniowych o mniejszej liczbie rozgałęzień. Kauczuki te odznaczają się znacznie lepszymi własnościami mechanicznymi. Kauczuk nitrylowy posiada ponadto zupełnie specyficzne własności, uwarunkowane obecnością w łańcuchach kopolimeru cegiełek akrylonitrylu z silnie dipolową grupą —CN:



Ze wzrostem zawartości akrylonitrylu w kopolimerze zwiększa się jego odporność na działanie rozpuszczalników niepolarnych, a w szczególności węglowodorów alifatycznych takich jak: benzyna, nafta, oleje mineralne. Równolegle jednak, dzięki rosnącym siłom międzycząsteczkowym (siłom dipolowym), zmniejsza się ruchliwość łańcuchów, a z nią zmniejsza się elastyczność tworzywa. Kopolimery o zawartości powyżej 50% akrylonitrylu

posiadają już niewiele cech kauczuku. Skład kopolimeru decyduje więc o jego własnościach.

Podobnie jak w większości przypadków kopolimeryzacji, szybkości, z jakimi butadien i akrylonitryl wbudują się do łańcucha, nie są jednakowe. Przyczyną tego są różne względne reaktywności obu tych monomerów. Tak więc skład powstającego kopolimeru jest różny od składu mieszaniny monomerów, z której on powstał. Zależność tę ilustruje wykres 1.



W rozważanym przypadku mamy do czynienia z krzywą z tzw. punktem azeotropowym (A na wykresie), nazwanym tak przez pewną, formalną raczej, analogię do zjawiska azeotropii przy destylacji mieszanin ciekłych. W tym tylko jednym punkcie skład kopolimeru jest identyczny ze składem wyjściowych monomerów, a co najważniejsze skład kopolimeru nie zmienia się w miarę przebiegu reakcji, dzięki czemu otrzymuje się produkty całkowicie jednorodne pod względem składu.

Dla wszystkich innych wyjściowych składów otrzymuje się kopolimer bogatszy w butadien lub akrylonitryl niż wyjściowa mieszanina monomerów, co powoduje w miarę postępu reakcji sukcesywnie następujące po sobie zmiany składów monomerów i kopolimeru. Tak więc, przedstawiona krzywa określa chwilowy tylko skład kopolimeru, który zmienia się z przebiegiem kopolimeryzacji (z wyjątkiem punktu A). Przeciętny skład kopolimeru, stanowiący średnią wartość składów chwilowych, zmienia się również w miarę postępu reakcji.

Z przytoczonych tu rozważań wynikają bardzo ważne wnioski praktyczne:

1. Dla otrzymania kopolimeru o żądanym składzie ważny jest nie tylko wyjściowy skład monomerów, lecz również stopień przemiany (nazywany dalej konwersją).

2. Prowadzenie kopolimeryzacji do wysokich konwersji jest niekorzystne ze względu na rosnący rozdział składu kopolimeru.

Punkt A na wykresie odpowiada składowi: 60% butadienu i 40% akrylonitrylu. Taki właśnie skład posiadają kauczuki produkowane pod nazwą *Perbunan Extra*. Jest rzeczą oczywistą, że opracowanie syntezy tego typu kauczuku nitrilowego jest najprostsze. Szersze zastosowanie znajdują jednak kauczuki typu *Perbunan* o zawartości około 28% akrylonitrylu.

Zastosowanie kauczków nitrilowych

Wulkanizaty kauczków nitrilowych znajdują zastosowanie wszędzie tam, gdzie konieczne jest użycie tworzywa elastycznego, odpornego na działanie: benzyny, nafty i innych paliw ciekłych oraz olejów i smarów mineralnych. W tej dziedzinie przewyższa on prawie wszystkie inne kauczuki syntetyczne. Szczególnie duże zastosowanie ma kauczuk nitrilowy w przemyśle samochodowym i lotniczym, gdzie używany jest do wyrobu: uszczelnień, węży, podkładek, przepon, wykładzin zbiorników itp.

Za granicą produkuje się cały szereg gatunków kauczuku nitrilowego o różnej zawartości akrylonitrylu w zakresie 18 — 45%. W tabeli 1 zestawiono kilka typów tego kauczuku⁷⁾.

Tabela 1

Nazwa handlowa	Zawartość akrylonitrylu %	Odporność na giecie w niskich temp. °C	Pęcznienie w BB % wag. przyr.
SKN — 18	19	— 50	70
Paracril 18	20	— 50	70
SKN — 26	28	— 40	45
Perbunan	28	— 40	—
Pelisar N 301	30	— 30	30
Hycar OR — 28	32	— 30	30
SKN — 4 OT	38	— 25	20
Hycar OR — 15	40	— 20	12

Wielkości pęcznienia podane w ostatniej kolumnie tabeli 1 określają przyrost wagi próbki wulkanizatu zanurzonej w mieszaninie benzyna (75%) — benzen (25%) w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godz. Z tabeli widać, że działanie węglowodorów zmniejsza się z rosnącą zawartością akrylonitrylu w kauczuku, przy czym jednocześnie pogarsza się odporność kauczków na niskie temperatury.

Metoda produkcji kauczuku nitrilowego

Kauczuk nitrilowy produkowany jest za granicą wyłącznie metodą kopolimeryzacji w emulsji. Metoda emulsyjna posiada bowiem bardzo cenne zalety. Kopolimeryzacja przebiega tu z dużą szybkością i daje produkty o dobrych własnościach mechanicznych. Obecność wody zwiększa pojemność cieplną układu; otrzymane emulsje mają stosunkowo niską lepkość. Pozwala to na łatwe utrzymanie stałej temperatury reakcji przy stosunkowo dużym cieple reakcji wynoszącym około 20 kcal/mol. W skład wyjściowej emulsji, obok obu monomerów butadienu i akrylonitrylu oraz środka dyspersyjnego wody, wchodzi:

1. Emulgator obniżający napięcie powierzchniowe na granicy faz: monomer/woda. Stosuje się sulfonowe pochodne naftalenu typu *Nekalu* oraz sulfoniany alifatyczne typu *Mersolatów*.

2. Katalizator (inicjator), który jest źródłem rodników inicjujących polimeryzację. Stosuje się przeważnie rozpuszczalne w wodzie nadsiarczany, rzadziej H_2O_2 i nadtlutki organiczne.

3. Mieszanina buforowa — utrzymująca pH emulsji w granicach 9 — 12.

4. Regulator (modyfikator), którego działanie pozwala na otrzymanie kopolimerów bardziej jednorodnych pod względem stopnia polimeryzacji, a ponadto mniej rozgałęzionych dzięki ograniczeniu przyłączania w pozycjach 1,2.

Reakcję prowadzi się w temperaturze około 30°C pod ciśnieniem 3 — 6 at określonym prężnością par butadienu. Używa się ciśnieniowych autoklawów z mieszadłem.

Mieszaninę monomerów dysperguje się przy silnym mieszanu w wodnym roztworze emulgującym, który zawiera: emulgator, mieszaninę buforową i katalizator. Wytworzoną emulsję podgrzewa się do temperatury polimeryzacji, którą następnie utrzymuje się na stałym poziomie przez cały czas reakcji, stosując chłodzenie płaszczem wodnym. Po uzyskaniu żądanego stopnia konwersji, polimeryzację przerywa się przez dodanie stabilizatora, a z otrzymanego lateksu usuwa się nieprzereagowane monomery na drodze destylacji z parą wodną. Kauczuk wyodrębnia się z lateksu przez koagulację za pomocą stężonych roztworów NaCl. Wytrącony koagulat po dokładnym odmyciu i wysuszeniu zwija się w rolę lub prasuje w bloki.

Prace w dziedzinie surowców

Jako surowce dla prac nad Butakrylem stosowano:

1. Niskoprocenowy butadien produkowany w kraju o czystości około 80%.

2. Akrylonitryl otrzymywany na drodze syntezy z tlenku etylenu i HCN. Monomer ten wytwarzany był w niewielkich ilościach przez Instytut Syntezy Chemicznej w oparciu o opracowanie laboratoryjne ITS.

W ramach prac nad Butakrylem wypłynęła konieczność dodatkowych prac w dziedzinie obu monomerów. Przeprowadzono mianowicie badania nad oczyszczaniem krajowego butadienu zmierzające do uzyskania monomeru o czystości ponad 98%. Cała bowiem literatura zagraniczna sugeruje konieczność stosowania do kopolimeryzacji butadienu o tak wysokiej czystości.

Wypróbowano kilka metod oczyszczania. Najlepsze wyniki otrzymano stosując selektywną adsorpcję butadienu za pomocą chlorku miedziowego i następny rozkład utworzonego kompleksu w podwyższonej temperaturze. Przeprowadzone próby dostarczyły butadienu o czystości 97 — 99% do laboratoryjnych badań porównawczych nad kopolimeryzacją. Prace te przerwano w fazie prób 1/4 technicznych ze względu na pozytywne wyniki kopolimeryzacji butadienu 80-procentowego.

W dziedzinie akrylonitrylu opracowano nowy wariant odwadniania cyjanohydryny etylenowej w fazie ciekłej, polegający na rozkładowej destylacji cyjanohydryny z dodatkiem minimalnej ilości $MgCO_3$ jako katalizatora odwadniającego. Uprzednio stosowana metoda odwadniania w fazie gazowej napotykała przy 1/4 technicznej produkcji akrylonitrylu w Instytucie Syntezy Chemicznej na poważne trudności technologiczne.

Prace nad syntezą kauczuku

Prace nad Butakrylem oparliśmy na metodzie stosowanej w Niemczech do produkcji Perbunanu ^{4,5,6}. Zadanie nasze polegało na badaniu fragmentarycznie opisanej w literaturze metody i przystosowania jej do krajowych surowców. Trzeba było ponadto zbadać możliwość maksymalnego uproszczenia aparatury i technologii procesu przy jednoczesnym zachowaniu dobrych własności produktu. Oryginalnym elementem prac były próby zastosowania do syntezy kauczuku niskoprocenowego butadienu produkcji krajowej. W przypadku pozytywnych wyników tych prób — metoda nasza oparta miała być na tym surowcu. W związku z tym próby kopolimeryzacji prowadziliśmy równoległe dla 80% butadienu z bieżącej produkcji krajowej oraz oczyszczanego przez nas około 98% monomeru.

Należało opracować kolejno: odpowiednik Perbunanu o zawartości 26 — 30% akrylonitrylu oraz odpowiednik Perbunanu Extra o zawartości 36 — 40% akrylonitrylu.

Prace laboratoryjne nad kopolimeryzacją prowadzono początkowo w szkle, a następnie w aparaturze metalowej powiększając stopniowo skalę doświadczeń.

Doświadczenia w szkłe

Zastosowaliśmy metodę emulsyjną wychodząc z receptury podanej w tabeli 2.

Tabela 2

Skład emulsji		%	
Monomery	Akrylonitryl	29	— 25
	Butadien	71	— 75
Ośr. dyspers.	— Woda	150	— 170
Emulgator		1	— 10
Mieszanina buforowa	Na_2HPO_4	0,3	— 0,4
	NaOH	0,02	— 0,2
Inicjator	$K_2S_2O_8$	0,2	— 0,5
Regulator	— Diproksid		0,3

W tabeli 2 podany jest również zakres zmienności poszczególnych składników. Próby prowadzono w zatopionych grubościennych ampulach szklanych. Jest to powszechnie przyjęta laboratoryjna metoda prowadzenia kopolimeryzacji z gazowym monomerem. Ampuły ładowane były ciekłymi i stałymi (w postaci roztworów) składnikami emulsji, a następnie po oziębieniu do $-30^{\circ}C$ wprowadzano do nich skroplony butadien. Zatopione ampuły wstrząsano za pomocą urządzenia mechanicznego w termostacie wodnym w temp. $30^{\circ}C$. W ramach tych prac, korzystając z możliwości obserwowania reagentów w czasie polimeryzacji, opracowaliśmy warunki zapewniające trwałość emulsji w czasie przebiegu reakcji. Droga eliminacji dokonaliśmy wyboru odpowiedniego emulgatora. Spośród kilku zbadanych, dostępnych w kraju środków emulgujących najlepsze wyniki dał Mersolan 30. Emulgator ten, zawierający jako powierzchniowo czynny składnik sulfonian sodowy parafin $C_{12} - C_{18}$, stosowany jest już z dobrymi wynikami w kraju przy produkcji polichlorku winylu. Dla emulgatora tego ustalono następnie optymalne stężenie oraz odpowiednią alkaliczność emulsji. Stosując Mersolan w ilości 3 — 4% przy pH 10 — 11 uzyskaliśmy dostateczną stabilność emulsji. Z drugiej zaś strony otrzymane lateksy dawały się stosunkowo łatwo koagulować. Przy użyciu innych emulgatorów, nawet przy wyższych stężeniach, emulsje były nietrwałe. Nieprawidłowa struktura koloidalna emulsji powodowała zaburzenia w przebiegu reakcji, co w wyniku dawało, przy bardzo niskich konwersjach, produkty miękkie, maziste, nie posiadające jakościowych cech kauczuku.

Prace w aparaturze metalowej

Dalsze doświadczenia prowadzono w autoklawie o pojemności 1 litra, wyłożonym blachą kwasoodporną i zaopatrzonym w mieszadło oraz płaszcz grzejno-chłodzący. W tych warunkach bardziej już zbliżonych do przemysłowych warunków kopolimeryzacji, zbadano parametry rządzące szybkością reakcji, a przede wszystkim stężenie katalizatora i temperaturę polimeryzacji. Celem prób, które prowadzone były porównawczo dla 80% i 98% butadienu, było uzyskanie kauczuków o dobrych własnościach mechanicznych z wydajnością powyżej 50% przy czasie kopolimeryzacji 25 — 30 godz.

Stosując kryteria jakości kauczuku i wydajności reakcji ustaliliśmy optimum zawartości inicjatora $K_2S_2O_8$ na 0,2%. Wyniki badań nad ustaleniem temperatury kopolimeryzacji przedstawia przykładowo tabela 3.

Tabela 3

Czystość butadienu %	Temperatura polimeryz. $^{\circ}C$	Czas polimeryz. godz.	Stopień konwersji %	Wytrzym. narozciąg. kg/cm^2	Wydłużenie %
80	30	24	36	192	352
80	40	24	48	196	391
80	50	24	81	95	220
98	30	24	32	210	451
98	40	24	68	180	352

Stwierdzono tu, wbrew sugestiom z literatury, że temperatura $30^{\circ}C$ jest za niska zarówno dla kopolimeryzacji butadienu 80% jak i 98%. W temperaturze $50^{\circ}C$ szybkość kopolimeryzacji jest duża, konwersje wysokie, ale wytrzymałość mechaniczna kauczuków — bardzo mała. Optimum leży w pobliżu $40^{\circ}C$. Próby wykazały ponadto, że oczyszczony butadien kopolimeryzuje znacznie szybciej niż butadien 80-procentowy. Orientacyjne badania kopolimerów 80-procentowego butadienu wykazały dobrą jakość tych produktów. Konieczne było jednak podwyższenie stopnia konwersji bez szkody dla własności kauczuku. Uzyskano to przez zastosowanie atmosfery beztlenowej

(przedmuchiwanie autoklawu azotem) oraz przez użycie dodatkowego składnika emulsji — dwuetyloaminy aktywującej działanie nadsiarczuanu. Wprowadzenie do emulsji dwuetyloaminy, której używano jednocześnie jako stabilizatora dla akrylonitrylu, pozwoliło uniknąć dodatkowej destylacji tego monomeru przed kopolimeryzacją. Dalsze badania wykazały, że przekraczanie 70% konwersji odbija się już niekorzystnie na własnościach kauczuku.

W ostatniej fazie prac kopolimeryzację prowadzono w autoklawach o pojemności 5 litrów. Ta skala doświadczeń pozwoliła na przeprowadzenie szczegółowych badań kopolimerów otrzymanych z butadienu o obu stopniach czystości i porównanie ich z kauczukami importowanymi. Na podstawie tych badań ustalono ostatecznie optymalny stosunek obu monomerów w wyjściowej mieszaninie na 72% butadienu i 28% akrylonitrylu przy konwersjach około 60%. Stwierdzono, że kopolimery otrzymane w podanych wyżej warunkach z 80-procentowego butadienu nie ustępują kopolimerom z oczyszczanego butadienu i są równie cenne, jak kauczuki importowane. Ilustruje to tabela 4.

Tabela 4

Rodzaj kauczuku	Temp. polim. °C	Stopień konwersji %	Zawartość akrylonitrylu w kopolimerze %	Pęcznienie w miesz. B.B. %	Wytrzymałość na rozierwanie kg/cm ²	Odporność na gięcie w niskich temper. °C
Perbunan	—	—	—	25,5	231	— 50
Polysar	—	—	—	27,5	151	— 40
Butakryl 26	40	55	30,0	25,7	213	— 50
„ „	40	55	28,9	23,6	212	— 55
„ „	40	63	27,0	29,6	186	— 55

Jak widać z tabeli 4 Butakryl 26 nie ustępuje kauczukom zagranicznym i to zarówno pod względem wytrzymałości mechanicznej, odporności na benzynę, jak i odporności na niskie temperatury.

Butakryl 40

W oparciu o wyniki prac nad Butakrylem 26 opracowano następnie syntezę Butakrylu 40. Zgodnie z przewidywaniami

zagadnienie to okazało się znacznie prostsze. W zasadzie zachowano te same warunki kopolimeryzacji co dla Butakrylu 26. Zmieniono jedynie stosunek obu monomerów na stosunek butadienu:akrylonitryl = 60:40. Stwierdzono, że szybkość kopolimeryzacji przy tym stosunku jest większa niż dla Butakrylu 26. W ciągu 25 godz. kopolimeryzacji uzyskiwano wysokie konwersje rzędu 70—80% i co najważniejsze nie zaobserwowano przy tym pogorszenia się własności mechanicznych kauczuku. Badania nad wpływem czystości butadienu na przebieg kopolimeryzacji i jakość produktów wykazały, że do syntezy Butakrylu 40 użyć można nawet 70-procentowego butadienu. Zgodnie z przesłankami teoretycznymi okazało się dalej, że skład kopolimeru nie zależy tu w wyraźny sposób od stopnia konwersji, co stanowi potwierdzenie azeotropowego charakteru składu monomerów przy stosunku 60:40.

Badania wulkanizatów dały dla Butakrylu 40 następujące przeciętne wyniki:

Wytrzymałość na rozierwanie	około 200 kg/cm ²
Pęcznienie w mieszaninie B.B.	10—15%
Odporność na gięcie w niskich temperaturach	około —40°C

Własności te stawiają Butakryl 40 na równi z zagranicznymi kauczukami typu Perbunan Extra.

Równolegle z badaniami nad kopolimeryzacją opracowano dla obu typów kauczuku procesy wyodrębniania i stabilizacji kauczuku oparte na bardzo prostych zasadach technologicznych.

Przeprowadzone prace laboratoryjne, których fragmenty przytoczone wyżej, pozwoliły oprzeć metodę syntezy kauczuku nitrylowego na niskoprocentowym butadienie dostępnym obecnie w kraju, dzięki czemu można było w krótkim czasie uruchomić produkcję doświadczalną Butakrylu.

Otrzymano 17.V.54

Literatura

1. R. Houwink, Elastomery i Plastomery, Warszawa 1953
2. H. Mark, A. V. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, New York, 1950
3. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark, Sopolimeryzacja, Moskwa 1953
4. BIOS Fin. Rep. Nr 1779
5. CÍOS Nr XXIII-4
6. CÍOS Nr XXIII-19
7. I. Franta, Gumärenska Technologie, Praha 1952

Synteza dwumetylowinyloetynylokarbinolu

S. Chudzyński

Instytut Tworzyw Sztucznych

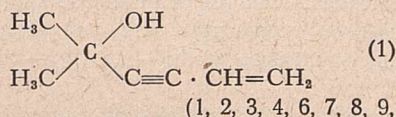
547.314.2 — 313.2.07

Podano opis syntezy dwumetylowinyloetynylokarbinolu wg zmodyfikowanej metody Nazarowa, która polega na pracy w nadmiarze acetonu oraz ze zmniejszoną ilością KOH. Obliczono gradient temperatury współczynnika załamania 0.0005 w granicach 12—18°. Określono temperaturę krzepnięcia związku technicznie czystego: 22,5—21,5°.

Изложен синтез диметилвинилэтинилкарбинола пользоваться модифицированным методом Назарова, который основан на применении излишнего количества ацетона и пониженного количества КОН. Вычислен градиент температуры коэффициента преломления 0,0005 в температурных пределах 12—18°. Определена температура застывания технически чистого вещества: 22,5—21,5°

The synthesis of dimethyl vinyl ethynyl carbinol by the modified Nazarov method, consisting in working with excess of acetone and with diminished quantity of KOH, has been described. The temperature gradient of the coefficient of gravity 0.0005 at the range of 12—18°C has been calculated. Solidifying point of the pure technical compound has been determined as 22,5—21,5°.

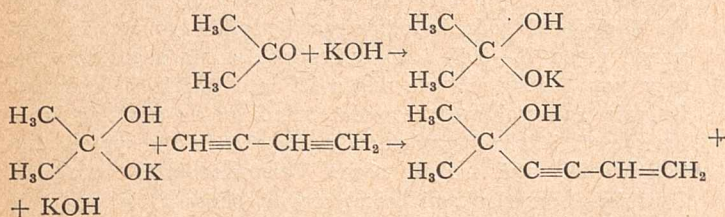
Dwumetylowinyloetynylokarbinol (2-metylo-5-heksen-3-yn-2-ol według słownictwa MUCH) jest przedstawicielem b. licznej rodziny alkoholi acetylenowych. Są to związki bardzo i wielostronnie reaktywne dzięki jednoczesnej obecności grup wodorotlenowych i wiązania acetylenowego, ewentualnie zaś nawet układu wiązań nienasyconych. Do tego ostatniego typu alkenynoli należy omawiany przez nas związek:



(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16; 17; 18; 19)

Znany kilka metod jego produkcji, najprostsza jest zazwyczaj wiązana z nazwiskiem radzieckiego uczonego Nazarowa, aczkolwiek istotnym jej twórcą jest A. Faworski (5) jeszcze w r.

1904. Metoda przestudiowana gruntownie przez Nazarowa, polega na współdziałaniu mniej więcej równocząsteczkowej mieszanki, acetonu, winyloacetyleny i wodorotlenku potasu w roztworze eterowym (ewentualnie benzenowym) wg schematu:



W praktyce Nazarow wkraplał oziębiony do ok. 0° roztwór 10% nadmiaru MWA w acetonie do równie chłodnej zawiesiny KOH w eterze (13, 14, 15). Ten schemat postępowania był punktem wyjściowym naszych prac, ulegając z biegiem czasu coraz dalszym modyfikacjom.

W doświadczeniach używano aparatury typowej. W kąpeli chłodzącej umieszczono kolbę trójszyjną z mieszałem poruszającym turbinką wodną. W jednym z boczników kolby znajdował się termometr zanurzony w cieczy, w drugim — wkraplacz z mieszaniną substratów oraz chłodnica zwrotna. Oziębioną do ok. — 40°C mieszaninę wlewano porcjami do wkraplacza, dobierając ich wielkość tak, aby zostały zużyte przed ogrzaniem się do 0°C. Po wprowadzeniu całej ilości substratów mieszano w ciągu 5 godzin w temp. 15–25°C, nazajutrz zaś zobojętniano, suszono i destylowano pod próżnią.

Tabela 1

L. p.	Rozcieńczacz	Stosunek acetonu do MWA	Katalizator	Płukanie	Wydajność %	
					na aceton	na MWA
1	Eter etylowy	0,9	KOH	10% H ₂ SO ₄	38–43	33–39
2	Benzen ch. cz.	"	"	"	51–57	46–51
3	" techn.	"	"	"	46–56	41–50
4	" "	"	"	potrójne	61–64	55–56
5	Eter naftowy	"	"	"	55–60	50–53
6	Aceton w nadm.	1,5	"	"	47–51	69–75
7	Synteza odwrócona	1,1	"	"	54–56	58–60
8	" "	1,5	"	"	44–45	67–68
9	Aceton w nadm.	1,5	NaOH	"	22–32	32–47
10	" "	1,5	KOH 80%	"	47–49	71–73

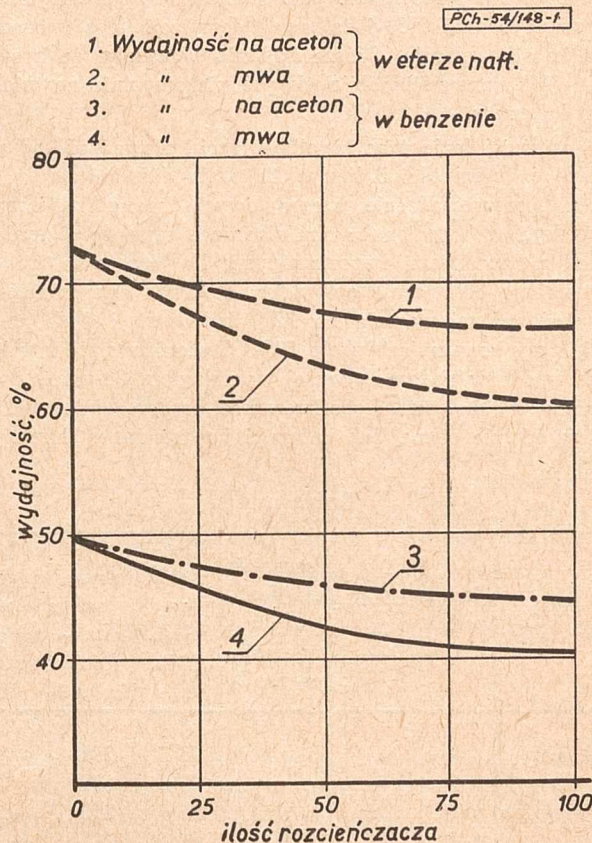
Rodzaj rozcieńczacza nie był obojętny — najslabsze wyniki otrzymano w środowisku suchego eteru etylowego, podczas gdy w benzenie oraz eterze naftowym osiągnięto rezultaty porównywalne, w benzenie jednak lepsze (tabl. 1 poz. 1 ÷ 3 i 4 ÷ 5). (Dwa szeregi danych w zestawieniu są związane ze zmianą drugiego jeszcze parametru sposobu zobojętniania mieszaniny poreakcyjnej.) (Wykres 1)

Ponieważ benzen krzepnie w temperaturze + 50°C, dostateczne jego ochłodzenie jest w pierwszych chwilach niemożliwe. Reakcję trzeba prowadzić początkowo b. powoli, aż punkt krzepnięcia mieszaniny obniży się do co najmniej 0°C.

Zaletą benzenu jest natomiast mała rozpuszczalność wody, co umożliwia posługiwanie się technicznym surowcem niesuszonym. Nawet dodatek mniejszych ilości wody — do 1% — nie wpływa na wydajność.

Drugie zagadnienie stanowił sposób zobojętniania surowego produktu. Dokonywano tego początkowo rozcieńczonym kwasem siarkowym. Ponieważ jednak wydzielano się przy tym dużo ciepła, zabieg jest kłopotliwy. Ponadto w warunkach bezwodnych

środowisko zarówno kwaśne jak i alkaliczne powoduje na górną częściowy rozkład alkenynolu, warunki zaś takie mają miejsce podczas destylacji.



Wykres 1 — Wpływ stężenia rozcieńczacza na wydajność

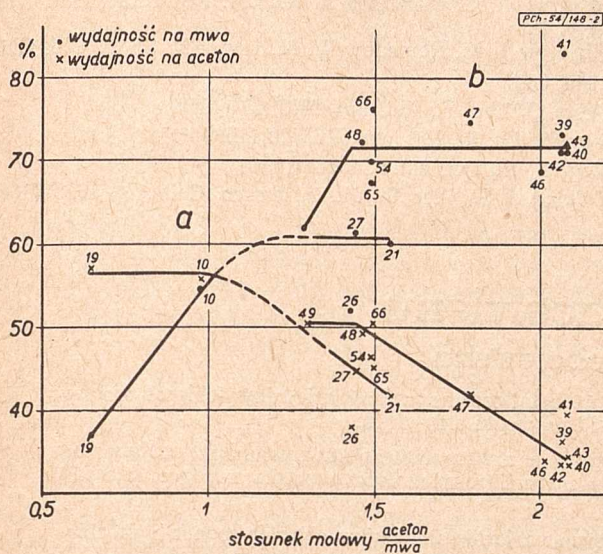
Proces przemiany stał się łatwiejszy, a ostateczne zobojętnienie bardziej doskonałe, gdy bieg postępowania był następujący. Główną masę wodorotlenku potasu wypłukiwano wodą, resztki zobojętniano mniejszymi dawkami 10% H₂SO₄, ten zaś z kolei wiązano sodą. Istotnie wyniki poprawiły się (tabl. 1 poz. 3 ÷ 4).

Powiększenie nadmiaru MWA nie dawało pomyślnych wyników. Próba przeciwna wypadła pozytywnie (Wykres 2). W warunkach nadmiaru acetonu staje się jednak zbędny rozcieńczacz. Część acetonu można użyć do przygotowania zawiesiny KOH, resztę — jako rozpuszczalnik MWA. Wyniki były znowu lepsze pod względem wykorzystania tego ostatniego (tabl. 1 poz. 4 i 6). Stwierdzono przy tym, że reakcja przebiega spokojniej, najsilniejszy bowiem efekt cieplny towarzyszy mieszanii KOH z acetonem. Ten zaś proces ma miejsce jeszcze w fazie przygotowawczej.

W przypuszczeniu, że nadmiar KOH, jaki występuje w pierwszych momentach dodawania substratów, może mieć wpływ ujemny na wydajność, proces „odwrócono”. Substraty umieszczono w chłodzonej kolbie, sproszkowany zaś KOH dosypywano stopniowo. Dalszy przebieg reakcji pozostał niezmieniony. Wyniki okazały się nieco gorsze (tabl. 1 poz. 7, 8).

Próbowano też użycia innych katalizatorów niż KOH. Z wodorotlenkiem sodu osiągnięto rezultaty słabsze; proces trwał bądź dłużej (4-krotnie), bądź też trzeba było dać o połowę więcej katalizatora; wydajność zaś w najlepszym razie sięgała 2/3 poprzednich (tabl. 1 poz. 9). Z Ba(OH)₂ reakcja w ogóle nie ruszyła z miejsca. Nie udało się też z wodorotlenkiem potasu regenerowanym z poprzednich doświadczeń. Bez żadnego natomiast uszczerbku dla wydajności można było zmniejszyć ilość KOH do ok. 80% podanych w przepisie. Biorąc przy tym pod uwagę, że handlowy KOH zawiera wg analiz ok. 85%

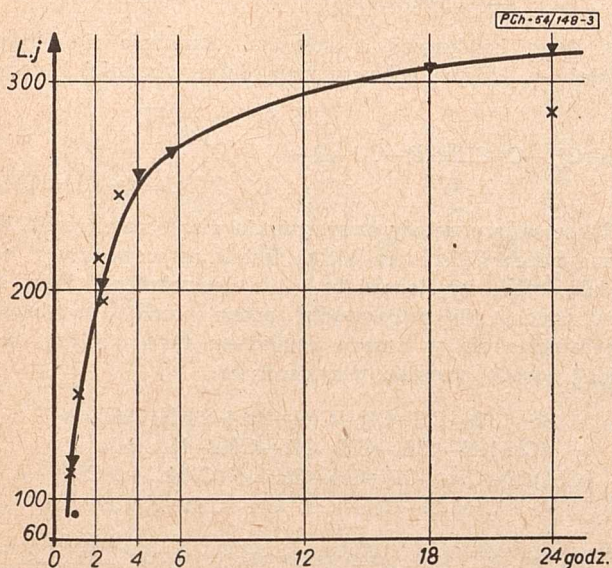
głównego składnika, znajdujemy istotny stosunek molowy katalizatora do MWA równy tylko 0,6 (tabl. 1 poz. 10).



Wykres 2 — Wpływ stężenia acetonu na wydajność

Metody odwadniania przez destylację azeotropową z benzenem lub osuszenie za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 są równoważące.

Stosunkowo niskie wydajności w porównaniu z danymi z literatury (80 — 90% licząc na aceton) są spowodowane zanie-



Wykres 3 — Zmiany liczby jodowej z biegiem czasu

czyszczeniami surowca MWA. Zawiera on z reguły dość poważne (ok. 10%) ilości acetyleny, a może też zawierać aldehyd octowy. W warunkach procesu obie te substancje reagują łącznie z głównymi substratami tworząc 6 różnych alkoholi acetylenowych b. podobnych pod względem chemicznym, a w pewnym zakresie także pod względem własności fizycznych. Całkowita ich identyfikacja jest trudna. Po oddestylowaniu głównego składnika pozostałość można rozdzielić na alkohole jednowodorotlenowe lotne z parą wodną oraz nietłoczne glikole.

Temperatury wrzenia tych mieszanin i ich współczynniki załamania są bliskie charakterystyki odpowiednich czystych związków. Polimeryzują one znacznie trudniej niż główna frakcja, a nawet hamują jej polimeryzację.

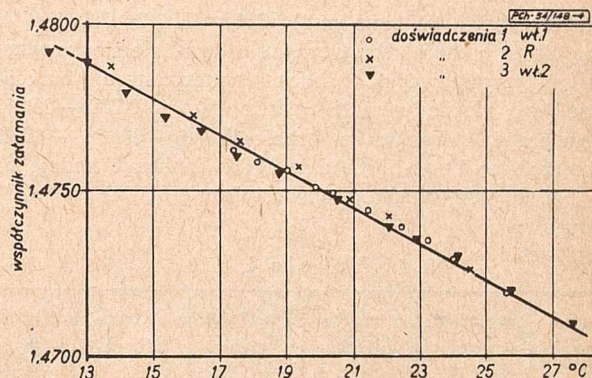
Liczby jodowe zarówno metyloheksenynolu jak i produktów ubocznych są bardzo podobne i nie odpowiadają żadnej

określonej strukturze chemicznej. Po 24 godzinach działania roztworu Kaufmana reakcja zatrzymuje się po częściowym wysyceniu drugiego wiązania nienasyconego (z 2 lub 3) (Wykres 3).

Zagadnienie otrzymywania karbinolu z należytą wydajnością, a przede wszystkim bez zużycia acetonu na mniej cenne produkty uboczne, jest związana z opanowaniem techniki oczyszczania MWA. Usuwanie aldehydu octowego za pomocą np. roztworu NaHSO_3 nie przedstawia technicznych trudności. Natomiast oddzielanie acetyleny następcza jeszcze poważne kłopoty. Podobieństwo zaś chemiczne acetyleny i MWA utrudnia oznaczenie prawdziwego składu surowca.

Czysty metyloheksenynol jest bezbarwną cieczą o gęstości ok. 0,88 w temp. 20°C , wrzącą pod normalnym ciśnieniem z częściowym rozkładem w temperaturze ok. 145°C . Pod ciśnieniem zmniejszonym (np. 10 mm) daje się łatwo destylować wobec hydrochinonu lub aldolonaftioaminy w temperaturze ok. $50 \div 20^\circ\text{C}$.

Udało się nam oznaczyć nie opisaną dotąd temperaturę topnienia tego związku na przykładzie preparatu własnego oraz radzieckiego. Były one nieco różne; główna część próbki topniała między $-22,5$ a $-21,5^\circ\text{C}$ lecz cały zakres temp. topnienia wynosi ok. $3,5^\circ\text{C}$.



Wykres 4 — Zależność współczynnika załamania od temperatury

Przy zamrażaniu występuje wyraźnie zjawisko przechłodzenia.

Wobec trudności analitycznych spowodowanych brakiem charakterystycznych reakcji duże znaczenie przywiązuje się do pomiarów współczynnika załamania. Wartość jego na podstawie danych z literatury wynosi 1,4750 do 1,4785 w 20°C . Preparaty nasze miały współczynnik nieco większy od 1,4750. Oznaczono współczynnik temperaturowy refrakcji w granicach $12 \div 28^\circ\text{C}$ równy w zaokrągleniu 0,0005. (Wykr. 4)

Alkohole acetylenowe znajdują raczej ograniczone zastosowanie jako półprodukty, rozpuszczalniki, składniki kopolimerów, insektycydy. Żółtawy polimer metyloheksenynolu stanowi dobry klej do metali, materiałów krzemianowych, wielu tworzyw sztucznych. Szczególnie zainteresowanie budzi jako lepsze szkła, stali lub glinu. Monomer podpolimeryzuje z nadtlakiem dwubenzoiowym (lub kwasem azotowym) do stanu syropu, który nadaje się na klej tylko w ciągu kilku godzin. Po ustabilizowaniu przeciwutleniaczami można go przechowywać b. długo. W zależności od ilości ponownie dodanego inicjatora taki „klej karbinolowy” wiąże szybko już na zimno lub po podgrzaniu bez stosowania ciśnienia. Moc wiązania stali i glinu jest rzędu $200 \div 300 \text{ kg/cm}^2$ po 2—3 dniach od momentu sklejenia, po upływie zaś $\frac{1}{2}$ roku sięga 350 kg/cm^2 . W wypadku szkła wartości te są rzędu 100 kg/cm^2 .

Otrzymano 4.V.54

Literatura

1. Carothers W. H., Berchet J. G., J. Am. Chem. Soc., 55, 1094 (1933)
2. Carothers W. H., Berchet J. G., Am 1963935 (1933)

3. Carothers W. H., Jacobson R. A., J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933)
4. Carothers W. H., Jacobson R. A., Pat. am. 1963934; Pat. franc. 753463 (1934)
5. Faworski A. E., Z. Russ. Fiz.-Chim. Obszcz., 37, 643 (1905)
6. Faworski A. E., Pat. ZSRR 31017 (1933)
7. Cambarian S. F., Kazarian L. S., Pat. ZSRR, 41516 (1933)
8. Gołowczanskaja A. P., Z. obszcz. Chim., 10, 435, (1944)
9. Hurd C. D., Christ R. E., J. Am. Chem. Soc., 59, 118 (1937)
10. Pat. ang 508062 (1939)
11. Pat. belg. 429527 (1938); Pat. Szwed. 95500 (1938); Pat. szwajc. 209635 (1938); Pat. franc. 841500 (1939); Pat. franc. 865299 (1940); Pat. szwajc. 220208 (1940)
12. Johnson A. W., Chemistry of the acetylene compounds., London 1946
13. Nazarov I. N. Izv. An. SSSR Otd. Chim. 1938, 683
14. Nazarov I. N., Elizarowa A. N., Izv. AN. SSSR Otd. Chim. 1940, 189
15. Nazarov I. N., Romanow W. N., Izv. AN. SSSR Otd. Chim. 1940, 559
16. Pesta O., Ebel F., Pat. am. 2302345 (1942)
17. Vaughn Th. R., Pat. am. 2163720 (1939)
18. Vogt R. R., Pat. am. 2200941 (1940)
19. Zalkind J. S., Plec W. M., Z. obszcz. Chim., 4, 1088 (1934)

Synteza winyloacetyleny

B. Krajewski i H. Niebojewska

547.314.2 — 313.2.07

Opracowano metodę otrzymywania winyloacetyleny z acetyleny na katalizatorze: chlorek miedziawy-chlorek amonu-miedź-kwas solny-woda. Produkty wydobywano metodą adsorpcji na węglu aktywnym.

Разработан метод получения винилацетилена из ацетилена с применением катализатора: хлористая медь — хлористый аммоний — медь — соляная кислота — вода. Продукты выделялись методом адсорбции активным углем.

The method of obtaining vinyl acetylene from acetylene with cuprous chloride-ammonium chloride-copper-hydrochloric acid-water as catalyst has been given. The products have been isolated by adsorption on activated coal.

Winyloacetylen (buten-1-yn-3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym, ostrym, ale słodkawym zapachu przypominającym zapach syntetycznego butadienu. Gęstość jego można wyrazić wzorem $d_t = 0,7093 - 0,00114 \cdot t$ dla temperatur zawartych w granicach od -30° do -80°C . W temperaturze $t = +1,5^\circ\text{C}$, $d_4 = 0,705$. Tablica 1 podaje prężności par czystego monowinyloacetyleny (MWA) w różnych temperaturach.

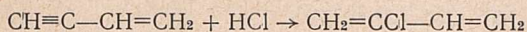
Tabela 1

Temperatura °C	Prężność par mm Hg	Temperatura °C	Prężność par mm Hg	Temperatura °C	Prężność par mm Hg
-47	48,8	-10	401,0	+17,6	1166
-35	107,0	-5	499,0	+22,4	1380
-28	160,0	0	621,0	+40	2400
-21	237,0	+5	751,0	+60	4100
-15	320,0	+12	952,0		

MWA jest słabo rozpuszczalny w wodzie, ale miesza się w każdym stosunku z metanolem, etanolem, kwasem octowym, benzenem, toluenem, ksylenem, solwentem naftą. Wodór acetylenowy MWA daje reakcje charakterystyczne ze srebrem i rtęcią tworząc odpowiednie m-winyloacetylenki⁴⁾. W obecności wilgoci i w temperaturach poniżej -10°C MWA tworzy krystaliczny hydrat o nieznanym jeszcze budowie, prawdopodobnie $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W temperaturze pokojowej MWA reaguje z jodotęcianem potasu lub octanem rtęci dając sól rtęciową, krystaliczne ciało stałe o punkcie topnienia $= 145^\circ\text{C}$. Wodór acetylenowy MWA może być zastąpiony przez chlor, brom i jod. Związki z chlorowcem są to nietrwałe ciecze, które podczas przechowywania polimeryzują na czarne ciała stałe. Ogrzane, lub poddane działaniu mechanicznemu eksplodują.

MWA ma trzy główne zastosowania:

1. Przez przyłączenie chlorowodoru otrzymuje się chloropren, monomer kauczuku syntetycznego zwany sowprenem lub neoprenem.

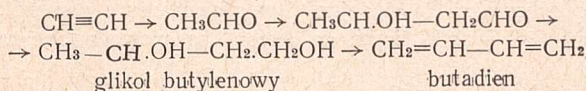


2. Przez uwodornienie można otrzymać butadien. Jest to tzw. „krótka droga” otrzymywania butadienu w przeciwieństwie do „długiej drogi” prowadzącej przez aldehyd octowy i jego aldolizację.

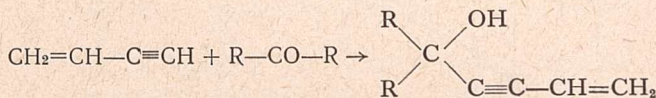
a) „Krótka droga”:



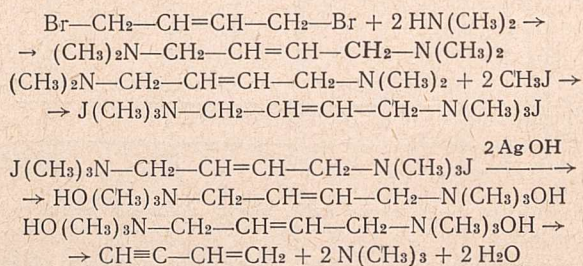
b) „Długa droga”:



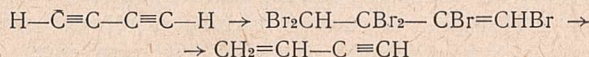
3. Przez kondensację z ketonami otrzymuje się alkohole acetylenowe, których polimery mają dobre własności klejące:



Znane są trzy metody otrzymywania winyloacetyleny¹⁰⁾. Najstarsza z nich Willstättera-Wirtha została opracowana w r. 1913. Produkt wyjściowy stanowi tu 1,4-dwubromobuten-2, który najpierw poddaje się metylowaniu, potem produkt metylowania przeprowadza się w zasadę działaniem tlenku srebra, przez rozkład zasady powstaje winyloacetylen.



W r. 1930 Strauss użył do syntezy dwuacetyleny:



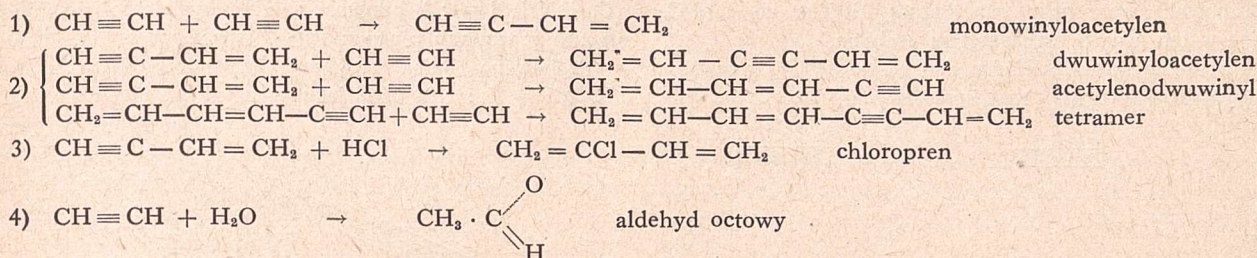
Według najprostszej metody Nieuwlanda-Carothersa otrzymuje się winyloacetylen przez polimeryzację acetyleny.^{10 11)}

katalizator



Obok MWA powstają tu również dwuwinyloacetylen (DWA) i wyższe polimery²⁾. Przy użyciu katalizatorów z kwasem solnym tworzą się niewielkie ilości chloroprenu. Jeżeli stosuje się katalizator w roztworze wodnym, powstaje też aldehyd octowy (tabela 2).

Tablica 2

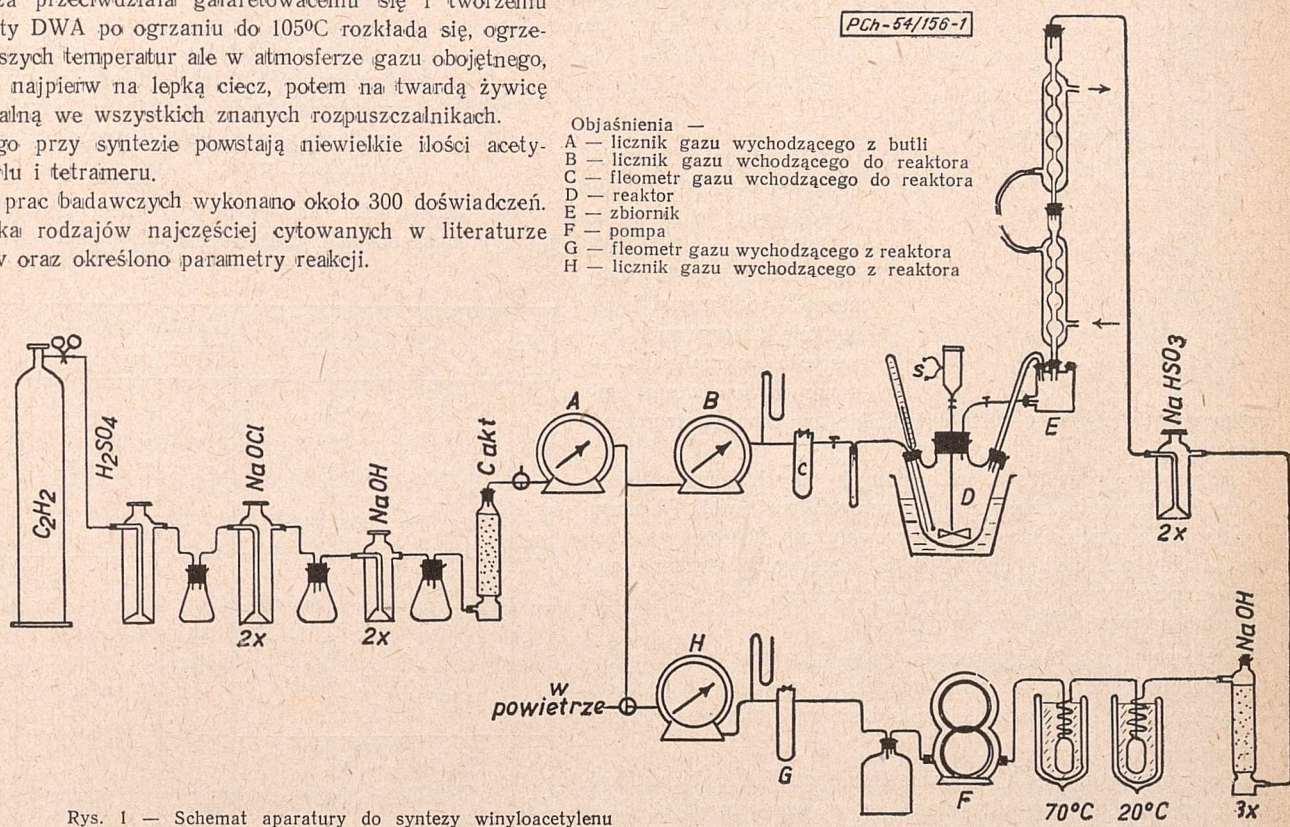


Dwuwinyloacetylen jest to bezbarwna ruchliwa ciecz, która gwałtownie chłonie tlen z powietrza tworząc wybuchowe nadciśnienie. Po kilku godzinach stania pod nieszczelnym przykryciem DWA żółknie, a przy dalszym staniu przeobraża się w galaretowatą masę, która od działania mechanicznego pęcznieje i wybuchu wydzielając chmurę sadzy i gęstego żółtego dymu. Podczas stania na powietrzu DWA pokrywa się cienką, ciemno-żółtą łuską, która również wykazuje własności wybuchowe. Dodatek antyutleniacza przeciwdziała galaretowaceniu się i tworzeniu błonek. Czysty DWA po ogrzaniu do 105°C rozkłada się, ogrzewany do niższych temperatur ale w atmosferze gazu obojętnego, polimeryzuje najpierw na lepłą ciecz, potem na twardą żywicę nierozpuszczalną we wszystkich znanych rozpuszczalnikach.

Prócz tego przy syntezie powstają niewielkie ilości acetylenodwuwinylny i tetramery.

W czasie prac badawczych wykonano około 300 doświadczeń. Zbadano kilka rodzajów najczęściej cytowanych w literaturze katalizatorów oraz określono parametry reakcji.

uniknięto spływania polimerów z powrotem do kolby, gdzie ogrzewane polimeryzowałyby dalej tworząc smoły zatykające wyłot reaktora. Gazy z chłodziń, składające się z acetyleny, mono- i dwuwinyloacetyleny, aldehydu octowego i resztek wody, przepuszczano celem usunięcia aldehydu przez roztwór kwaśnego siarczynu sodu, suszono zaś na stałym wodorotlenku sodu. Z tak oczyszczonych i osuszonych gazów wyodrębniono winylo-



Rys. 1 — Schemat aparatury do syntezy winyloacetyleny

Ponieważ do reakcji używano acetyleny przeznaczony do spawania, pierwsza część aparatury miała za zadanie oczyszczenie acetyleny od związków arsenu, fosforu i siarki. Osiągano to przepuszczając gaz kolejno przez 10% roztwór kwasu siarkowego, podchloryn sodu o zawartości 8 g czynnego chloru na 1 litr roztworu oraz 10% ług sodowy. Tak oczyszczony acetylen zawierał poniżej 260 mg H_2S i PH_3 na 1 m³ gazu i nie czernił bibuły nasyconej 2% roztworem AgNO_3 .

Ilość acetyleny świeżego dopuszczonego z butli wskazywał licznik A, całkowitą ilość gazu idącą do reakcji — licznik B, fleometr C zaś wskazywał natężenie przepływu. Reaktor stanowiła 2,5 l kolba do sulfonowania D zaopatrzona w rurkę doprowadzającą acetylen, sięgającą do dna kolby, termometr do 100°C oraz miedziane mieszadło. Acetylen z fleometru C dostawał się na dno reaktora i przedzierając się przez warstwę katalizatora polimeryzował. Produkty lotne w temperaturze reakcji przechodziły przez zbiornik E do chłodziń wodnych. Wykraplająca się woda i wyższe polimery spływały do zbiornika, skąd wodę zwracano do reaktora, polimery zaś pozostawały. W ten sposób

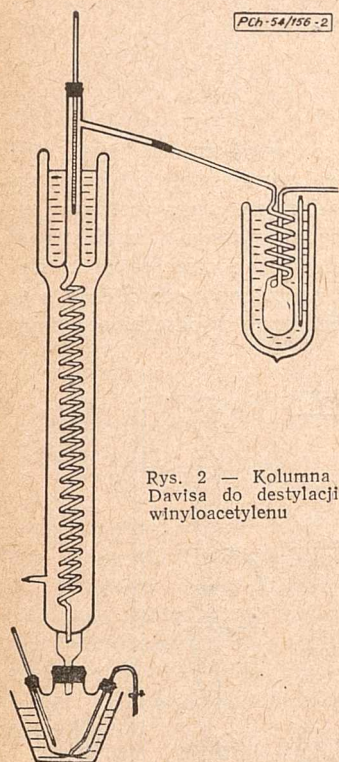
acetyleny przez wymrażanie lub adsorpcję na węglu aktywnym. Nieprzereagowany acetylen pompą F tłoczyła z powrotem do reakcji. Jego ilość i natężenie przepływu wskazywały licznik H i fleometr G.

Wymrażanie prowadzono w dwóch spiralnych skraplaczach chłodzonych — pierwszy do temperatury -20° , drugi do -70°C . Jako środka chłodzącego używano stałego dwutlenku węgla w denaturacie. Tak niska temperatura wykraplała, mimo wysokich stosunkowo punktów wrzenia produktów, podyktowana była okolicznością, iż w gazach, z których należało je usunąć, polimery stanowiły co najwyżej 20% objętości. Zawartość skraplaczy łączono i destylowano na kolumnie Davisa (rys. 2). Jest to 4-metrowa rurka skręcona w 40 zwojów umieszczona w srebrzonym płaszczu próżniowym. U góry kolumna zakończona jest kielichem wypełnionym cieczą chłodzącą, w środkowej połączonej ze spiralą rurką, którą idą pary, umieszczony jest termometr o skali od -100° do $+30^\circ\text{C}$.

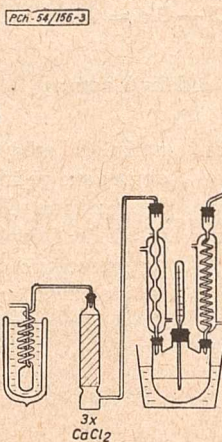
Przed rozpoczęciem destylacji ochładzano zarówno kub jak i kielich do temperatury -60°C , wlewano mieszaninę winylo-

acetylenów do kuba i podnoszono jego temperaturę do $+20^{\circ}\text{C}$, następnie powoli podnoszono temperaturę kielicha do -10°C , odpędzając w ten sposób rozpuszczony acetylen.

Ustalając temperaturę kielicha na $+5 \div +7^{\circ}\text{C}$ ogrzewano dalej kub, oddestylowując monowinyloacetylen zbierany w spi-



Rys. 2 — Kolumna Davisa do destylacji winyloacetylenu



Rys. 3 — Schemat aparatury do desorpcji

pulkowano, niedogon pozostały w kolbie uważano za dwuwinyloacetylen.

Adsorpcję prowadzono w szklanych rurach zawierających około 300 g węgla aktywnego w warstwie metrowej. W miarę pochłaniania węglowodorów rozgrzewały się kolejne warstwy węgla. Gdy pas ciepła dochodził do samej góry skrubera, adsorpcję przerywano. Stwierdzono, iż krajowy węgiel aktywny może adsorbować 15% swej wagi.

Desorpcję (rys. 3) prowadzono za pomocą pary wodnej. Rurę umocowywano tak, iż para wchodziła na „górze” adsorbera. Dwuwinyloacetylen i woda skraplały się w chłodnicy spiralnej i gromadziły w kolbie.

Ponieważ część MWA rozpuszczała się w DWA i, aby uniknąć strat, zawartość kolby utrzymywano w temperaturze 35°C . Cały MWA przepuszczano przez chłodnicę i 3 wieżeczki z CaCl_2 i tak osuszony wymrażano w skraplaczu spiralnym chłodzonym do -20°C . Warstwę organiczną z kolby oddzielano od wody i uważano za surowy DWA. Dla wysuszenia węgla umieszczano adsorber w piecu i przepuszczano gorące powietrze.

Badanie katalizatorów (tabela 3 5,8,12,13)

Zbadano kilka katalizatorów o różnej zawartości procentowej składników i różnym stosunku molowym $\text{CuCl}_2:\text{NH}_4\text{Cl}$. Przedmiotem badań były głównie katalizatory złożone z Cu_2Cl_2 , NH_4Cl , HCl , Cu i wody.

Na katalizatorze zawierającym 30% Cu_2Cl_2 i stosunku molowym $\text{CuCl}:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1,33$ otrzymano średnio 49% wydajności przy 9,2 stopnia przemiany (katalizator nr 1).

Zwiększenie zawartości Cu_2Cl_2 do 36% ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$) podniosło wydajność do 76%, a stopień przemiany do 11% (katalizator nr 2). Po zwiększeniu zawartości NH_4Cl ($\text{CuCl}:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1,49$) przy zachowaniu takiej samej ilości Cu_2Cl_2 stopień przemiany wzrósł do ok. 13%, jednak wydajność spada do ok. 48% (katalizator nr 3).

Dalsze zwiększenie zawartości chlorku miedziowego do 41% ($\text{CuCl}:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$) przynosi spadek wydajności do 55% przy stopniu przemiany równym 12% (katalizator nr 4).

Próbowano dalej zwiększyć zawartość $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{Cu}_2\text{Cl}_2$: $\text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1,64$ przy jednoczesnym zastąpieniu kwasu solnego chlorkiem cynawym. Otrzymano wydajność ok. 50%, a stopień przemiany ok. 15% (katalizator nr 5).

Wynika z tego, że zwiększenie zawartości NH_4Cl w roztworze katalizatora powoduje wzrost ilości DWA w produktach reakcji. Należy więc przypuszczać, że obecność NH_4Cl jest konieczna tylko dla rozpuszczenia chlorku miedziowego w wodzie.

Zbadano jeszcze katalizator o składzie: Cu_2Cl_2 , pirydyna, miedź i kwas octowy jako rozpuszczalnik. Otrzymano niską wydajność (39%) i stopień przemiany równy 20% (katalizator nr 6).

Ponieważ niektóre patenty zalecały użycie katalizatora o składzie: miedź — kwas siarkowy, przygotowano taki katalizator, jednak badania na nim nie dały wyników, nie otrzymano w ogóle MWA (katalizator nr 7).

Najlepsze wyniki (najwyższa wydajność i dobry stopień przemiany) uzyskano na katalizatorze nr 2.

Tabela 3

Nr	Skład %	$\frac{\text{CuCl}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	Stopień przemiany	Wydajność
1	Cu_2Cl_2 — 30 NH_4Cl — 22 HCl — 1 Cu — 1 H_2O — 46	$\frac{1}{1,33}$	9,2	49
2	Cu_2Cl_2 — 36 NH_4Cl — 19 HCl — 2 Cu — 4 H_2O — 35	$\frac{1}{1}$	11,0	76
3	Cu_2Cl_2 — 36 NH_4Cl — 29 HCl — 2 H_2O — 33	$\frac{1}{1,49}$	13,0	48
4	Cu_2Cl_2 — 41 NH_4Cl — 21 HCl — 1 Cu — 10 H_2O — 26	$\frac{1}{1}$	12,0	55
5	Cu_2Cl_2 — 19 NH_4Cl — 17 SnCl_2 — 2 H_2O — 62	$\frac{1}{1,64}$	15,0	50
6	CH_3COOH — 178 g Cu_2Cl_2 — 388 g Pirydyna — 427 g Cu — do odbarwienia		20,0	39
7	H_2SO_4 — 37 Cu — 3		nie otrzymano w ogóle MWA	

Dodatek miedzi metalicznej jest konieczny do usunięcia soli miedziowych, które występują jako zanieczyszczenie stosowanego Cu_2Cl_2 . Wielkość tego dodatku zależy od stopnia utlenienia chlorku miedziawego.

Oczyszczanie acetylenu

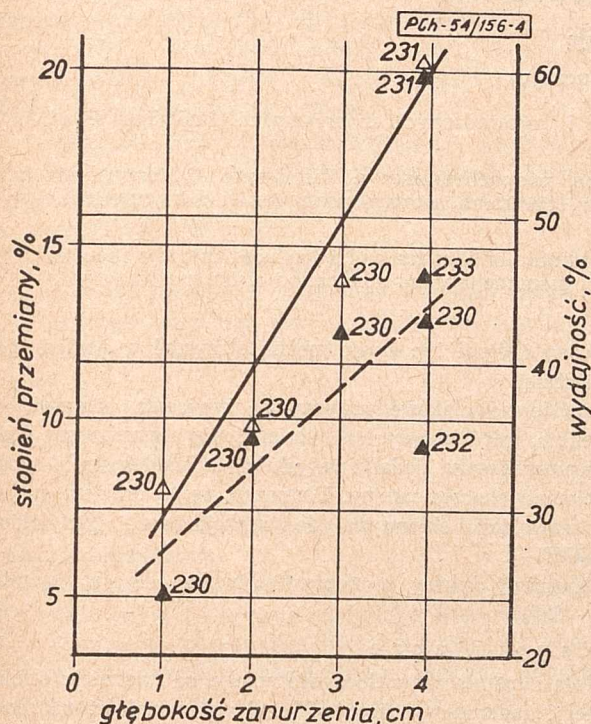
Stwierdzono, iż stopień czystości stosowanego acetyleny gra poważną rolę zarówno w przedłużeniu „życia” katalizatora, jak i w kierunku przebiegania procesu.

nie zawierającym 8 g czynnego chloru na litr. Jak stwierdzono, ilość H_2S i PH_3 w surowym acetylenie dochodzi do 800 mg/m^3 gazu; po oczyszczeniu podchlorynem ilość zanieczyszczeń spadła do $200 - 260 \text{ mg/m}^3$. Czystość gazu sprawdzano na bibule nasyczonej 2% roztworem AgNO_3 . Jeżeli ilość zanieczyszczeń dochodziła do 300 mg/m^3 , na bibule pojawiał się czarny osad.

Przy stosowaniu oczyszczania podchlorynem należy zwrócić baczność uwagę na jego stężenie. Użycie stężonego roztworu zawierającego 140 g czynnego chloru na litr wywołało silną eksplozję.

Wysokość warstwy katalizatora

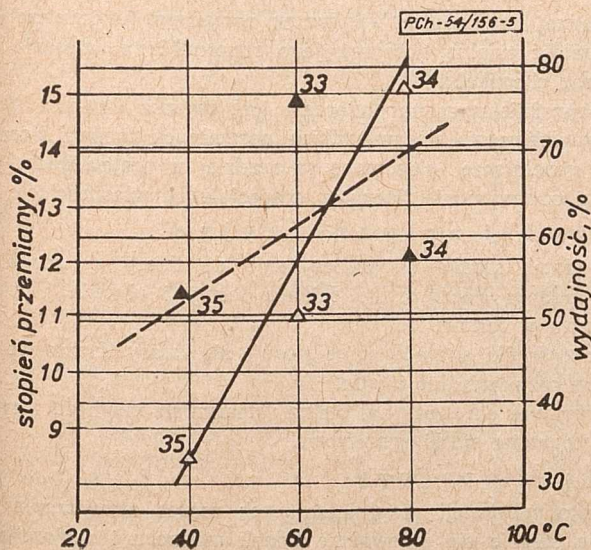
Ponieważ czas zetknięcia acetyleny z katalizatorem wpływa znacznie na wydajność reakcji, przeprowadzono szereg doświadczeń zmieniając głębokość zanurzenia rurki doprowadzającej acetylen. Badanie rozpoczynano od doświadczeń z rurką umieszczoną tuż nad dnem reaktora. Do każdego następnego doświadczenia podnoszono rurkę o 1 cm. Na końcu przeprowadzono doświadczenia z rurką znajdującą się nad powierzchnią katalizatora. Jak widać z rysunku 4 wraz ze wzrostem wysokości warstwy katalizatora rośnie nie tylko stopień przemiany ale co dziwniejsze i wydajność.



Rys. 4 — Zależność od głębokości zanurzenia bełkotki

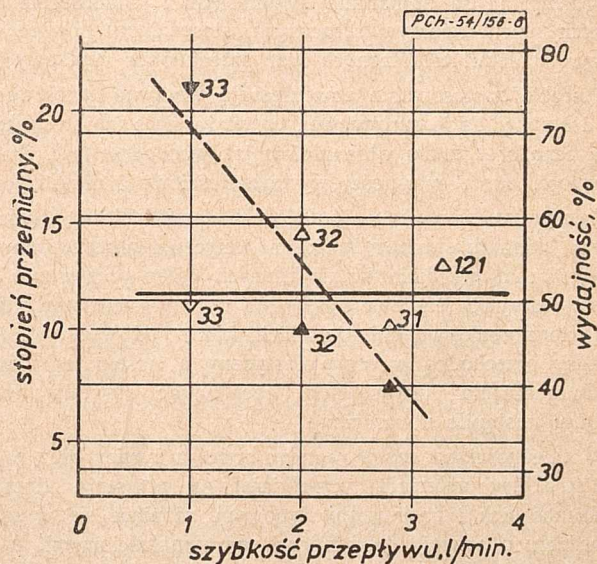
Przy użyciu acetyleny nieoczyszczonego katalizator wytrzymał około 24 godzin i w miarę zatrutowania wzrastała ilość dwuwinyloacetyleny.

Zastosowanie czyszczenia środkiem suchym (sitol) nie dało rezultatu. Gaz torował sobie „ścieżkę” przez całą warstwę substancji czyszczącej i w rezultacie tylko niewielka ilość masy stykała się z acetylenem.



Rys. 5 — Zależność do temperatury

Zastosowanie czyszczenia „na mokro” przyniosło rozwiązanie zagadnienia. Użyto roztworu mieszaniny chromowej oraz podchlorynu sodu. Najlepsze wyniki uzyskano przy podchlory-



Rys. 6 — Zależność od szybkości przepływu

Opierając się na tych wynikach, postanowiono zwiększyć czas zetknięcia się gazu z katalizatorem stosując do syntezy reaktor wysoki (40 cm) a wąski. W czasie reakcji powstawały brunatne ciała gumowate, które gromadziły się na powierzchni cieczy i utrudniały prowadzenie syntezy. Otrzymano wydajności bardzo niewielkie.

Temperatura i szybkość przepływu

Badano zależność wydajności reakcji i stopnia przemiany od temperatury. Katalizator ogrzewano do temp. 40, 60 lub 80°C i w każdej z tych temperatur przeprowadzano kilka doświadczeń. Wyniki badań na jednym katalizatorze przedstawia rysunek 5. Jak widać, ze wzrostem temperatury rośnie wydajność i stopień przemiany. Ponieważ jednak wzrost stopnia przemiany jest gwałtowniejszy, ustalono prowadzenie reakcji w temperaturze 60°C .

Przeprowadzono badania zależności wydajności reakcji i stopnia przemiany od szybkości przepływu acetyleny przez katalizator. Acetylen przepuszczano z szybkością od 0,8 do 3,1 l na minutę. Ze względu na trudności aparaturowe nie zbadano większych przepływów. Wyniki badań są przedstawione na rysunku 6. Ze wzrostem szybkości przepływu acetyleny wydajność spada, a stopień przemiany utrzymuje się na równym poziomie.

Literatura

1. W. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 4665 (1933)
2. Ł. Ciurych, Kauczuk, Rezina, 3, 3 (1937)
3. H. Davis, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., (1929), 61
4. I. Faworski, Z. R. F. Ch. O., 37, 643 (1905)
5. Pat. niem. 674 289 (1939) Metall. A. G.
6. A. Klebanski, Kauczuk, Rezina, 4, 16 (1937)

7. A. Klebanski, J. Dolgopolski, Kauczuk, Rezina, 1, 31 (1937)
8. A. Klebanski, Ł. Ciurych, Izw. AN SSSR, (1935), 189
9. A. Klebanski, J. Dobromilska, Synt. Kauczuk, 9, 12 (1936)
10. J. Nieuwland, Chemistry of Acetylene, New York 1945
11. Pat. amer. 1 926 055 (1933) J. Nieuwland
12. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939)
13. Pat. amer. 2 237 353 (1941) I. G. Farben

Tłoczywa fenolowe

B. Maliniak

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.562

Opisano nowe typy tłoczyw fenolowych opracowanych przez ITS i wprowadzonych do przemysłu. Omówiono skład, własności, metody otrzymywania oraz zastosowanie tłoczyw.

Описаны новые типы фенольных прессовочных порошков, разработанных в Институте Пластических Масс и примененных в промышленности. Рассмотрен состав, свойства, методы получения и применение прессовочных порошков.

New types of phenolic moulding powders worked out at the Institute of Plastics and introduced into the industry have been described. The composition, properties, the methods of manufacture and application of the moulding powders have been discussed.

Tłoczywa fenolowe zwane również masami lub proszkami do prasowania są najbardziej popularnym i jednocześnie najtańszym typem tworzyw sztucznych, stosowanym powszechnie do wyrobu detali technicznych oraz przedmiotów użytkowych.

Szerokie zastosowanie zawdzięczają tłoczywa fenolowe łatwo dostępnej bazie surowcowej, co wiąże się z ich stosunkowo niską ceną oraz takimi własnościami jak wodoodporność, chemo-odporność, dobre własności wytrzymałościowe i dielektryczne.

Tłoczywem nazywamy półprodukt przemysłowy, którego główny składnik stanowi żywica syntetyczna, przeznaczony do produkowania przedmiotów użytkowych przez prasowanie formowe. Tłoczywo fenolowe należy do tworzyw termoutwardzalnych (termoreaktywnych) tj. takich, które pod wpływem temperatury przechodzą w stan plastyczny a następnie ulegają nieodwracalnemu utwardzeniu zachowując kształt formy w której nastąpiło utwardzenie.

W zależności od zastosowanego rodzaju żywicy oraz rodzaju i struktury materiału wypełniającego powstają tłoczywa o własnościach i zachowaniu typowym, różniące się w stanie utwardzonym swymi własnościami wytrzymałościowymi. W ten sposób skład chemiczny stanowi podstawę podziału tłoczyw na typy o określonych własnościach termicznych, elektrycznych i mechanicznych.

Przeciętny skład tłoczywa przedstawia się następująco:

- a) żywica
- b) napelniaacz
- c) środek antyadhezyjny
- d) katalizator
- e) barwniki, pigmenty.

a) Ż y w i c e

Rola żywicy w tłoczywie polega na przepojeniu i wiązaniu cząstek napelniaacza. Chemo-odporność tłoczywa, jego własności elektroizolacyjne, wytrzymałość cieplna, a także w pewnym stopniu wytrzymałość mechaniczna jest ściśle uzależniona od własności żywicy. Do wyrobu tłoczyw stosuje się żywice otrzymane przez kondensację fenolu lub jego homologów (krezolu, ksylenu) ewentualnie ich mieszaniny z formaldehydem. W zależności od sposobu prowadzenia kondensacji otrzymuje się dwa typy żywicy:

Żywice utwardzalne bezpośrednio — rezole i żywice utwardzalne pośrednio — nowolaki.

Żywice rezolowe otrzymuje się przez kondensację alkaliczną wobec nadmiaru formaldehydu. Żywice nowolakowe kondensuje się w środowisku kwaśnym przy nadmiarze fenolu.

Jeden i drugi typ żywicy można otrzymać w postaci ciekłej jak i stałej.

Żywice nowolakowe nazywamy żywicami utwardzalnymi pośrednio, gdyż ulegają one utwardzeniu termicznemu dopiero po wprowadzeniu dodatkowej ilości formaldehydu w postaci sześciometylenoczteroaminy. Tłumaczy się to brakiem w łańcuchu nowolaku skłonnych do reakcji grup metyloowych (CH_2OH)²⁾.

Zawartość żywicy w tłoczywie waha się w granicach 40 — 60%.

b) N a p e ł n i a c z e

Rola napelniaacza w tłoczywie polega na tworzeniu struktury nośnej i nadaniu wyprase większej wytrzymałości udarowości. Cząstki napelniaacza absorbują również drobne ilości wody obecne w masie lub wydzielane przy utwardzaniu zmniejszając w ten sposób powstające naprężenia wewnętrzne.

Jako materiały wypełniające¹⁾ mogą być użyte rozmaite materiały nieorganiczne jak: azbest, mika, kreda, siarczan baru oraz organiczne jak: mączka drzewna, pył i włókno bawełniane, mielony papier, celuloza.

W zależności od postaci napelniaacza (pył, włókno, skrawki) otrzymuje się tłoczywo o różnych własnościach mechanicznych

Rodzaj napelniaacza wpływa w poważnym stopniu na wytrzymałość cieplną tłoczywa, jego odporność na działanie wody oraz chemikali.

Najważniejszym napelniaaczem jest mączka drzewna stosowana przeważnie do wszystkich normalnych typów tłoczyw. Inne napelniaacze stosowane są rzadziej w przypadkach gdy chodzi o otrzymanie tłoczywa o specjalnych własnościach.

c) Ś r o d k i a n t y a d h e z y j n e

Dodatek środka antyadhezyjnego do tłoczywa zapobiega przywieraniu tłoczywa do ścianek formy i ułatwia płynięcie tłoczywa w formie.

Jako środki antyadhezyjne stosuje się kwasy tłuszczowe lub trudno rozpuszczalne mydła.

Używane są: stearyna, oleina, stearynian magnezu i cynku oraz rozmaite woski syntetyczne.

d) K a t a l i z a t o r y

Jako substancji przyspieszających proces utwardzania tłoczywa stosuje się przeważnie tlenek magnezu i wodorotlenek wapnia.

e) B a r w n i k i i p i g m e n t y

Do barwienia tłoczyw fenolowych⁴⁾ używa się przeważnie bieli cynkowej, bieli tytanowej, czerwieni żelazowej, nigrozynu

spiryтусowej oraz niektórych barwników tłuszczowych i zasadowych. Ponieważ naturalny kolor tłoczywa po utwardzeniu jest żółtawobrazowy, otrzymanie jasnych i jaskrawych kolorów jest niemożliwe. Najbardziej używanym kolorem jest brązowy (ciemny) oraz czarny.

Metody produkcji tłoczyw fenolowych

Tłoczywo fenolowe można produkować metodą suchą i metodą moką³⁾.

Sposób suchy polega na walcowaniu dokładnie zmielonych i wymieszanych składników. Walcowanie odbywa się na gorąco na walcach o różnej ilości obrotów walców (frykcja). Z walców zdejmuję się tłoczywo w postaci cienkich arkuszy (skóry), które następnie kruszy się i miele.

W sposobie mokrym napelniaz nasyca się cieplą żywicą z dodatkiem innych składników w specjalnych mieszalnikach. Wilgotną masę suszy się w umiarkowanej temperaturze w suszarkach i następnie miele.

Metodę moką stosuje się przede wszystkim do tłoczyw, w których skład wchodzi napelniaz włóknisty lub skrawkowy, gdyż stawiają one duży opór w trakcie walcowania ulegając jednocześnie silnemu rozdrobnieniu pod działaniem frykcji walców.

Niekiedy jednak stosuje się metodę moką i do napelniazy drobnych, a to ze względu na wyższy stopień zaimpregnowania cząstek napelniaza a co za tym idzie i lepsze własności wyprasek.

Do 1952 r. w kraju produkowano prawie wyłącznie tłoczywa fenolowe nowolakowe.

Rozwijający się szybko przemysł polski odczuwał jednak silnie brak pełnego asortymentu tłoczyw fenolowych, w związku z czym przed przemysłem tworzyw sztucznych stało zagadnienie uruchomienia całego szeregu nowych produkcji.

Wprowadzeniem do przemysłu nowych typów tłoczyw sztucznych zajął się Instytut Tworzyw Sztucznych, którego zadaniem było opanowanie metody produkcji i pomoc w uruchomieniu produkcji w zakładzie. Nie było to zadanie łatwe ze względu na krótki termin, szczupłą kadrę fachowców oraz konieczność kompletowania urządzeń i poszukiwania odpowiednich surowców. Jednak pomimo tych trudności zadanie zostało wykonane i przemysł otrzymał niezbędne dla dalszego rozwoju tłoczywa.

Jako najbardziej interesujące ze względu na swoje własności można wymienić następujące rodzaje tłoczyw:

1. Tłoczywo z napelniazem azbestowym

Włókno azbestowe znalazło zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych dzięki swoim trzem zasadniczym własnościom:

dużej wytrzymałości mechanicznej, wysokiej wytrzymałości cieplnej i odporności na czynniki chemiczne. W związku z tymi własnościami stosuje się tworzywa z napelniazem azbestowym do wyrobu części pracujących w podwyższonej temperaturze oraz do wyrobu części maszyn elektrycznych, które powinny posiadać dużą wytrzymałość mechaniczną przy zachowaniu własności dielektrycznych.

Technologia wyrobu tłoczywa z napelniazem azbestowym okazała się bardzo skomplikowana.

Szczególą trudność sprawiało dobranie odpowiedniego rodzaju azbestu oraz impregnacja włókienek azbestowych, których zwilżalność jest znacznie gorsza, od zwilżalności włókien bawełnianych. Poszczególne rodzaje i gatunki azbestu różnią się znacznie zarówno długością włókien jak również ich wytrzymałością mechaniczną. Jasne jest, że zarówno jeden jak i drugi czynnik wpływa poważnie na własności mechaniczne gotowego tłoczywa.

Wystarczy chyba podać, że dla wytypowania odpowiedniego rodzaju napelniaza zbadano 15 rodzajów włókien azbestowych.

Wymienione trudności udało się jednak pokonać i tłoczywo posiada własności wymienione w załączonej tabeli.

2. Tłoczywo z włóknem bawełnianym jako napelniazem

Tłoczywo z napelniazem bawełnianym stosuje się w tym przypadku, gdy normalne tłoczywo z mączką drzewną nie spełnia swego zadania ze względu na niską wytrzymałość mechaniczną.

Zagadnienie polegało na przygotowaniu odpowiedniej żywicy do nasycania włókien bawełnianych, wyborze i przygotowaniu odpowiedniego rodzaju napelniaza oraz uzyskaniu możliwie najwyższego stopnia impregnacji napelniaza.

Od tych czynników w pierwszym stopniu zależą podstawowe własności tłoczywa, jak wytrzymałość mechaniczna, wygląd (stan powierzchni) wypraski oraz obrabialność.

Własności tłoczywa podane są w załączonej poniżej tabeli.

3. Tłoczywo na żywicy fenolo-anilino-formaldehadowej

Tłoczywo to jest bardzo ciekawe ze względu na rodzaj zastosowanej żywicy. Tego rodzaju żywice nie są opisane w literaturze i nie wyjaśniony jest wpływ dodatku aniliny do fenolu. Ponieważ czyste żywice amininowo-formaldehadowe posiadają bardzo dobre własności dielektryczne, dodatek aniliny zwiększa własności elektroizolacyjne żywicy fenolowej.

Napelniazem w tego rodzaju tłoczywie jest mączka drzewna, wobec czego własności mechaniczne nie są wysokie. Tłoczywo to używane jest w przypadkach, gdy wymagane jest, aby

Porównawcza tabela własności tłoczyw fenolowych*)

L. p.		Jedn. miary	Tłoczywo nowolakowe	Tłoczywo z napelniazem azbestow.	Tłoczywo z napeln. bawełnian.	Tłoczywo na żywicy fenolo-anilino-formald.	Tłoczywo bezamoniakalne z dobrymi własnościami dielektr.
1	Ciężar właściwy		max. 1,4	ok. 1,8	1,35 = 1,45	max. 1,4	max. 1,4
2	Udarność	kGcm/cm ²	4 — 6	18 — 25	9 — 13	4,5 — 6	ok. 5
3	Wytrzymałość na zginanie	kG/cm ²	550 — 650	ok. 700	ok. 550	ok. 600	ok. 600
4	Wytrzymałość na ściskanie	kG/cm ²	ok. 1600	ok. 1000	ok. 1200	ok. 1500	ok. 1500
5	Wytrzymałość cieplna wg Martensa	°C	110 — 140	ok. 250	110 — 140	110 — 140	100 — 140
6	Nasiąkliwość wodą	%	ok. 0,3	ok. 0,8	ok. 0,4	ok. 0,2	ok. 0,2
7	Skurcz	%	0,6 — 0,1	ok. 0,4	ok. 0,8	0,6 — 1,0	0,6 — 1,0
8	Wytrzymałość na przebicie	KV/mm	ok. 10	ok. 0,5	—	ok. 15	ok. 15
9	Oporność skrośna	om · cm	10 ⁹	10 ⁷	—	10¹²	10¹²
10	Oporność powierzchniowa	om	10 ⁹	10 ⁷	—	10¹²	10¹²
11	Stratność dielektryczna		—	ok. 1,0	—	ok. 0,06	ok. 0,04

*) Bardziej charakterystyczne własności otrzymanych tłoczyw są w tabeli oznaczone czarnym drukiem.

gotowe wypraski nie wydzielają amoniaku w czasie eksploatacji.

Znajduje one zastosowanie tam, gdzie delikatne polerowane części miedziane lub mosiężne itp. mogłyby ulegać śniedzeniu lub oksydacji pod wpływem wydzielanych gazów alkalicznych.

Zagadnieniem węzłowym przy opracowaniu tego tłoczywa była sprawa otrzymania odpowiedniej żywicy.

Własności tłoczywa przytoczone są w tabeli.

4. Tłoczywo bezamoniakalne o dobrych własnościach dielektrycznych.

Dwie cechy charakterystyczne tego tłoczywa zawarte są w jego nazwie.

Do tłoczywa tego zastosowano żywicę kondensowaną początkowo w środowisku kwaśnym a następnie alkalicznym

otrzymując w ten sposób żywicę rezolową bezamoniakalną. Ma to duże znaczenie dla tłoczyw stosowanych do wyrobu opakowań w przemyśle spożywczym i kosmetycznym.

Własności elektroizolacyjne tego tłoczywa są wysokie a własności mechaniczne utrzymują się na poziomie tłoczyw nowolakowych.

Własności tłoczywa ilustruje załączona tabela.

Otrzymano 4.V.54

Literatura

1. Carswell F. S., Phenoplasts, New York-London 1947
2. Hultsch K., Chemie der Prenolharze, Berlin 1950
3. Pietrow G. S., Rutowski B. N., Losiew I. P., Technologie sintetyczeskich smol i plasticzeskich mas, Moskwa 1946
4. Pochwalski J., Fenoplasty, Warszawa 1954 (w druku)

Dwucyjanodwuamid jako surowiec dla tłoczyw I tłoczywa dwucyjanodwuamidowe

M. Koziński

Instytut Tworzyw Sztucznych

547.495.9.09:679.564.3

W trzech kolejnych artykułach omówione zostaną możliwości zastosowania dwucyjanodwuamidu do wyrobu tłoczyw termoutwardzalnych i podane zostaną wyniki pracy nad tym zagadnieniem. W pierwszej części podano przegląd literatury dotyczącej dwucyjanodwuamidu i warunków jego kondensacji z formaldehydem. Podano wyniki pracy nad otrzymywaniem tłoczywa na bazie dwucyjanodwuamidu z wypełniaczami (celuloza papiernicza, mączka drzewna). Stwierdzono, że dwucyjanodwuamid bez dodatku melaminy czy fenolu nie daje pełnowartościowego tłoczywa

В трех очередных статьях будут рассмотрены возможности применения дициандиамида к продукции термореактивных прессовочных порошков и изложены результаты работ по этому вопросу. В первой части работы подан обзор литературы относительно дициандиамида и условий его конденсации с формальдегидом. Изложены также результаты работы по получению прессовочных порошков на базе дициандиамида с наполнителями (бумажная целлюлоза, древесный порошок). Установлено, что из дициандиамида без добавки меламин или фенола не получают полноценные прессовочные порошки.

Three successive papers will deal with the possibilities of applying dicyandiamide in manufacturing thermosetting resins and give the results of work on these problems. The first part gives a survey of the literature concerning dicyandiamide and the conditions of its condensation with formaldehyde. The results of work with obtaining moulding powder on the basis of dicyandiamide, with such fillers as paper cellulose and wood flour, have been given. It has been stated that dicyandiamide without melamine or phenol does not give valuable moulding powders.

Wstęp

Myślą przewodnią przy podjęciu pracy nad tłoczzywami dwucyjanodwuamidowymi było uzależnienie naszego kraju od importu tłoczyw termoutwardzalnych i stworzenie zbytu dla produkowanego od niedawna w Polsce dwucyjanodwuamidu.

W chwili obecnej sytuacja na odcinku surowców do produkcji tworzyw termoutwardzalnych jest bardzo trudna. Produkcja mas z fenolu i mocznika jest ograniczona ze względu na zapotrzebowania fenolu w innych gałęziach przemysłu chemicznego i ze względu na brak produkcji mocznika w kraju. Na rynkach krajowych odczuwa się brak tłoczyw typu bakelitu, a przetwórstwo tłoczyw mocznikowych następcza wiele trudności spowodowanych wąskimi granicami temperatur prasowania i korodowaniem form (kwaśny odczyn tłoczywa). Prasownie nie posiadające urządzeń do dokładnego regulowania temperatur oraz form kwasoodpornych z trudem radzą sobie z tłoczzywem mocznikowym. Konieczne są proszki do prasowania tego samego typu co mocznikowe, ale prasujące się w szerszych granicach temperatur, w wyższych temperaturach (150 — 160°C) i posiadające odczyn alkaliczny, dzięki czemu zbyteczne są formy kwasoodporne. Powyższym wymaganiom odpowiada tłoczywo melaminowe, ale produkcja melaminy z dwucyjanodwuamidu prowadzona w autoklawach pod ciśnieniem związana jest z dużymi kosztami inwestycyjnymi. Przepustowość autoklawów jest dość mała, ogranicza ją bowiem czas reakcji.

Produkcja dwucyjanodwuamidu (DCDA) i melaminy prowadzona jest w Polsce w skali półtechnicznej. Ze względu na to, że produkcja dwucyjanodwuamidu jest prosta, a baza surowcowa (azotniak) olbrzymia, przejście na dużą produkcję

techniczną jest uzależnione tylko od zbytu dwucyjanodwuamidu, natomiast zwiększenie skali produkcyjnej melaminy jest trudne. Dwucyjanodwuamid otrzymywany przez zwykłą hydroлизę azotniaku nie był dotychczas w Polsce stosowany jako surowiec dla tworzyw sztucznych. Nie jest on również popularnym surowcem za granicą. Świadczy o tym brak publikacji na ten temat w bieżącej literaturze naukowo-technicznej. Wiadomo jest, że w Niemczech produkowane są tłoczywa na bazie dwucyjanodwuamidu i eksportowane pod nazwą „Didi Pressmasse“.

W Instytucie Tworzyw Sztucznych podjęto prace nad zastosowaniem DCDA bezpośrednio do produkcji tłoczyw. Zagadnienie to postanowiono rozpracować w dwóch wariantach:

- 1) dać tłoczywo z nowego surowca — DCDA,
- 2) przez dodatek DCDA do surowców obecnie stosowanych w produkcji tłoczyw — zwiększyć możliwości produkcyjne tworzyw termoutwardzalnych.

Na podstawie zebranej literatury przewidziano cztery kierunki, w których należałoby przeprowadzić badania:

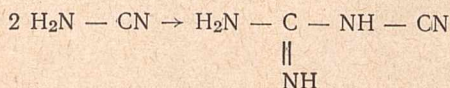
- 1) Tłoczywa z samego DCDA, jako produkt zastępczy tłoczyw mocznikowych — w przypadku napelnacza celulozowego, lub bakelitu oraz w przypadku użycia mączki drzewnej jako napelnacza.
- 2) Tłoczywo mieszane melaminowo-dwucyjanodwuamidowe mające zastępować tłoczywo melaminowe.
- 3) Tłoczywo ze stopionego DCDA w zastępstwie bakelitu.
- 4) Tłoczywo z DCDA i aniliny szczególnie ważne dla przemysłu elektrotechnicznego ze względu na przewidywane cenne własności elektryczne.

Dotychczas przeprowadzono badania nad zagadnieniami wymienionymi w p. 1, 2 i 3.

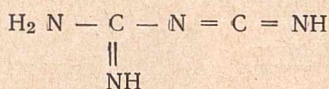
Budowa, własności i otrzymywanie dwucyanodwuamidu

Przechodząc do szczegółowego omówienia tłoczyw na bazie dwucyanowodwuamidu należy nieco miejsca poświęcić samemu dwucyanodwuamidowi: jego budowie, otrzymywaniu i niektórym własnościom.

Dwucyanodwuamid, (cyanoguanidyna) o wzorze sumarycznym $C_2 N_4 H_4$ — jest dimerem cyjanamidu:

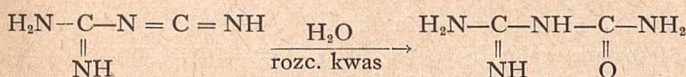


W roku 1944 radziecki uczoney M. T. Dangjan¹⁾ ogłosił pracę, w której udowadnia brak grupy cyjanowej między innymi słabą toksycznością dwucyanodwuamidu i proponuje inny wzór budowy, którego symetria jego zdaniem sugeruje większą stabilność niż budowa cyjanoguanidynowa:



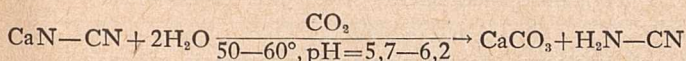
Wzór Dangjana popiera E. W. Hughes²⁾ w swojej pracy o budowie krystalicznej DCDA.

Dwucyanodwuamid jest bezbarwną, krystaliczną substancją, bez smaku i zapachu. Krystalizuje w układzie rombowym. Dość łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, acetonie, trudno w innych rozpuszczalnikach organicznych³⁾. Przez ogrzewanie dwucyanodwuamidu z rozcieńczonymi kwasami tworzy się dwucyanodwuamidyna:

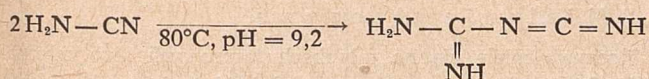


Dwucyanodwuamidyna jest substancją higroskopijną, a jej obecność w żywicy obniża wodoodporność tworzywa.

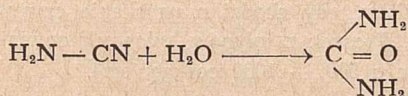
We wszystkich metodach prowadzących do otrzymywania DCDA wychodzi się z cyjanamidu wapnia. Wiele metod podaje jako produkt wyjściowy sam cyjanamid, ale i w tych wypadkach cyjanamid otrzymuje się z cyjanamidu wapnia przez hydrolizę. Hydroliza cyjanamidu wapnia do cyjanamidu zachodzi w środowisku kwaśnym:



Natomiast dimeryzacja cyjanamidu na dwucyanodwuamid przebiega w środowisku alkalicznym:



W środowisku kwaśnym hydroliza przebiegałaby dalej i tworzyłby się mocznik:



W pracach nad otrzymywaniem DCDA badano wpływ stężeń jonów wodorowych na reakcję cyjanamidu w roztworach wodnych, w granicach pH = 6,0 — 13,0 przy 50°C.

Badania te doprowadziły do następujących wniosków:

1) Dimeryzacja do DCDA ma miejsce tylko w roztworach o pH < 10.

2) Szybkość tworzenia się DCDA jest zależna od pH i osiąga maksimum przy pH = 9,6. Poniżej i powyżej tej wartości gwałtownie maleje.

3) Około pH = 12 cyjanamid całkowicie przechodzi w mocznik.

Dwucyanodwuamid służy do wyrobu pewnych środków farmaceutycznych, do wyrobu barwników, utwardzaczy i związków guanidyny, które mają zastosowanie przy produkcji materiałów wybuchowych. Wszystkie wyżej wymienione zastosowania zużywają małe ilości DCDA. Znaczny zbyt DCDA mogą zapewnić jedynie tworzywa sztuczne z melaminą włącznie.

Dwucyanodwuamid należy do związków aminowych, podobnie jak melamina czy mocznik, które tworzą wysokocząsteczkowe żywice przez reakcję kondensacji z formaldehydem. Żywice te noszą nazwę aminoplastów i różnią się od żywic fenolowych (fenoplastów) swą bezbarwnością, bezwonnością i trwałością na działanie światła. Łącznie z fenoplastami tworzą one grupę żywic termoutwardzalnych, które w pewnych okolicznościach, a szczególnie przy ogrzewaniu, ulegają przemianie chemicznej na produkty różniące się od materiału wyjściowego dużą mechaniczną wytrzymałością i twardością oraz nierozpuszczalnością w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

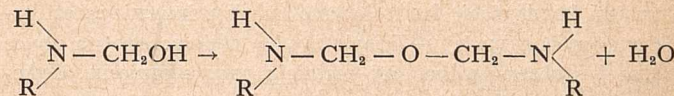
Tłoczywa aminowe z napełniaczem celulozowym stosuje się przede wszystkim wszędzie tam, gdzie zależy na wyrobie przedmiotów przeświecających o jasnych kolorach.

Wspólną cechą aminoplastów jest powstawanie w pierwszej fazie reakcji pochodnych metylołowych wg ogólnego wzoru:

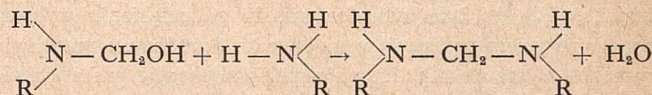


Powstałe metylołopochodne są związkami reaktywnymi, łatwo ulegającymi dalszym reakcjom kondensacji. Metylołopochodne reagują ze sobą z wydzielaniem wody lub formaldehydu, reakcje te prowadzą do wiązań międzycząsteczkowych, łączących poszczególne cząsteczki mocznika, melaminy czy dwucyanodwuamidu w duże kompleksy. Mostki takie mogą się tworzyć w dwojaki sposób.

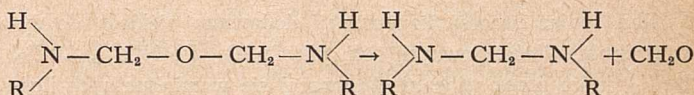
1) mostki eterowe:



2) mostki metylenowe:



lub



Historycznie pierwsze próby kondensacji DCDA z formaldehydem przeprowadził Wallasch w Niemczech w 1919 r.⁴⁾, w 1924 r. Einosuke Tomita⁵⁾ i dopiero w latach 1937 — 1949 ukazała się większa ilość patentów dotyczących kondensacji DCDA z CH_2O .⁶⁻¹²⁾

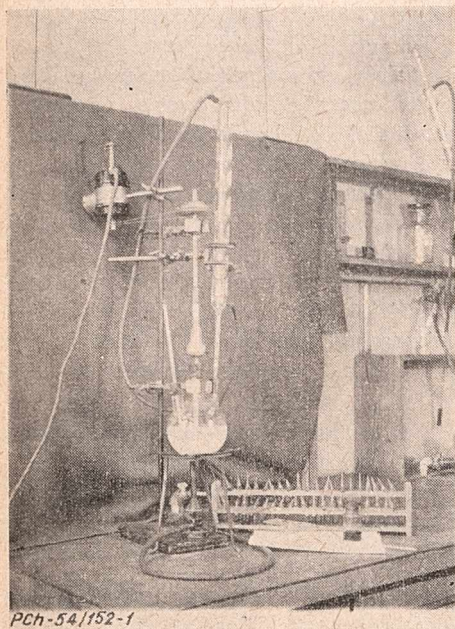
Literatura patentowa na temat żywic i tłoczyw dwucyanodwuamidowych jest na ogół skąpa i podaje parametry o wartościach rozbieżnych. Dlatego trzeba było prawie wszystkie parametry ustalać samodzielnie. Z literatury przyjęto tylko pH środowiska reakcji; prawie wszystkie opisy patentowe zgodnie podają pH kondensacji powyżej 8, motywując to koniecznością uniknięcia przekształcenia dwucyanodwuamidu w dwucyanodwuamidynę, które zachodzi w środowisku słabo kwaśnym.

Część doświadczalna

Proces technologiczny otrzymywanie tłoczywa dwucyanodwuamidowego można przedstawić w sposób następujący:

1) Kondensacja żywicy

Żywicę kondensuje się (fot. 1) przez ogrzewanie DCDA rozpuszczonego w formalinie, w odpowiednich warunkach pH i temperatury. pH nastawia się za pomocą ługu sodowego, węglanu sodu, węglanu guanidyny itp.



Fot. 1 — Laboratoryjna aparatura do kondensacji (obok widoczna skala barw do oznaczania pH przy pomocy wskaźnika uniwersalnego).

W przypadku żywic aminowych o szybkości reakcji decyduje stężenie jonów wodorowych. Przez dobranie odpowiedniego pH i temperatury ustala się czas kondensacji. Przy żywicach dwucyanodwuamidowych pH mamy narzucone z góry ($\text{pH} > 8,0$), wobec tego czas reakcji uzależniony jest tylko od temperatury. Przebieg kondensacji kontrolowano między innymi przez pobieranie próbek żywicy — krople żywicy umieszczano na płytce szklanej i obserwowano, czy mętnieje przy stygnięciu. Wykorzystano tutaj silną hydrofobowość żywicy dwucyanodwuamidowej. Już przy niezbyt wysokim stopniu polikondensacji żywica staje się na tyle hydrofobową, że po oziębieniu wytrąca się pod wpływem zawartej w niej wody. Sposób ten umożliwia uzyskanie powtarzalnego stopnia polikondensacji przez dalsze kondensowanie żywicy w ciągu określonego czasu od chwili wystąpienia zmętnienia.

Pod koniec procesu kondensacji dodawano niekiedy do żywicy drobne ilości pewnych soli, jak CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , BaCl_2 , które przez wiązanie tworzącej się w minimalnych ilościach dwucyanodwuamidyny miały zwiększać wodoodporność tworzywa.

2) Wymieszanie żywicy z napelniaczem i z barwnikami lub pigmentami

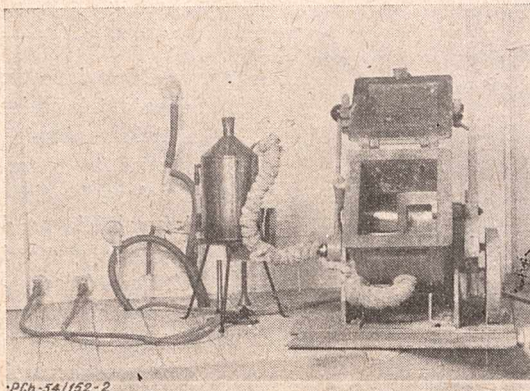
Jako napelniacze stosuje się najczęściej białoną celulozę papierniczą, mączkę drzewną i linters. Do celów specjalnych używa się tkanin bawełnianych lub napelniaczy mineralnych, jak azbest czy włókna szklane.

Tłoczywa dwucyanodwuamidowe opracowano tylko z celulozą i z mączką drzewną. Zmieniając ilość napelniacza możemy regulować płynność tłoczywa i wytrzymałość mechaniczną wyprasek.

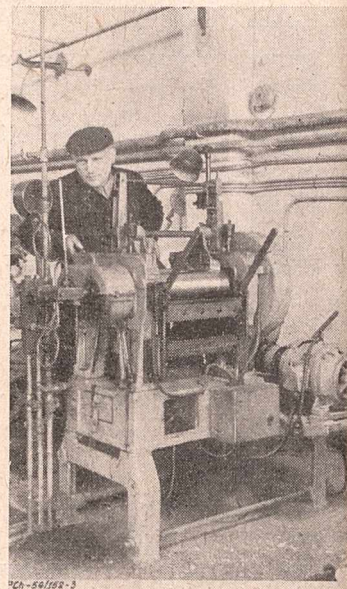
Mieszanie żywicy dwucyanodwuamidowej z napelniaczem i dodatkami przeprowadza się w mieszalniku typu Wernera — Pfeiderera (fot. 2), zaopatrzonym w płaszcz grzejny — parowy lub wodny. Impregnacja napelniacza odbywa się w temp. ok.

60°C dla uniknięcia wytrącania się hydrofobowej żywicy przy jej ochłodzeniu.

W czasie mieszania dodaje się pewną ilość stearyny (lub stearynianu cynku), która ułatwia płynięcie tłoczywa w formie i wyjmowanie wyprasek z formy.



Fot. 2 — Gniotownik typu Wernera-Pfeiderera z kociołkiem do wytwarzania pary wodnej.



Fot. 3 — Walce z ogrzewaniem parowym.

3) Homogenizacja i suszenie mieszanek

Operację tę przeprowadza się na ogrzewanych walcach (fot. 3) aż do otrzymania „skóry“ o odpowiedniej twardości. Stosowane walce frykcyjne muszą mieć temperaturę: I walec ok. 60°C, II walec ok. 110°C.

Proces walcowania tłoczyw dwucyanodwuamidowych jest ważną i trudną operacją. Trudność polega na konieczności utrzymania „skóry“ na walcach aż do uzyskania pożądanego stopnia polikondensacji, „skóra“ bowiem pod koniec walcowania traci plastyczność i przyczepność do walców, a zbyt wczesne zdjęcie powoduje powstawanie pęcherzy w wypraskach.

Od właściwego walcowania zależy w dużej mierze płynność i wytrzymałość mechaniczna tworzywa. Walcowanie ma na celu:

- a) ostateczną homogenizację i wysuszenie mieszanek,
- b) przeprowadzenie dalszej kondensacji, która została zahamowana w chwili wypuszczenia żywicy z reaktora.

4) Mielenie tłoczywa

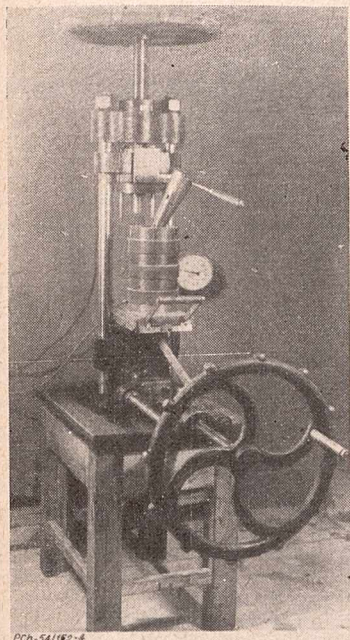
Tłoczywo miele się na młynkach tarczowych lub młotkowych. Gdy zachodzi potrzeba specjalnie dobrej homogenizacji, dalszy proces mielenia przeprowadza się w porcelanowych młynach kulowych. Ma to miejsce zwłaszcza przy użyciu jako napelniacza celulozy, gdy chodzi o uzyskanie czystych, pastelowych kolorów. Proszek z młynów kulowych powinien przechodzić przez sito o 500 — 1000 oczkach/cm².

Prace nad tłoczzywami dwucyanodwuamidowymi miały na celu otrzymanie produktu technicznego o odpowiednich właściwościach, dlatego badania ograniczały się do własności fizycznych tworzywa i tłoczywa, a nie obejmowały jego struktury czy składu chemicznego.

Na podstawie bardzo wielu doświadczeń i obserwacji wysnuto następujące wnioski:

- 1) Reakcja kondensacji DCDA z CH_2O jest reakcją odwracalną, w końcowym etapie reakcji ustala się stan równowagi termodynamicznej.

2) Optymalny stosunek cząsteczkowy DCDA : CH_2O = 1 : 2. W miarę zwiększania się ilości CH_2O zmniejsza się wodoodporność tworzywa. Przy stosunku 1 : 5 żywica kondensowana w temperaturze wrzenia pozostaje hydrofilowa nawet po 12 godzinach.



Fot. 4 — Przyrząd Krahla-Raschiga do badania płynności tłoczyw termoutwardzalnych (forma wyjęta z płaszcza grzejnego).

Przy stosowaniu mniejszej ilości CH_2O w stosunku do DCDA niż 2 : 1, przedłuża się zbytnio czas hartowania żywicy na gorąco w formie. Już przy stosunku 1 : 1 tłoczywo nie hartuje się w formie i pomimo długiego czasu prasowania wypraski pozostają miękkie.

3) Kondensacja przebiega najszybciej w temperaturze wrzenia, lecz z szybkością pozwalającą na dowolne regulowanie stopnia kondensacji.

Dla określenia wpływu temperatury na czas kondensacji przeprowadzono szereg prób w różnych temperaturach i ustalono moment zmętnienia żywicy na płytce szklanej (patrz tablica 1).

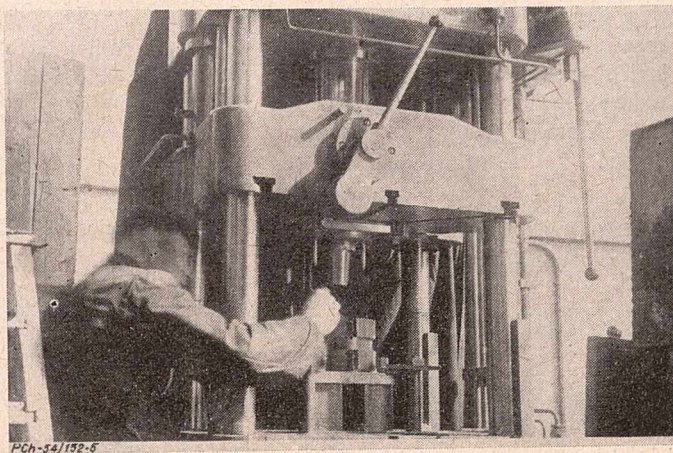
Tablica 1

L. p.	Symbol kondensacji	Temperatura kondensacji °C	Czas kondensacji do zmętnienia		Różnica w czasie między kondensacjami (min.)
			godz.	min.	
1	D — 44	60	4	5	15
2	D — 45	70	3	50	30
3	D — 46	80	3	20	30
4	D — 47	90	2	50	30
5	D — 48	95—98 (wrzenie)	1	15	95

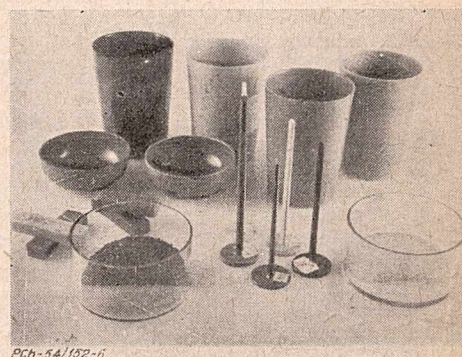
4) Optymalny czas kondensacji w temperaturze wrzenia określono przez zbadanie wpływu czasu kondensacji na jakość tłoczywa. Próby wykazały, że tłoczywo sporządzone z żywicy dwucyanodwuamidowej kondensowanej w ciągu 30 min po zmętnieniu, na szkle posiada dostateczną płynność i największą wytrzymałość mechaniczną. Skrócenie czasu kondensacji zmniejsza wytrzymałość tworzywa, a przedłużenie — obniża płynność.

5) Z wszystkich wyżej przytoczonych soli, zwiększających wodoodporność tworzywa, tylko dodatek ok. 2% ZnCl_2 i BaCl_2 dawał pewną poprawę odporności na działanie wody. Wyraźną poprawę można było zauważyć przy dodatku 2% lub 4% estru etylowego kwasu krzemowego $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Dodatek tego

estru zwiększał ponadto wytrzymałość mechaniczną tworzywa i pozwalał podwyższyć temperaturę prasowania bez obawy powstawania pęcherzy. Wyniki tych badań rokowały dobre nadzieje, ale ze względu na brak produkcji $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ w kraju i na jego wysoką cenę dalszych prób zaniechano.



Fot. 5 — Formowanie przedmiotów. Hydrauliczna prasa z zamontowaną formą do prasowania kubków.



Fot. 6 — Ekspozyty z tłoczywa dwucyanodwuamidowo-formaldehidowego: a) proszek do prasowania z mączką drzewną, b) proszek do prasowania z wypełniaczem α-celulozowym, c) próbki badania płynności na prasie Krahla-Raschiga.

6) Przy tłoczycach dwucyanodwuamidowych z celulozą konieczne jest stosowanie węgla guanidyny jako środka alkalinizującego formalinę. Wpływa on korzystnie na proces walcowania; „skóra” dłużej zachowuje elastyczność i przyczepność, skutkiem czego można osiągnąć dostateczne odgazowanie masy i uzyskanie pożądanego stopnia kondensacji. W wyniku można otrzymać tłoczywo bez pęcherzy o jednolitej powierzchni.

Użycie innych środków alkalinizujących nie pozwala na walcowanie tłoczywa.

Przy tłoczycach z mączką drzewną węgiel guanidyny nie jest konieczny i można go zastąpić przez ług sodowy.

7) W skali półtechnicznej walcowanie tłoczywa dwucyanodwuamidowego z mączką drzewną na walcach produkcyjnych może się odbywać tylko przy dodatku 10% nowolaku fenolowego. Ciężka ok. siedmiokilogramowa „skóra” pomimo ostrożnego przycinania jej na walcach pod koniec walcowania pęka i przedwcześnie spada z walców. Dodawany nowolak reaguje z wydzielającym się formaldehydem w czasie walcowania mieszanek, uplastycznia „skórę” i zwiększa przyczepność.

8) Tłoczywa dwucyanodwuamidowe sprawiają dużo kłopotu w czasie ich prasowania. Prasują się one dobrze w temperaturach niskich i w wąskim zakresie temperatur (130 — 140°C) (fot. 4, 5, 6).

Przy przekroczeniu górnej granicy temperatury powstają pęcherze i występuje nieprzyjemny zapach rozkładającej się żywicy.

Wytrzymałość mechaniczna (udarność) tłoczyw dwucyanodwuamidowych z celulozą i z mączką drzewną waha się w gra-

nicach 3 — 4 kGcm/cm² (norma wymaga co najmniej 5 kGcm/cm²). Odporność ich na działanie zimnej wody może być całkowita jedynie przy użyciu dodatków, o których była mowa wyżej (w wodzie gorącej wszystkie wypraski bieleją, a po wysuszeniu pękają).

Tłoczywa dwucyjano-uwamidowe z celulozą dają się barwić na jasne, pastelowe kolory, a tłoczywa z mączką drzewną wyglądem przypominają bakelit.

Reasumując całokształt badań nad żywicami i tłoczami dwucyjano-uwamidowymi należy stwierdzić, że dwucyjano-uwamid, bez dodatków nie daje pełnowartościowego tworzywa.

Otrzymano 13.V.54.

Literatura

1. M. T. Dangjan, DAN SSSR, 1, 19 (1944)

2. E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 62, 1258 (1940)
3. Beilstein, Organische Chemie, Berlin 1940
4. F. Wallasch, Pat. niem. 328 647 (1919)
5. Einosuke Tomita, J. Chem. Ind. Japan, 27, 774 (1924)
6. K. Ripper, Pat. amer. 2 207 442 (1940)
7. Pat. amer. 1 812 374 (1931) K. Ripper; 2 060 122 (1937) K. Ripper; 2 097 895 (1938) E. C. Rossiter; 2 149 672 (1939) A. R. Frank, H. H. Franck, K. Ziege, E. Hey; 2 427 512 (1947) Milton J. Scott
8. Pat. bryt. 287 177 (1927) K. Ripper; 498 165 (1939) Bay. Stickst. Werke
9. P. G. Grigoriew, L. W. Wolodomonow, Pat. ZSSR 57 128 (1940)
10. K. Ripper, Pat. niem. 530 732 (1930)
11. Pat. franc. 850 892 (1939) I. G. Farben
12. Pat. szwajc. 253 455 (1948) J. R. Geigy AG

Melaminowe żywice lakiernicze

J. Brzeziński

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.564.34:667.722.434

Zbadano przebieg typowej kondensacji melaminowej żywicy lakierniczych oraz wpływ czasu kondensacji, ilości katalizatora przy eteryfikacji i warunków odwodnienia. Na podstawie opracowanych wytycznych dla półtechnik ustalono ostateczny reżim technologiczny na aparaturze produkcyjnej. Lakiernicze żywice melaminowe oparte na dostępnych surowcach krajowych nie wymagają skomplikowanej aparatury, a badania przeprowadzone w Instytucie Farb i Lakerów wykazały, że są one bardzo odpowiednie jako dodatki podwyższające jakość emalii.

Исследован ход типичной конденсации меламиновых смол для лаков и также влияние времени конденсации, количества катализатора этерификации и условий обезвоживания. На основании разработанных указаний для полутехнических установок определен технологический режим производственной аппаратуры. Продукция меламиновых смол для лаков на базе доступного местного сырья не нуждается в сложной аппаратуре. Исследования проведенные Институтом Красок и Лаков показали, что меламиновые смолы для лаков являются подходящим материалом для добавок улучшающих качество эмали.

Typical condensation of melamine lacquer resins, the influence of time, of the quantity of catalyst during etherification, and of the conditions of dehydration have been investigated. The industrial technology has been established on the basis of experience obtained by pilot plant production. Manufacture of lacquer melamine resins from accessible indigenous material does not require complicated equipment. Investigation of the Institute of Paints and Lacquers showed that the addition of the obtained melamine resins to lacquers improves their quality.

Wstęp

Lakiernicze żywice melaminowe są produktem kondensacji formaldehydu z melaminą, alkilowanym za pomocą alkoholi alifatycznych, przede wszystkim butylowego, rzadziej — izobutyloвого i amylowego. Modyfikowanie alkoholami ma głównie na celu nadanie żywicy dostatecznej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach lakierniczych (1, 2, 3).

Lakiernicze żywice melaminowe nie są stosowane w mieszaninach lakierniczych jako jedyna żywica. Używane są one prawie wyłącznie z różnego typu żywicami alkidowymi do mieszanek piecowych do powlekania metali i drewna. Czyste lakiernicze żywice melaminowe są kruche i mają słabą adhezję do metali. Nieznaczny dodatek żywicy melaminowej do schnących i nieschnących emalii alkidowych (10 — 30% w stosunku do żywicy alkidowej) wywiera dodatni wpływ na podstawowe własności otrzymanej błony: 1. daje błonę jaśniejszą, 2. znacznie zwiększa jej twardość, 3. skraca czas wypalania.

Lakiery alkidowo-melaminowe są bardzo zbliżone do lakierów alkidowo-mocznikowych, lecz przewyższają je pod kilkoma względami: 1. niższa temperatura lub krótszy czas spiekania, 2. większa twardość, 3. odporność na temperatury wyższe o ok. 100° bez zmiany barwy.

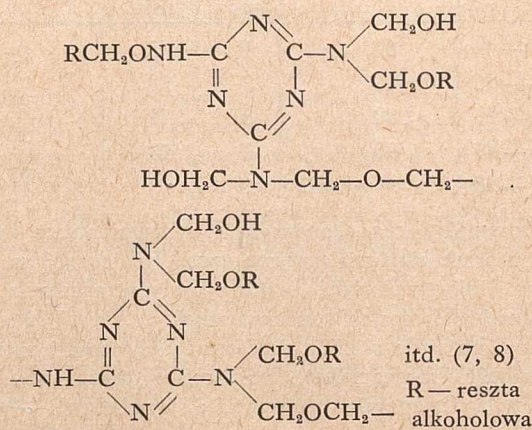
W czasie ostatniej wojny w Niemczech produkowano znaczne ilości lakierniczych żywic melaminowych pod nazwą Maprenal (4). Bardzo rozwinięta jest produkcja tych żywic w Stanach Zjednoczonych, gdzie w r. 1952 wyprodukowano ok. 11.000 t powłok lakierniczych, modyfikowanych żywicami melaminowymi i mocznikowymi w porównaniu z 12.000 t żywicy lakierniczych typu fenolowego.

Otrzymanie, własności i zastosowanie

Produkty kondensacji melaminy, podobnie jak produkty kondensacji mocznika, można ogólnie podzielić na trzy klasy: 1.

rozpuszczalne w wodzie, 2. rozpuszczalne w węglowodorach, 3. nierozpuszczalne.

Aby produkty kondensacji melaminy z formaldehydem mogły być używane w przemyśle farb i lakierów, muszą być mieszalne ze składnikami tych lakierów — rozpuszczalnikami (wyższe alkohole, węglowodory aromatyczne i alifatyczne), żywicami i pigmentami. W celu nadania tej zdolności mieszania należy zmodyfikować strukturę kondensatu. Zwykle czyni się to przez kondensowanie w środowisku alkoholowym (6). Otrzymuje się wtedy eteryfikowany produkt kondensacji melaminowo-formaldehydowy o przeciętnej następującej strukturze:



Podstawowy szkielet tych produktów kondensacji jest taki sam, jak rozpuszczalnych w wodzie produktów kondensacji melaminy z formaldehydem (8). Alkohol spełnia rolę podwójną: nadaje żywicy mieszalność z rozpuszczalnikami oraz ogranicza rozmiar jednostki kondensacyjnej przez blokowanie niektórych pun-

któw reaktywnych. Jednocześnie, w miarę wzrostu stopnia zalkilowania kondensatu — wzrasta jego hydrofobowość (9).

Te rozpuszczalne w alkoholu i węglowodorach produkty kondensacji melamina-formaldehid-alkohol mogą być łatwo przeprowadzane przez użycie ciepła lub katalizatorów w twarde, przezroczyste i nierozpuszczalne błony, odporne na działanie światła i podwyższonej temperatury. Ciepło lub katalizator działa częściowo przez usunięcie alkoholu eteryfikującego, co umożliwia powstanie większych, nierozpuszczalnych jednostek kondensacyjnych. Obok twardości jedną z zalet otrzymanych w ten sposób błon jest ich odporność na działanie temperatur do 250° (nie miękną i nie zmieniają koloru). Natomiast lakiernicze produkty kondensacji mocznika, na skutek obecności znacznej ilości grup — CO —, rozkładają się w temperaturach powyżej 180°.

Przez zmianę katalizatora kondensacji, pH środowiska, czasu i temperatury reakcji oraz stosunków cząsteczkowych reagentów — można w dość szerokich granicach zmieniać własności organofilowych żywic melaminowych. Produkty o niskim stopniu eteryfikacji posiadają niższą tolerancję względem rozpuszczalników organicznych niż produkty wysoko zeteryfikowane o praktycznie nieskończonej dużej mieszalności.

T. S. Hodgins (10) omawia w obszernym artykule wyniki badania różnych własności żywicy B-3500, będącej produktem kondensacji melaminy z formaldehydem i butanolem, i porównuje je z wynikami uzyskanymi z typową lakierniczą żywicą mocznikową BP-138 o tym samym stopniu eteryfikacji. Użycie żywicy melaminowych do emalii (błony pigmentowane) było dyskutowane również przez Sandersena (11) i Stägera (12). Jak wynika z tych trzech prac, własności, których emalie alkidowe nabierają przez dodatek żywicy melaminowych, są analogiczne, jak przy błonach niepigmentowanych. Ogólne korzyści z dodawania żywicy melaminowych do alkidów są następujące: 1. temperatura spiekania może być obniżona o ok. 60°C przy tym samym czasie wypalania, 2. otrzymuje się emalie o znacznie podwyższonej twardości i odporności na ścieranie, 3. białe emalie są jaśniejsze — dodatek żywicy melaminowej przeciwdziała żółknięciu alkidu przy wypalaniu i później — pod działaniem światła i ciepła. Melaminowane emalie, dzięki szybszemu hartowaniu i odporności na temperatury do 250° pozwalają na stosowanie różnych sposobów spiekania: 1. w temperaturze właściwej dla alkidów — 120° w ciągu ok. 1/2 godz. lub w temperaturze 150° w ciągu 10 do 20 min (modyfikowane żywicą mocznikową 1/2 do 1 godz.); 2. w temperaturze wysokiej — 280 do 420° w ciągu bardzo krótkiego czasu (tzw. spiekanie płomieniowe — flash baking); 3. hartowanie przez ogrzewanie promieniami podczerwonymi (13).

W porównaniu z lakierami fenolowymi błony zmodyfikowane żywicą melaminową mają wyższą odporność na przebicie przez łuk elektryczny i na zmianę koloru pod wpływem ciepła i światła (14). Melaminowane alкиды są dostatecznie twarde nawet wtedy, gdy gorące wychodzą z pieca, co umożliwia szybkie wyjmowanie z pieca lakierowanych przedmiotów, zmniejszając niebezpieczeństwo uszkodzenia powierzchni. W artykule Hodginsa (10) omówiono również warunki spiekania melaminowanych emalii alkidowych i podano stosowane barwniki i pigmenty. Nie poleca on używania kwaśnych katalizatorów dla otrzymania melaminowych emalii, schnących na powietrzu, z powodu bardzo dużej szybkości przechodzenia kwaśnych żywic w stan żelu. Jedynym technicznym rozwiązaniem otrzymywania emalii schnących na powietrzu byłoby dodawanie katalizatorów bezpośrednio przed stosowaniem. Wysokie liczby kwasowe powodują poza tym stratę połysku w emaliach. Należy również unikać silnie kwaśnych pigmentów.

Zastosowanie lakierniczych żywic melaminowych

Ze względu na swe własności lakiernicze żywice melaminowe wymagają jako plastifikatorów innych żywic, prawie zawsze różnego typu alkidów. Wzmianki o stosowaniu ich do lakierów

nitrocelulozowych niewypalanych mają raczej charakter jedynie zastrzeżeń patentowych, gdyż konieczne w tym wypadku kwaśne katalizatory przyspieszałyby znacznie przejście żywicy w stan żelu (starzenie się). Żywic alkidowych typu nasyconego (nieschnących) używa się w tych wypadkach, gdy najważniejsze jest zachowanie jasnej barwy, natomiast dla uzyskania maksymalnej adhezji, twardości i szybkości spiekania używa się typów utleniających (schnących). W niektórych wypadkach stosowane są łącznie lakiernicze żywice melaminowe i mocznikowe (15).

Najważniejsze jest zastosowanie lakierniczych żywic melaminowych w mieszaninie z alkidami do wyrobu białych i pastelowych emalii na blachę oraz do powlekania wyrobów z mas plastycznych, jak tanich wyrobów z tłoczyw fenolowych czy lignocelulozowych. W tym ostatnim przypadku adhezja ułatwiona jest przez obecność mikrowłókienek celulozowych, a odporność na zginanie nie ma znaczenia ze względu na sztywność przedmiotów — dlatego można dla podwyższenia twardości stosować mieszanki o znacznie zwiększonej ilości żywicy melaminowej (do 3 cz. żywicy melaminowej na 1 cz. alkidu). Z powodu swej odporności na ciepło białe emalie do blachy stosowane są do pokrywania różnych urządzeń pracujących niekiedy w wyższych temperaturach (różne przyrządy elektryczne, części samochodowe i wagony kolejowe, piece i suszarki, lodówki elektryczne itp.). Podajemy kilka przykładów mieszanek dla różnych zastosowań (14): 1. do samochodów — 15% żywicy melaminowej i 85% schnącego alkidu, wypalanie 30 min, 150°.

2. do lodówek — ok. 30% mieszaniny mocznik+melamina oraz 70% nieschnącego alkidu (dla uzyskania maksymalnej białości), wypalanie 150 — 170°, 30 min.

3. do maszyn piorących (wymagana odporność na gorące roztwory mydła) — 30 — 40% żywicy melaminowej i 60 — 70% alkidu, wypalanie 170°, 45 min.

W tabeli 1 zestawiono znajdujące się na rynkach zagranicznych lakiernicze żywice melaminowe z podaniem ich najważniejszych zastosowań.

Część doświadczalna

Ponieważ własności melaminy i warunki jej kondensacji z formaldehydem były zbadane w czasie pracy nad otrzymywaniem tłoczywa melaminowego (17), można było od razu przystąpić do otrzymywania modyfikowanych lakierniczych kondensatów melaminowych.

Jak wynika z analizy literatury, handlowe produkty typu lakierniczych żywic melaminowych są to prawie wyłącznie kondensaty melaminowo-formaldehydowe, modyfikowane butanolem (jedynie w Niemczech do produkcji Maprenalu M1B używano izobutanolu). Dlatego w pracy postanowiono ograniczyć się do eteryfikowania za pomocą alkoholu butylowego.

Drugim ograniczeniem pracy, nasuwającym się po zbadaniu literatury, było pominięcie sposobów dwuetapowej kondensacji: a. otrzymanie metylolomelamin i ich wysuszenie, b. kondensacja metylolomelamin z butanolem. Takie prowadzenie procesu jest z jednej strony uciążliwe i pracochłonne (sączenie metylolomelamin, suszenie itp.), a z drugiej strony nie usuwa konieczności destylowania wody (woda kondensacyjna) oraz utrudnia otrzymanie powtarzalnych wyników na skutek technologicznych trudności w uzyskaniu identycznych warunków suszenia metylolomelaminu.

Pracę podzielono na cztery etapy:

Etap I: Próby wstępne — Zbadanie przebiegu typowej kondensacji melamina+formaldehid+butanol dla zaznajomienia się ze zmianami kondensatu w czasie procesu oraz dla sporządzenia próbek modyfikowanego lakieru w celu ustalenia, czy obrana droga daje wyniki zachęcające do dokładnego jej rozpracowania.

Tabela I
Handlowe lakiernicze żywice melaminowe (16)

Nazwa	Skład	L. kwas.	Rozpuszczalność	C. wł.	Zastosowanie
Beetle Resin — 615	55% cz. stał. 45% butanolu	2 — 3	całk. rozp. w węglowodorach i alkohol.	1,05	szybko hart. emalie piec., białe, twarde, odp. na wodę
Beetle 230—8	50% żyw. mel. — moczn. 27,5% butanolu 22,5% ksylenu	2 — 4	znaczna rozp. w benzynie lakowej	1,00	szybkie hart. w 120°
Beetle Resin — B. E. — 618	50% żywicy 50% rozcieńcz.	5 — 6	całkowita rozp. w węglowod. i alkoh.	1,00	do lakierów celulozowych
Super — Beckamine 3500	50% żywicy 15% ksylenu 35% butanolu	< 1	całk. rozp. w alk., estrach, węgl. arom., ketonach, terpent., cellosolwie, węgl. chlorowanych; część rozp. w węgl. alifat.	1,02 1,03	emalie do lodówek
Uformite MMSS	50% żywicy 37,5% butanolu 12,5% ksylenu	0 — 1	całk. rozp. w alk., estrach, ketonach, cellosol.	1,00	szybko schn. błony piec. Dobra odp. na ciepło, rozp.
Uformite MU — 56	Żyw. melam. modyf. moczn. 50% żywicy 25% butanolu 25% ksylenu	0 — 1			
Melmac 245 — 8	50% żywicy 25% butanolu 25% ksylenu	< 1	część rozp. w benzynie lakowej		szybko sch. błony piec., t. wypal. 120—210°, odp. do 270°
Melmac 560 — 8	Melam.—alkid. 55% żywicy 22,5 butanolu 22,5 ksylenu	2 — 5	dostateczna rozp. w benzynie lakowej		emalie na piece, grzejniki i tp,

Etap II: Próby właściwe — Dokładne zbadanie warunków kondensacji i wpływu zmian w procesie na własności kondensatu i otrzymywanych błon. Otrzymane próbki żywicy przesyłano do Instytutu Farb i Lakierów do oceny modyfikowanych nimi błon alkidowych w celu wytypowania najlepszego wariantu kondensacji.

Etap III: Ostateczne opracowanie wybranego wariantu (bilans materiałowy, przejście do szarży większych).

Etap IV: Opracowanie wytycznych dla półtechniki i ustalenie na ich podstawie ostatecznego reżimu technologicznego na aparaturze produkcyjnej.

W czasie pracy używano następujących surowców:

1. Melamina rekrytalizowana 99,8-procentowa.

2. Formalina techniczna 40-procentowa stabilizowana metanolem o pH ok. 4.

3. Techniczny alkohol butylowy (t. wrzenia — 116 — 119°).

Etap pierwszy: Próby wstępne

Postanowiono zbadać dwie metody otrzymywania żywicy melaminowej.

W metodzie pierwszej wg Drinberga (18) najpierw otrzymuje się formal butanolu przez ogrzewanie formaliny z alkoholem butylowym, a następnie dodaje się melaminę, która (wobec bezwodnika ftalowego jako katalizatora), tworzy z formalem żywicę lakierniczą. Wodę usuwa się z żywicy za pomocą dekantacji warstwy wodnej połączonej z kilkakrotnym przemywaniem ciepłą wodą oraz za pomocą końcowej destylacji próżniowej. Żywice otrzymane wg tej metody miały niską tolerancję względem

rozpuszczalników lakierniczych i stosunkowo krótką żywotność przy przechowywaniu. Poza tym usuwanie wody przez dekantację utrudnia odzyskanie użytego w nadmiarze butanolu i zwracanie go do następnej kondensacji. Z tych powodów metodę tę odrzucono a szczegółowo rozpracowano metodę drugą.

Wg metody drugiej najpierw otrzymuje się w normalny sposób metylołomelaminę, którą następnie stopniowo eteryfikuje się przez dodatek zakwaszonego alkoholu butylowego i następnie wodę usuwa się przez destylację azeotropową. Przy opracowywaniu tego wariantu postanowiono oprzeć się, *mutatis mutandis*, na patencie amerykańskim 2,343,230, przykład 1, ponieważ podawano w nim warunki prowadzenia procesu. Poniżej podajemy w streszczeniu oryginalny przepis: I kondensacja metylołomelamin: 330 cz. wag. 47,7% wag. formaliny (5,24 mola CH_2O) stabilizowanej za pomocą 6,3% melaminy (0,16 mola) nastawia się na pH ok. 7 za pomocą NaOH, następnie dodaje się 115 cz. melaminy (0,89 mola melaminy); łącznie: 0,16 + 0,89 = 1,05 mola) i mieszając ogrzewa się w ciągu 35 min. do 75°C. II eteryfikacja. Do otrzymanego klarownego roztworu dodaje się stopniowo 440 cz. wag. alkoholu n-butyloвого (5,94 mola) zakwaszonego przez dodatek 0,30 cz. 87% kwasu mrówkowego (0,0057 mola). W czasie dodawania alkoholu butylowego (ok. 30 min) temperatura w reaktorze utrzymywana jest w granicach 70—80°C. III azeotropowe usuwanie wody. Wodę usuwa się z kondensatu przez destylację azeotropową (azeotrop: alkohol n-butyłowy — woda, t. wrz. 92°C, skład: 62% alk. butylowego, 38% wody). W czasie destylacji w miarę oddestylowywania alkoholu butylowego do

Tabela 2

	Nr k o n d e n s a c j i								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a. Ilość katalizatora	n	n	n	n	n	n	0	3n	7n
b. Czas kondensacji metylolomelamin od chwili rozpuszczenia melaminy, min	5	120	120	120	3	1	1	1	1
c. Temperatura kondensacji metylolomelamin, °C				o k o ł o		80 °C			
d. Czas wkrapiania alkoholu, min	30	43	40	45	43	28	30	40	35
e. Temperatura wkrapiania alkoholu, °C				o k o ł o		80 °C			
f. Czas od momentu wrzenia po wdropleniu alkoholu do chwili rozwarstwienia, min	5	5	20	18	33	42	300	20	100
g. Czas trwania destylacji azeotropowej, min	30	25	30	120	75	80	70	65	—
h. Końcowa temperatura destylacji azeotropowej, °C	destylacja do skła- rownienia żywicy na gorąco			101	96	94	?	95	—
i. Czas destylacji próżniowej, min.	78	92	145	42	60	30	55	50	—
Własności żywicy:									
j. Lepkość, kubek Forda Nr 4, sek	101	140	117	70	60	50	40	65	120
k. Sucha masa, suszenie 2 g, 80°C, %	48,5	49	49	48	50	51	51	52	50
l. Rozcieńczalność w butanolu, benzynie, acetonie	lekke mętnienie						silne mętnienie	lekke mętnienie	wytrącanie się
m. liczba kwasowa	—	0,8	0,4	1,2	1,6	1,1	1,4	1,5	1,9

daje się dla uzupełnienia suchy alkohol butylowy. Destylację prowadzi się do osiągnięcia temperatury wrzenia 100°C. IV Destylacja próżniowa. Resztę wody usuwa się w czasie destylacji próżniowej. W końcu otrzymuje się ok. 630 cz. wag. 50% roztworu żywicy. (Przedmiotem zastrzeżeń patentowych tego patentu jest nie żywica lakiernicza, lecz stosowanie stężonych roztworów formaldehydu stabilizowanych nie metanolem lecz melaminą).

Do przepisu tego wprowadzono następujące zmiany: 1. używano formalinę 36% wag. stabilizowaną metanolem, 2. w czasie destylacji azeotropowej wkrapiano mokry alkohol butylowy pochodzący z poprzednich destylacji. Po wykonaniu kilku wstępnych kondensacji wg tego przepisu otrzymano klarowną stabilną żywicę o dobrej tolerancji względem rozpuszczalników. Ponieważ również wyniki badania lakieru były zachęcające, przystąpiono do szczegółowego zbadania procesu.

Etap drugi: Próby właściwe

W czasie tych prób zbadano wpływ:

1. Zmiany czasu kondensacji metylolomelamin,
2. Zmiany ilości katalizatora eteryfikacji — kwasu mrówkowego,
3. Zmiany warunków odwadniania.

W tabeli 2 podajemy zestawienie przebiegu wybranych kondensacji.

Z przeprowadzonych doświadczeń wyciągnięto następujące wnioski:

1. Przedłużenie okresu destylacji azeotropowej (kondensacje 4—9, punkt g) nie wpływa w sposób widoczny na podwyższenie lepkości żywicy, natomiast ułatwia usunięcie reszty wody przez destylację próżniową.

2. Zmiana czasu kondensacji metylolomelamin (punkt b) nie wpływa w jakiś wyraźny sposób na własności żywicy, dlatego, w celu skrócenia kondensacji, postanowiono okres ten ograniczyć do minimum.

3. Zwiększenie ilości katalizatora (kondensacje 8 i 9, punkt a) znacznie przyspiesza kondensację (patrz punkty f, j i l), natomiast użycie alkoholu niezakwaszonego (kondensacja 7, punkt a) bardzo przedłuża osiągnięcie przez kondensat hydrofobowości (patrz punkt f), co świadczy o zwolnieniu eteryfikacji.

Prawdopodobnie na skutek zbyt krótkiej kondensacji żywicy Nr 1, 2, 3 (krótka destylacja azeotropowa) nieco mętnieją przy dodaniu dużej ilości rozpuszczalnika lakierniczego (ksylen). Silnie mętnieją żywica nr 7, w której brak katalizatora bardzo opóźnił kondensację. Żywica nr 9, sporządzona z 7-krotnie większą ilością katalizatora, wykazuje daleko szybsze starzenie się niż żywice sporządzone z normalną ilością katalizatora — po upływie 5 miesięcy od daty kondensacji silnie zgęstniała, a po dodaniu benzenu wystąpiło w niej silne zmętnienie, podczas gdy inne żywice (np. 4, 5, 6) nie zmieniły się wcale i można je było rozcieńczać w dowolnym stosunku.

Ostateczne wnioski o przydatności poszczególnych żywicy wysnuto dopiero po otrzymaniu wyników badania lakierów gliptalowych modyfikowanych tymi żywicami.

Jak wynika z tego zestawienia oraz z badania lakierów, najlepsze wyniki dały żywice nr 5 i 6, a mianowicie:

1. Dowolnie duża rozcieńczalność w ksylenie, benzenie, butanolu, acetonie, etanolu.
2. Bardzo dobra trwałość butanolowego roztworu żywicy — po upływie 2 lat nie nastąpiły zmiany własności (żelatynowanie, wytrącenie osadu, zmniejszenie rozcieńczalności).
3. Powłoki emaliowe sporządzone z dodatkiem żywicy nr 6 posiadają lepszy połysk, niż wszystkie inne.

Wobec powyższego w dalszym etapie pracy przeprowadzono dokładny bilans materiałowy i zbadano dokładniej wariant, zastosowany przy kondensacji nr 6, a mianowicie:

1. normalna ilość katalizatora kwaśnego,
2. krótki okres kondensacji metylolomelamin,
3. destylacja azeotropowa z dodawaniem mokrego alkoholu do momentu osiągnięcia przez wrzącą parę temperatury 100°C,
4. Oddestylowanie części alkoholu butylowego pod próżnią do otrzymania żywicy o zawartości ok. 50% suchej masy przy suszeniu w ciągu 2 godz. w temp. 80°C.

Etap trzeci

Wg podanych wyżej zasad opracowano szczegółowo kondensację żywicy lakierniczej melaminowej, sporządzono dokładny bilans materiałowy i ustalono przepis kondensacji na skalę laboratoryjną, który podajemy w streszczeniu:

Do 417 g 37% wag. formaliny (5 moli), zobojętnionej ługiem sodowym do pH ok. 7,5, dodaje się 126 g (1 mol) rozdrobnionej, rekrytalizowanej melaminy i ogrzewa w 2 l kolbie Witta z mieszadłem, zamknięciem ręciowym i chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej do temp. ok. 80° w ciągu ok. 15 min. Od momentu rozpuszczenia się melaminy rozpoczyna się wkraplanie suchego alkoholu butylowego zakwaszonego kwasem mrówkowym. Wkraplanie winno trwać ok. 30 min. w temp. ok. 80°. Całkowita ilość wdroplonego alkoholu wynosi 418 g (ok. 520 cm³), tj. 5,65 mola zakwaszonego 2,5 g 10% kwasu mrówkowego. W czasie wkraplania początkowo następuje zmętnienie żywicy, spowodowane wytrącaniem się metylolomelamin w alkoholowo-wodnym środowisku reakcji. Następnie, w miarę eteryfikowania żywicy przez butanol, żywica klaruje się. Pod koniec skraplania butanolu pH kondensatu spada do ok. 6. Po wdropleniu alkoholu podnosi się temperaturę kondensatu do wrzenia (90—92°) i utrzymuje w tej temperaturze do chwili wystąpienia zmętnienia żywicy, spowodowanego rozwarstwieniem się żywicy na fazę żywicy i fazę wodno-alkoholową. Rozwarstwienie to świadczy o osiągnięciu przez żywicę pewnego stopnia hydrofobowości, co odpowiada określonej zetyfikacji żywicy przez butanol. Po zmniejszeniu żywicy chłodnicę zwrotną zmienia się na destylacyjną (deflegmacja nie potrzebna) i rozpoczyna azeotropowe usuwanie wody z jednoczesnym wkraplaniem mokrego alkoholu butylowego pochodzącego z destylacji azeotropowej z poprzednich prób.

W czasie destylacji azeotropowej po usunięciu znacznej części wody żywica klaruje się w temp. wrzenia. Destylację azeotropową kontynuuje się do chwili, gdy destylat przestaje się rozwarstwiać na wodę i alkohol, co ma miejsce jednocześnie z osiągnięciem przez mieszaninę wrzących par temperatury 99—101°. Czas destylacji azeotropowej wynosi ok. 2 godz. Następnie żywicę ochładza się i usuwa resztę wody i nadmiar butanolu pod próżnią. Destylację prowadzi się tak długo, aż ilość pozostałej w kolbie żywicy wynosić będzie ok. 660 g, co odpowiada ok. 50-procentowemu roztworowi żywicy w alkoholu butylowym. Zawartość suchej żywicy w kondensacie sprawdza się przez suszenie go w cienkiej warstwie na szkle w temp. 80° w ciągu 2 godz. Po oznaczeniu nastawia się żywicę na 50% zawartość suchej masy przez odpowiednie rozcieńczenie alkoholem butylowym lub oddestylowanie nadmiaru alkoholu pod próżnią. Lepkość żywicy 50% winna wynosić 100—200 cps.

Etap czwarty: Opracowanie reżimu technologicznego

W oparciu o podany wyżej przepis laboratoryjny wykonano w jednym z zakładów podległych Zarządowi Przemysłu Tworzyw Sztucznych szereg półtechnicznych kondensacji żywicy lakierniczej melaminowej w skali szarzy 100 kg. Po wprowadzeniu kilku nieistotnych zmian w procesie, ze względu na konieczność przystosowania go do istniejącej aparatury, otrzymano stabilną, klarowną żywicę lakierniczą, dowolnie rozcieńczalną przez rozpuszczalniki lakiernicze, o lepkości 50% roztworu ok. 100 cps.

Na życzenie tej Instytut Farb i Lakierów sporządził szereg alkidowych mieszanek lakierniczych. Poniżej podajemy w streszczeniu ogólną opinię Instytutu Farb i Lakierów o możliwościach stosowania tej żywicy: „Dodatek żywicy melaminowej do emalii alkilowych nadparnia te emalie na wyższe temperatury (mniej żółkną), daje twardsze powłoki, nieco odporniejsze na działanie wody. Z uwagi na powodowanie zmniejszenia polysku dodatek żywicy melaminowej musiałby się ograniczyć do 10% w stosunku do żywicy alkidowej schnącej. Stosunek żywicy melaminowej do żywicy alkidowej nieschnącej winien wynosić 1:3. Lakier w ten sposób sporządzony znosi dodatek niewielkiej ilości pigmentów, wobec czego do wyrobu tych emalii mogą być stosowane jedynie najlepiej kryjące pigmenty nieobciążone. Emalie te mogą znaleźć zastosowanie do rowerów, motocykli, lodówek, łózek, na utensyliu sanitarnie itp.

Zakończenie

Opracowana lakiernicza żywica melaminowa oparta jest całkowicie na dostępnych surowcach krajowych, a do produkcji jej potrzebna jest jedynie typowa aparatura kondensacyjna. Stosowanie jej pozwoli znacznie powiększyć bazę deficytowych emalii alkidowych i lakierów piecowych, a jednocześnie podniesie ich jakość (przede wszystkim twardość i pojaśnienie kolorów).

Ze względu na przewidywane w najbliższej przyszłości uruchomienie krajowej produkcji mocznika należy również opracować tańsze lakiernicze żywice mocznikowe, których właściwości nie wiele ustępują żywicy melaminowej.

Otrzymano 8.V.54

Literatura

- Schollick F., *Plastics Progress* (Papers of Brit. Plastics Conv.), (1951), 163
- Schollick F., *Plastics Inst. Trans.*, **21**, 5 (1953)
- Lazarew A. I., Sorokin M. F., *Sinteticheskie smoly dla lakov*, Moskwa-Leningrad 1953
- BIOS 1065
- Mod. Plastics, **30**, 176 (1953)
- Pat. ang. 468 677 (1936) Bloxam; 466 096 (1937) Bloxam 535 408 (1941) Cyan. Co; Pat. amer. 2 508 875 (1950) Scott M. J.; 2 589 567 (1952) Nicherson M. H.; 2 343 230 (1944) Swain R. C.; 2 524 472 (1950) Parker C. H.; 2 170 491 (1939) Widmer, Fisch. Pat. szwajc. 197 490 (1938) Ges. f. Chem. Ind., Basel; 202 548 (1939) Ges. f. Chem. Ind., Basel.
- Hodgins T. S., Hovey A. G., *Ind. Engng. Chem.*, **30**, 1021 (1938)
- Gams A., Widmer G., Fisch W., *Helv. Chim. Acta*, **24**, 302E (1941)
- Kirk-Othmer, *Encyclopaedia of Chemical Industry*, New York 1948
- Hodgins T. S., *Ind. Engng. Chem.*, **33**, 769 (1941)
- Sandersen J. M., *Paint Oil Chem. Rev.*, **102**, 12 (1940)
- Stäger H., *Schw. Arch. angew. Wiss. Techn.*, **5**, 221 (1939)
- Bennett H. I., Haynes H., *Chem. Metal. Engng.*, **47**, 489 (1947)
- Modern Plastics Encyclopaedia, New York 1947
- Simonds H. R., *Handbook of Plastics*, New York 1949
- Chatfield H. W., *Varnish Constituents*, New York 1947
- Brzeziński J., *Prace badawcze GIChP*, nr 1,41 (1952)
- Drinberg A., *Technologia substancji błonotwórczych*, Warszawa 1953.

ERRATA

W bieżącym roczniku „Przemysłu Chemicznego“ w artykule Z. Synowielzkiego pt. „Krystaliczna penicylina prokainowa do zastrzyków domięśniowych w zawiesinie wodnej“ na str. 269 w szpalcie II i na str. 270 w szpalcie I nie umieszczono we wzorach chlorowodorku prokainy i penicyliny prokainowej drugiej grupy CH₂ w łańcuchu przy grupie COO—.

Cykloheksanonowo-formaldehadowa żywica lakiernicza

S. Rubin i J. Fejgin

Instytut Tworzyw Sztucznych

639.566:667.722.6

Ustalono optymalne warunki kondensacji cykloheksanonu z formaldehydem w środowisku alkalicznym, kierując się przydatnością produktu do celów lakierniczych. Otrzymano 2 typy lakierów na podstawie żywicy cykloheksanonowo-formaldehadowej.

Установлены оптимальные условия конденсации циклогексанона с формальдегидом в щелочной среде, принимая во внимание применяемость продукта к лакированию. Получены 2 типа лаков на базе циклогексанона-формальдегидных смол.

Optimum conditions of condensation of cyclohexanone with formaldehyde in an alkaline medium to obtain lacquers have been established. Two types of lacquers based on cyclohexanone resins have been obtained.

Wstęp

Żywica powstająca w wyniku kondensacji cykloheksanonu z aldehydem mrówkowym znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle lakierniczym. Jest to produkt niemal bezbarwny, pozbawiony zapachu, twardy i kruchy (1, 2). Dzięki wysokiej przejrzystości oraz wybitnej odporności na przebarwienie pod wpływem promieni słonecznych nadaje się on doskonale do wyrobu białych emalii.

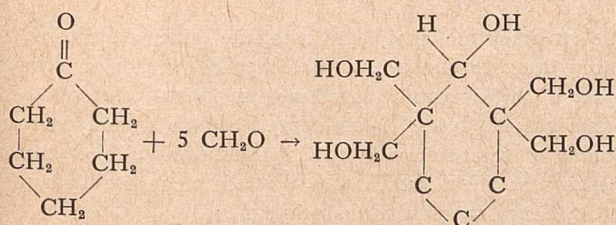
Żywica cykloheksanonowo-formaldehadowa dobrze rozpuszcza się w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych i olejach oraz daje jednorodne mieszaniny z nitro- benzylo- i acetylocelulozą, polichlorkiem winylu, cyklokauczukiem, żywicami fenolowo- i krezolowoformaldehdowymi, co umożliwia zastosowanie jej wraz z tymi produktami przy wyrobie rozmaitych gatunków lakierów. Dobra rozpuszczalność w alkoholu pozwala na przyrządzanie z niej lakierów i politurę do drzewa. Dużą zaletą powłok lakierniczych, opartych na omawianej żywicy jest ich jasne zabarwienie oraz połysk.

Żywica cykloheksanonowo-formaldehadowa może stanowić składnik uszlachetniający tak rozpowszechnione u nas nitroemalie.

Kondensacja cykloheksanonu z formaldehydem

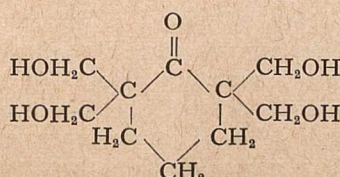
Związki niskocząsteczkowe. Mannich i Brose, badając kondensację aldehydu mrówkowego z cyklicznymi ketonami (3), wykonali szereg doświadczeń z cykloheksanonem uzyskując następujące wyniki:

- a) Przy działaniu 5 moli CH_2O na 1 mol cykloheksanonu powstaje związek o 5 grupach OH:



Osiągnięto tu więc maksymalny możliwy stopień zastąpienia atomów wodoru grupami metylolowymi (jak wiadomo, zastąpieniu takiemu w ketonach ulegają pod wpływem CH_2O jedynie atomy wodoru przy węglach bezpośrednio sąsiadujących z grupą $\text{C} = \text{O}$) (4); nastąpiła ponadto redukcja ketonu do alkoholu drugorzędowego.

- b) Przy stosunku ilości moli aldehydu mrówkowego do cykloheksanonu równym 4:1 otrzymano związek o 4 grupach OH:



- c) Zmniejszając stosunek ilości formaldehydu do cykloheksanonu do 1:1 uzyskano produkt o jednej tylko grupie OH.

Dwa inne możliwe do otrzymania produkty kondensacji — dwumetylocykloheksanon i trójmetylocykloheksanon — zostały wyodrębnione kilkanaście lat później przez Gaultha i Stekla (5). Wszystkie powyższe kondensacje prowadzono w środowisku alkalicznym. Ilość grup OH stwierdzano przez acetylowanie.

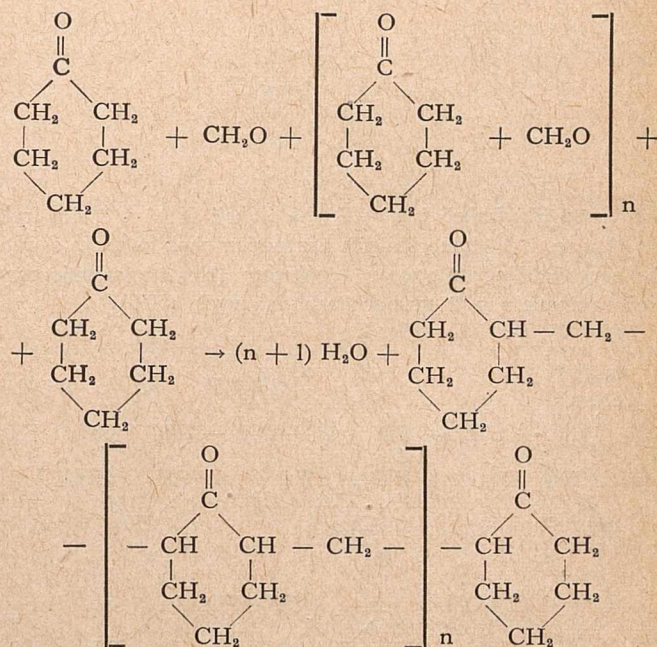
Żywica

cykloheksanonowo-formaldehadowa

Metylocykloheksanony, które powstają w reakcji formaldehydu z cykloheksanonem zdolne są do dalszej kondensacji przebiegającej z międzycząstkowym wydzielaniem wody. Prowadzi to do utworzenia produktów o charakterze wielkocząsteczkowym. W zależności od stosunków molowych substratów, rodzaju i ilości katalizatora, temperatury oraz czasu prowadzenia reakcji można zmieniać charakter otrzymywanych produktów — od cieczy o konsystencji oleju do substancji stałych nietopliwych i nierozpuszczalnych. Obszerną pracę na temat chemizmu tworzenia się żywic cykloheksanonowo-formaldehdowych ogłosili stosunkowo niedawno Tiliczenko i Zykowa (6).

Autorzy ci prowadzili kondensację przez stopniowe wkraplanie formaliny do mieszaniny cykloheksanonu i 5 n roztworu NaOH w temperaturze 17 — 20°C.

Według ich koncepcji schemat tworzenia się żywic jest następujący:



W myśl tego równania w miarę wzrostu wartości n stosunek przereagowanego formaldehydu do cykloheksanonu zbliża się do 1. Należy jednak uwzględnić fakt, iż w otrzymanym pro-

T a b e l a 2*)

Wpływ zmiany ilości katalizatora

Nr próby	Ilość katalizatora (30% roztwór NaOH)	Ilość żywicy (w % w stosunku do cykloheksanonu).	W ł a s n o ś c i ż y w i c y								
			Temperatura mięknięcia	Ciężar właściwy g/cm ³	Barwa w skali jodowej	R o z p u s z c z a l n o ś ć					
						meta-nol	eta-nol	octan butylu	ben-zen	benzyna lakowa	olej tungowy
2	12g	112	78°C	1,28	< 7	z/ g+	z/ g+	z+	z+	z/ g/	z/ g+
4	16g	110	103,5°C	1,30	10	z/ g+	z/ g+	z+	z+	z— g/	z/ g+
6	20g	110	112°C	1,39	14	z— g+	z/ g+	z+	z+	z/ g/	z/ g+
9	32g	105	131°C	1,57	45	z— g/	z— g/	z+	z+	z/ g/	z— g/

*) W tabelach 2, 3 i 4 w rubryce „rozpuszczalność” z odnosi się do rozpuszczalności na zimno, g zaś na gorąco.

Znak + oznacza rozpuszczalność dobrą

„ — „ brak rozpuszczalności

„ / „ rozpuszczalność mierną (małe stężenie żywicy, długi okres czasu wymagany dla rozpuszczenia próbek)

metyloocykloheksanonu. Po kilku minutach mieszanina reakcyjna mętnieje, tym razem już na stałe. Gdy stwierdzi się brak dalszego przyrostu temperatury, umieszcza się kolbę Witta w łaźni wodnej i podnosi temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 90°C. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 1 godziny przy energicznym mieszaniu, następnie obniża się ją do 60°C i do mieszaniny wkrapla 67 g butanolu. W temperaturze 60°C kontynuuje się mieszanie przez dalsze 3 godziny. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby ulega rozwarstwieniu. Dolną żywiczną warstwę płucze się kilkakrotnie ciepłą wodą o temperaturze 40—50°C do osiągnięcia odczynu obojętnego. Kondensację produktu wykańcza się pod próżnią, ogrzewając go początkowo na łaźni wodnej, a następnie „pędzując” kolbę płomieniem palnika gazowego. W miarę postępu próżniowego odwadniania produkt stopniowo wyklarowuje się; po osiągnięciu całkowitej klarowności oraz odpowiedniej temperatury mięknięcia, żywicę wylewa się na tacę.

W gotowym produkcie określano wygląd zewnętrzny, barwę (wg skali jodowej), temperaturę mięknięcia (wg Kraemera—Sarnowa), gęstość oraz rozpuszczalność. Ponadto w warstwie wodnej oddzielonej od warstwy żywicznej po pierwszym etapie kondensacji oznaczano % zawartość nieprzereagowanego formaldehydu.

W y n i k i b a d a ń

W próbach mających na celu ustalenie wpływu ilości katalizatora alkalicznego na przebieg kondensacji zachowywano stały stosunek molowy cykloheksanonu do formaldehydu = 1:1,5 (kondensowano 200 g cykloheksanonu i 275 g formaliny 33%), zmieniano natomiast ilość stosowanego w charakterze katalizatora 30% roztworu NaOH. Badanie wpływu zmiany stosunków molowych reagentów przeprowadzono w zakresie cykloheksanon: formaldehyd od 1:1,25 do 1:3.

Wyniki doświadczeń ilustrują tabele 2 i 3.

T a b e l a 3

WPŁYW ZMIANY STOSUNKÓW MOŁOWYCH REGENTÓW

Nr próby	Stosunek molowy cykloheks.: formald.	Ilość żywicy (w % w stosunku do cykloheks.)	W l a s n o ś c i ż y w i c y									UWAGI
			Temp. mięknięcia w °C	Ciężar właściwy g/cm³	Barwa w skali jodowej	R o z p u s z c z a l n o ś ć						
						meta-nol	etanol	octan butylu	ben-zen	benzyna lakowa	olej tungowy	
17	1 : 1,25	102,5	91,5	1,45	9	z/ g+	z/ g+	z+	z+	z/ g+	z/ g+	żywica mętna
10	1 : 1,75	125	91	1,30	7	z+	z+	z+	z+	z/ g+	z— g/	żywica klarowna
13	1 : 1,9	118,5	84	1,33	10	z+	z+	z+	z+	z/ g+	z/ g+	żywica klarowna
16	1 : 2,4	110	80	1,42	7	z+	z+	z+	z+	z/ g+	z/ g+	żywica klarowna
19	1 : 2,75	112,5	67	1,24	< 7	z+	z+	z+	z/ g+	z/ g+	z/ g+	żywica klarowna mętnieje w wodzie
22	1 : 3	70	65,5	1,25	< 7	z+	z+	z+	z/ g/	z/ g+	z/ g+	żywica klarowna mętnieje w wodzie

T a b e l a 4

Ilość żywicy (w % w sto- sunku do cykloheksano- nu)	Temperatura mięknienia w °C	Ciężar właściwy w g/cm ³	Barwa w skali jodowej	R o z p u s z c z a l n o ś ć							UWAGI
				meta- nol	eta- nol	butanol	octan butylu	ksylen	olej tungowy	benzyna lakowa	
116 — 122	89 — 90	1,27 — 1,29	< 7	z+	z+	z+	z+	z/ g+	z/ g+	z/ g+	Żywica klarowna wodood- porna

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można wy-
ciągnąć następujące wnioski:

- I. Zwiększenie ilości katalizatora powoduje:
 - a) Podwyższenie temperatury mięknienia żywicy.
 - b) Ciemniejsze jej zabarwienie.
 - c) Pogorszenie rozpuszczalności w alkoholach.
 - d) Nieco mniejszą wydajność produktu.
- II. Podwyższenie stosunku molowego formaldehyd: cykloheksanon wywołuje:

- a) Obniżenie temperatury mięknienia produktu, co związane jest ze zmniejszeniem się jego ciężaru cząsteczkowego. Jest to zgodne z danymi literatury (6), które podają, iż przy znacznym nadmiarze CH_2O powstaje duża ilość niskocząsteczkowych rozpuszczalnych w wodzie metylo-cykloheksanonów o kilku grupach metylołowych.
- b) Polepszenie się rozpuszczalności w rozpuszczalnikach polarnych z jednoczesnym pogorszeniem się jej w rozpuszczalnikach niepolarnych.
- c) Zwiększenie wodochłonności; gdy stosunek formaldehydu do cykloheksanonu przekroczy 2,4 : 1, otrzymywana żywica pęcznieje i mętnieje w wodzie na zimno niemal natychmiast po zanurzeniu.

Punkty b) i c) są oczywiście związane z omówionym w punkcie a) powiększeniem się ilości grup metylołowych.

Najwyższą wydajność produktu osiągnięto przy stosunku molowym cykloheksanonu do formaldehydu równym 1 : 1,75.

Przy ustalaniu optymalnych warunków kondensacji cykloheksanonu z formaldehydem kierowano się przydatnością produktu do celów lakierniczych. Z tego względu pożądane było otrzymanie żywicy klarownej, niemal bezbarwnej, o możliwie wysokiej temperaturze mięknienia, dobrze rozpuszczalnej w pospolitych rozpuszczalnikach, lecz odpornej przy tym na działanie wody. Stwierdzono, że żywicę o takich własnościach otrzymuje się w rezultacie kondensacji reagentów w stosunkach molowych cykloheksanonu do formaldehydu równych 1 : 1,75; ilość katalizatora (30% roztwór NaOH) winna w tym przypadku stanowić 6,5% wagowych ilości cykloheksanonu.

Cykloheksanon należy przed użyciem do reakcji przedestylować; zawarte w nim zanieczyszczenia wpływają niekorzystnie na produkt końcowy.

Własności żywicy otrzymywanej w warunkach optymalnych ilustruje tabela 4.

Żywicę cykloheksanonowo-formaldehadową opracowaną w ITS oznaczono symbolem CF-53 (spotykany w handlu produkt tego typu otrzymywany przez Zakłady Chemiczne w Uerdingen nosi nazwę żywicy AF S (13).

Żywica CF-53 nie jest w chwili obecnej w Polsce produkowana na większą skalę ze względu na brak dostatecznej ilości krajowego cykloheksanonu.

Lakiery oparte na żywicy CF-53

Otrzymywanie lakierów nie było w zasadzie objęte zakresem omawianej pracy, dotyczącej jedynie metody produkcji żywicy. Dla zorientowania się jednak we właściwościach powłok lakierniczych opartych na żywicy CF-53 otrzymano 2 różne typy lakierów.

Typ A, wymagający utwardzania w podwyższonej temperaturze składał się z 1 części wagowej żywicy CF, 1,5 części oleju (tungowego lub lnianego) oraz 0,8 części rozpuszczalnika (Kompozycja złożona z cykloheksanonu, benzyny lakowej, benzenu i butanolu).

Utwardzanie prowadzi się w temperaturze 170 — 185° w ciągu 30 — 35 min. Uzyskana powłoka odznacza się doskonałym połyskiem, dobrą przyczepnością do metalu, elastycznością oraz odpornością na działanie czynników chemicznych (wytrzymuje np. 2-godzinne gotowanie w 5% roztworze kwasu octowego, bądź też 3% roztworze soli kuchennej).

Lakier typu B jest lakierem szybkoschnącym nie wymagającym utwardzania w podwyższonej temperaturze. Otrzymuje się go przez rozpuszczenie na zimno żywicy CF-53 w niskowrzących rozpuszczalnikach, jak metanol, etanol, aceton, octan etylu itd. Dzięki doskonałemu połyskowi, dobrym własnościom kryjącym oraz odporności na przebarwienie lakier ten może być używany jako politura do drzewa.

Próbowano też zastosować żywicę CF-53 jako dodatek uszlachetniający inne żywice lakiernicze. Tak np. dodając 8 — 10% wagowych tego produktu do rezolu fenolowo-formaldehadowego utwardzanego katalitycznie na zimno uzyskano powłokę całkowicie odporną na działanie wody o dużej twardości i elastyczności. Powłoka ta przewyższała swoimi własnościami powłokę otrzymaną z tego samego rezolu modyfikowanego żywicą alkidolową.

Otrzymano 4.V.54

L i t e r a t u r a

1. J. Szajber, *Chimia i technologia iskustwiennych smol*, Moskwa 1949
2. W. Korszak, S. Rafikow, *Sintez i issledowanie wysokomolekuliarnych wieszczestw*, Moskwa 1949
3. C. Mannich, W. Brose, *Ber.*, 56, 833 (1923)
4. B. Tollens, *Liebigs Ann.* 289, 46 (1896)
5. H. Gault, E. Steckl, *Compt. rend.*, 207, 475 (1938)
6. M. Tiliczenko, L. Zykowa, *Z. prikl. Chim.*, 25, 64 (1952)
7. A. Drinberg, *Technologie plenkoobrazujuszczich wieszczestw*, Moskwa 1948
8. Patent niemiecki 339 107 (1918)
9. Patent szwajcarski 149 429 (1930) (*Chem. Abstr.*, 26, 4970, 1932)
10. Patent kanadyjski 359 682 (1933)
11. Patent USA 2527 853 (1946)
12. Patent angielski 381 686 (1931)
13. H. Kittel, *Farben-Lack und Kunststoff Lexikon*, Stuttgart 1952.

Pianki z polichlorku winylu

Z. Roszkowski

Instytut Tworzyw Sztucznych

679.574.125.1—496

Omówiono własności, zastosowanie i sposób otrzymywania piankowego polichlorku winylu. Podano wyniki badania zależności ciężaru właściwego pianki od zawartości dwunitrylu kwasu azoizomasłowego oraz zawartości plastifikatora.

Рассмотрены свойства, применение и способ получения пенообразного полихлорвинила. Изложены результаты исследования зависимости удельного веса пенообразного материала от содержания динитрила азо-изомасляной кислоты и содержания пластификатора.

Properties, application and method of obtaining expanding polyvinyl chloride have been discussed. The dependence of specific gravity of expanded resins on the content of azoisobutyric dinitrile and of the plasticizer have been given.

Polichlorek winylu można otrzymywać w postaci piankowej, która odznacza się szeregiem cennych własności, związanych zarówno ze strukturą piankową jak i z rodzajem tworzywa. Pianka posiada mianowicie bardzo niski współczynnik przewodnictwa ciepła, niski ciężar właściwy, wysoką zdolność chłonięcia dźwięku i amortyzacji drgań, dobre własności mechaniczne, jest odporna na wodę, także morską, na działanie większości chemikaliów, grzybków i bakterii. Podstawowe jej własności są następujące:

ciężar właściwy	powyżej 0,03
współczynnik przewodnictwa ciepła	około 0,03 Kcal/m ² /°C/h
chłonięcie dźwięku	do 95% (1)
odporność elektryczna	około 2,5 · 10 ¹³ Ω
stała dielektryczna przy około 800°C	około 1,8
tg δ	około 0,3

Wartości te zmieniają się w zależności od wzajemnego stosunku i rodzaju składników pianki. Ciężar właściwy zależy w głównej mierze od ilości środka wywołującego spienienie. Zwykle produkowane materiały są kilkakrotnie lżejsze od korka, który posiada ciężar właściwy 0,22 — 0,26. Przewodnictwo ciepłe jest bliskie przewodnictwu spokojnego powietrza, co pozwala na stosowanie tego materiału w charakterze świetnej izolacji termicznej. Własności elektryczne stawiają go ponadto w rzędzie dobrych izolatorów. Do wad piankowego polichlorku winylu należy zaliczyć przede wszystkim brak odporności na podwyższone temperatury. Tę niekorzystną cechę przekazuje piance samo tworzywo, które nadaje się do użytku w temperaturach poniżej 60°. Dalszą przyczyną, ograniczającą zakres zastosowań pianki jest obecność produktów rozkładu środka spieniającego, które są w pewnych wypadkach toksyczne i mogą nadawać piance nieprzyjemny zapach lub powodować jej zabarwienie. Przeshkodą zasadniczą, hamującą rozwój produkcji tego materiału, jest jego wysoka cena, na którą składają się głównie koszty robocizny i środka spieniającego.

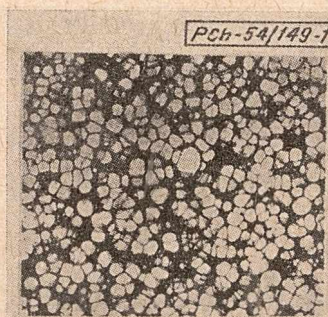
W chwili obecnej piankowy polichlorek winylu używany jest do izolacji ścian w przemyśle samolotowym i okrętowym, do izolacji lodówek i innych podobnych urządzeń, do wykładania ścian w salach kinowych i teatralnych, gdzie wykorzystana jest jego zdolność chłonięcia dźwięku. Z polichlorku winylu wytwarza się poza tym doskonałe pływaki do sieci rybackich, boje i koła ratunkowe, różne pływaki w przemyśle chemicznym, zełwki itp.

Piankowy polichlorek winylu można otrzymywać w dwóch odmianach: twardej oraz miękkiej, przy czym ta ostatnia zawiera większą ilość plastifikatora. Produkowany jest w formie płyt grubości do kilkunastu centymetrów, względnie gotowych wyrobów, jak np. pływaków do sieci.

Strukturę piankową otrzymuje się przez wprowadzenie do tworzywa gazu w postaci odrębnej fazy. Osiągnąć to można w ogólności trzema sposobami: przez mechaniczne „ubicie” piany, przez rozpuszczanie w plastyku gazu obojętnego pod wysokim ciśnieniem i następnie rozprężenie, wreszcie przez wprowadzenie substancji, która w określonych warunkach wydziela gaz.

Pierwszy sposób w przypadku polichlorku winylu nie daje się zastosować. Zastosowanie drugiego sposobu jest zasadniczo możliwe, w praktyce stwarza jednak szereg poważnych trudności technicznych. (2). Niemal wyłącznie stosowany jest sposób trzeci, przy czym w charakterze środków spieniających używane są związki organiczne wydzielające w podwyższonej temperaturze azot, który okazał się najlepszym z możliwych do stosowania gazów ze względu na powolną dyfuzję z plastyku. W liczbie tych substancji znajdują się (3): dwunitryl kwasu azoizomasłowego (nazwa handlowa Porofofor N), azosześciohydrobenzonitryl (Porofofor 254), dwuazobenzonitryl (Porofofor DB), azodwukarboksylan etylu (Porofofor 476), azodwukarbonamid (Porofofor 505 A), benzosulfohydrazyd (Porofofor BSH), N,N'-dwunitrozopięciometylenoczteroamina (Unicel DN, Vulcel BN) i benzylomonohydrazon (Porogene 47).

Najszerze zastosowanie w Niemczech znalazł dwunitryl kwasu azoizomasłowego (2), ze względu na doskonałe działanie pienne. Wadą jego jest toksyczność samego związku jak i produktów rozkładu (4) oraz nadawanie piankom pewnego nieznacznego zapachu.



Warstwa pianki polichlorowinylowej grubości 0,3 mm (powiększenie pięciokrotne)

Pianka polichlorowinylowa zbudowana jest z wielkiej ilości drobnych komórek odznaczających się regularnością kształtów i wymiarów, poprzedzielanych bardzo cienkimi ściankami. Komórki są zamknięte (patrz fotografia) w przeciwieństwie do porowatego polichlorku winylu otrzymywanego na innej drodze i stosowanego do odrębnych celów (5).

Na terenie Instytutu Tworzyw Sztucznych wykonywano pianki w sposób następujący. Substancję spieniającą ucierano starannie z plastifikatorem, po czym po dodaniu polichlorku winylu mieszano jeszcze w ciągu pół godziny. W przypadku pianek bez plastifikatora mieszanie przeprowadzano w młynku kulowym w ciągu 3 godzin. Mieszaninę umieszczano w formie i prasowano w temperaturze 150 — 180° w czasie 10 — 20 minut pod ciśnieniem około 250 at. Forma posiadała kształt pierścienia o średnicy wewnętrznej 50 mm, zewnętrznej 90 mm i grubości 10 mm. Nakrywano ją dwiema płytkami z miękkiego aluminium. Po chłodzeniu płyt grzejnych do temperatury 40—50° otwierano prasę i wyjmowano próbkę, która częściowo ekspandowała o ile zawierała odpowiednio dużą ilość plastifikatora. Po upływie pół godziny próbkę zanurzano w wodzie podgrzanej do 80°, gdzie w ciągu kilku minut następowała właściwa ekspansja.

W charakterze środków spieniających stosowano dwuazobenzonitryl, azosześciohydrobenzonitryl oraz dwunitryl kwasu azoizomasłowego. Dwuazobenzonitryl w proporcjach potrzebnych do otrzymania pianki o niskim ciężarze właściwym nie daje się zastosować, a to z przyczyny swego wysokiego ciepła rozkładu,

które powoduje przegrzanie mieszanki. Staje się ona zbyt płynna, skutkiem czego następuje łączenie się poszczególnych pęcherzyków, co wywołuje rozwarstwienie pianki. Mieszanie dwu-azobenzenu z innymi środkami spieniającymi, jak z dwunitrylem kwasu azoizomasłowego prowadzi do otrzymania materiału o zadowalających własnościach.

Azoseściehydrobenzonitryl oraz dwunitryl kwasu azoizomasłowego dają pianki plastyfikowane o ciężarze właściwym powyżej 0,04 i dobrym wyglądem. Pianki bez plastyfikatora natomiast wykazywały początkowo nieregularność budowy z powodu obecności większych pęcherzy gazu.

Wadę tę usunięto przez stosowanie tabletek o wielkości odpowiadającej wymiarom formy. Struktura w ten sposób otrzymywanych pianek była znacznie lepsza.

Wielki wpływ na jakość pianki wywiera stopień rozdrobnienia środka spieniającego. Dwunitryl kwasu azoizomasłowego otrzymywany przez utlenienie hydrazonitrylu w zawiesinie wodnej jest subtelnie rozdrobnionym proszkiem. Daje on pianki o drobnych regularnych komórkach zaskakująco dokładnie odtwarzające kształty formy. Rekryształizacja związku prowadzi do otrzymania kryształów większych. Wywołują one powstawanie wielkiej ilości dużych komórek, których ścianki pękają podczas ekspansji w gorącej wodzie. Otrzymane pianki mają wysoki ciężar właściwy, komunikujące się częściowo komórki i nieregularny kształt.

Wpływ ilości dwunitrylu kwasu azoizomasłowego na ciężar właściwy otrzymanej pianki ilustruje tablica 1

Tablica 1

polichlorek winylu typu PCU-G cz. wag.	70	70	70	70	70
fosforan trójkrezyłowy „ „	30	30	30	30	30
dwunitryl kw. azoizomasłowego „ „	2	5	10	15	20
ciężar właściwy	0,87	0,40	0,16	0,07	0,055

Z danych powyższych wynika, że w miarę zwiększania zawartości środka spieniającego różnice w ciężarze właściwym szybko maleją.

W tablicy 2 przedstawiona jest zależność ciężaru właściwego od stopnia zmiękczenia pianki.

Tablica 2

polichlorek winylu typu PCU-G	cz. wag.	100	90	80	70	60	50
fosforan trójkrezyłowy „ „	0	10	20	30	40	50	
dwunitryl kw. azoizomasłowego „ „	15	15	15	15	15	15	
ciężar właściwy	0,15	0,11	0,08	0,07	0,07	0,07	0,0

Wyniki te pokrywają się z badaniami Berlina i Sobolewskiego (6) oraz raportami alianckimi (7). Charakterystyczny jest stosunkowo wysoki ciężar właściwy pianek nieplastyfikowanych, mimo stosowania tych samych ilości środka spieniającego. Przyczyny tego należy szukać we własnościach nieplastyfikowanego polichloru winylu, który w temperaturach potrzebnych do ekspansji ma małe wydłużenie przy rozrywaniu, co powoduje rozrywanie ścianek komórek przez rozprężający się gaz. Wydzielanie gazu zaobserwowane podczas pracy uniemożliwia oczywiście pełną ekspansję pianki.

Zamiast fosforanu trójkrezyłowego można stosować estry kwasu ftalowego i podobne, które dają pianki bardziej miękkie o komórkach nieco większych rozmiarów.

Dzięki zamkniętej strukturze komórek oraz własnościom samego polimeru nasiąkliwość pianek wodą jest stosunkowo niska. Dla mieszanki o składzie 70 części polichloru winylu, 30 części fosforanu trójkrezyłowego i 15 części dwunitrylu kwasu azoizomasłowego nasiąkliwość wynosi w pół godziny po 24 godzinnym zanurzeniu 4,8%, w sześć godzin — tylko 0,4%. Po zanurzeniu trwającym 7 dni w pół godziny po wyjęciu wynosi 13,4%, po sześciu godzinach — tylko 1,7%. Pianki bez plastyfikatora są jeszcze mniej nasiąkliwe.

Otrzymano 11.V.54

Literatura

1. N. N., Ind. Plastiques Mod., 5, Nr 4, 1 (1953)
2. H. Lindemann, Kunststoffe, 42, 9 (1952)
3. F. Lober., Angew., Chem., 64, 65 (1952)
4. W. R. Pryer, Ind. Chem. Belge, 14, 175 (1949)
5. Pat. franc. 984438 (1951); pat. szwedzki 133538 (1951)
6. A. A. Berlin, M. B. Sobolewski, Chim. Prom. (1946) nr 10, 13
7. BIOS Final Report Nr 1729

Nowe zaprawy kwaso i ługoodporne utwardzalne na zimno

F. Borowiak

666.778

Instytut Tworzyw Sztucznych

W związku z dużym zapotrzebowaniem przemysłu chemicznego na zaprawy kwaso i ługoodporne do łączenia wykładzin ceramicznych przeprowadzono w ITS szereg badań nad otrzymanymi zaprawami (kitami), które dały wyniki pozytywne.

В связи с большим затребованием химической промышленности на кислото- и щелочноупорные замазки для связывания керамических футеровок были произведены в Институте Пластических Масс с положительными результатами исследования полученных замазок (китов).

To meet the needs of chemical industry for cements resistant to acids and alkalis for the connection of ceramic linings, several investigations on obtained cements have been carried out with positive results at the Institute of Plastics.

Olbrzymi rozwój przemysłu chemicznego w kraju spowodował konieczność zastępowania metali będących często artykułem deficytowym tworzywami sztucznymi i wyrobami ceramicznymi. W związku z tym wzrosło zapotrzebowanie na zaprawy kwaso i ługoodporne stosowane do łączenia wykładzin ceramicznych.

Odpowiednim tworzywem odpornym na kwasy i ługi są stosowane przez Niemców Asplity (1) oraz radzieckie Arzamily (2).

Praca Instytutu Tworzyw Sztucznych polegała na otrzymaniu oraz zbadaniu własności otrzymanych zapraw (kitów):

- a) Kwasoodpornych (Kw)
- b) Kwaso i ługoodpornych (KwŁ)

W pracy naszej opieraliśmy się częściowo na danych z lite-

ratury, które są często dosyć szczupłe i nie zawsze dają się odtworzyć.

Zaprawy kwaso i ługoodporne znalazły zastosowanie przy łączeniu ceramicznych wykładzin antykorozyjnych, przy budowie podłóg, spływów, studzienek itd. oraz do łączenia wykładzin odpornych na korozję w zbiornikach, reaktorach, kadziach itp.

Przy budowie aparatury chemicznej z elementów ceramicznych stosuje się dodatkową warstwę nieprzepuszczalną, zawartą między wykładziną ceramiczną a ściankami reaktora.

Używane są tu bituminy i asfalty a jako lepiszcze — kit ze szkła wodnego z wypełniaczem mineralnym.

Przy stosowaniu zapraw Kw i KwŁ, dzięki ich nieprzepuszczalności, można wyeliminować warstwę izolacyjną, której sposób sporządzenia jest technologicznie bardzo skomplikowany.

Zaprawy (Kity) Kw i KwŁ posiadają następujące własności:

1. Praktycznie są nieprzepuszczalne dla płynów (kit ze szkła wodnego np. jest porowaty).
2. Posiadają wytrzymałość na ściskanie rzędu 800—1000 kg/cm²,
3. Kity Kw i KwŁ posiadają znaczną przyczepność do materiałów ceramicznych, która wynosi 10—12 kg/cm².
4. Spoiny kitów Kw i KwŁ nie podlegają erozji a więc są bardzo trwałe. Poprzednio wymienione zaprawy składają się z dwóch składników, które mieszają się ze sobą dopiero przed użyciem.

Jednym z nich jest roztwór żywicy, drugim — mieszanina napelniacza z katalizatorem. Można też sporządzić zaprawę przez zmieszanie żywicy z napelniaczem do pożądanej konsystencji, a dopiero przed użyciem zaprawy dodać katalizator.

Najlepszą z żywic okazał się rezol niskokondensowany — (lepkość około 70 cp/20°C) uzyskany przez kondensację fenolu z formaliną wobec wodorotlenku sodu jako katalizatora.

Po kondensacji zakwasza się żywicę kwasem solnym, po czym zlewa wydzieloną wodę kondensacyjną. Wydzielony chlorek sodowy usuwa się przez przemywanie wodą.

W celu zwiększenia odporności chemicznej żywicy a tym samym zapraw dodaje się alkohol benzylowy do żywicy Kw, a alkohol benzylowy i α, α' — dwuchlorohydrinę glicerynową do żywicy KwŁ. Ta ostatnia wpływa na zwiększenie odporności na działanie ługów. Alkohol benzylowy jest równocześnie stabilizatorem żywicy. Żywice Kw i KwŁ są kondensowane według odmiennych receptur. Z szeregu zbadanych napelniaczy najlepszymi okazały się: mączka kwarcytowa dla zapraw Kw oraz siarczany baru z dodatkiem mączki kwarcytowej dla zapraw KwŁ.

Dobrymi napelniaczami są: drobno zmielona cegła kwasoodporna i piasek. Nie nadaje się do tego celu ziemia okrzemkowa (duża chłonność żywicy przy mniejszej odporności chemicznej).

Koniecznym warunkiem otrzymania dobrej zaprawy (o zbitej strukturze) jest drobne uziarnienie napelniaczy (ziarna powinny przechodzić przez sito DIN 20—25).

Z badanych utwardzaczy najlepszymi okazały się p-sulfochlorek toluenu oraz kwas benzenosulfonowy (ten ostatni jest bardziej reaktywny). Rola utwardzacza polega na spowodowaniu całkowitej polikondensacji żywicy. Jako utwardzacze nie nadają się ciekłe kwasy (np. solny, fosforowy). Dają one produkt mazisty o znacznie dłuższym czasie utwardzania.

Warunki utwardzania

Jak już wspomniano najlepszym utwardzaczem jest p-sulfochlorek toluenu. Przy 10% zawartości utwardzacza (licząc na masę napelniacza) dla stosunku 70% napelniacza do 30% żywicy zaprawa utwardza się:

w temp. 10°C w ciągu 78 godz.
 „ „ 20°C „ „ 4—5 godz.
 „ „ 70°C „ „ 1 min.

Aby uzyskać zupełne utwardzenie i chemiczną odporność elementów kitowanych, należy je stosować po kilku dniach od chwili ich sporządzenia. Poza tym elementy te należy przed ich użyciem suszyć w temperaturze około 100°C w ciągu kilku godzin.

Zużycie zaprawy Kw i KwŁ

Na 1 kg zaprawy potrzeba 0,3—0,4 kg roztworu żywicy i 0,7—0,6 kg proszku zawierającego napelniacz z przyśpieszczem. Ciężar właściwy świeżo przygotowanej zaprawy wynosi ok. 2,15 kg/l.

Dla przycementowania 1 m² płyt ceramicznych, zależnie od ich wielkości, potrzeba około 8 litrów zaprawy, a dla ich za fugowania potrzeba około 2 l zaprawy licząc na 1 m² powierzchni.

Badanie kwaso i ługoodporności

Badania przeprowadzono w specjalnym aparacie do badań chemoodporności. Składa się on z dwu naczyń kulistych, które przedziela płyta z masy badanej.

W jednym naczyniu znajduje się substancja atakująca a w drugim woda z odpowiednim wskaźnikiem, który wskazuje kiedy kwas względnie ług „przebił” płytkę badaną.

W niniejszych badaniach używano płytek sporządzonych z 30% żywicy i 70% napelniacza.

Grubość badanych płytek wynosiła 3 mm. Wyniki chemoodporności należy uważać za pozytywne, co ilustruje poniższa tabela.

Rodzaj płytki i warunki działania	U w a g i
Płytki Kw pod działaniem stęż. kwasu solnego temp. 30°C	Po 100 godz. grzania nie zauważono żadnych zmian w strukturze płytki
Płytki KwŁ pod działaniem 18% ługu sodowego, temp. ok. 108°C	Po 60 godz. grzania brak przebiccia i widocznych zmian w strukturze
Płytki Kw pod działaniem 18% ługu sodowego, temp. ok. 108°C	Po 10 godz. grzania nastąpiło przebiccie z uszkodzeniem płytki
Płytki Kw pod działaniem 36% ługu sodowego, temp. 125°C	Po 5,5 godz. nastąpiło przebiccie i naruszenie struktury

Masa Kw nie nadaje się do pracy w środowisku silnych alkaliów. Ponadto badano ubytek wagowy płytek Kw i KwŁ o wymiarach 4,5 × 2,5 × 0,3 cm w tych samych warunkach.

Czas działania stęż. kw. solnym w godz. w temp. ok. 90°C	Ubytek płytek Kw	(% wagowy) KwŁ
6	0,62	0,54
10	0,74	0,68
20	0,87	0,75
50	1,95	1,84
100	3,84	2,55

Czas działania 18% ługu sodowego w godz. w temp. ok. 108°C	Ubytek płytek (% wagowy)	
	Kw	KwŁ
5	1,38	0,96
10	*)	1,42
15		1,85
30		2,52
50		3,65

Poniżej przytaczamy wyniki badań dla zaprawy KwŁ. W środowisku korodującym o składzie: 0,6 g NaOH/l, 0,4 g Cl₂/l w temp. 50°C ± 20°C

1. Pomiar na rozrywanie na aparacie Michaelisa

Środowisko	Czas próby w tygodniach	Wytrzymałość na rozrywanie w kg/cm ²		
nie korodujące	4—5	6,5 — 6,8	8,5	
	1	8,8	10,0	—
korodujące	2	6,9	10,0	8,8
	3	—	8,5	—

Jak widać wstępna ocena przyczepności zaprawy KwŁ jest pozytywna.

2. Wytrzymałość na ściskanie

Próbki: kostki o średnicy 25 mm i o wysok. 15 mm

Srodowisko	Czas próby w tygodniach	Wytrzymałość na ściska- nie w kg/cm ²
niekorodujące w temp. pok.		460 — 526
korodujące	1	574 — 508
"	2	570 — 550
"	3	468 — 526

*) Po 10 godz. ogrzewania w tym środowisku płytka Kw popękała i wykazała duże zmiany w swojej strukturze.

Przyczepność powyższej zaprawy do płytek w środowisku niekorodującym wynosiła 10 i 8 kg/cm², zaś w ciągu 3 tygodni

oddziaływanie środowiska korodującego równało się 7,5 i 6,9 kg/cm².

Z powyższych badań wynika, że zbadana zaprawa ługoodporną KwL jest materiałem, który po kilku tygodniach działania medium korodującego nie zmienia własności, jakie posiadał po sporządzeniu i przechowywaniu w powietrzu bez działania środowiska korodującego.

Otrzymano 13.V.54

Literatura

1. CIOS XXXIII Rap. 26 131—133
2. P. N. Grigoriew, I. M. Doronienkow, Chemiczeski stojkije poly, Moskwa 1951

Drukowanie folii polichlorowinyłowej

J. Iskra

Instytut Tworzyw Sztucznych

Zakład Klejów Syntetycznych

679.574.125.1—416:655.34

Podano recepturę farby do folii polichlorowinyłowej i opisano dwie metody drukowania tej folii. Jedna z tych metod — mało wydajna — umożliwia jednak osiągnięcie niezwykle efektów artystycznych. Druga — jest metodą ciągłą pozwalającą na drukowanie tanich estetycznych folii w skali przemysłowej.

Изложена рецептура краски полихлорвинилового фильма и описаны 2 метода печатания этого фильма. Один из этих методов отличается небольшой производительностью, однако художественные эффекты получаемые благодаря его применению очень ценны. Второй метод является непрерывным методом, при помощи которого можно печатать дешевые и эстетические фильмы в промышленном масштабе.

Prescription of preparing paints for polyvinyl chloride film and two methods of printing this film have been given. The first (uneconomical) method enables to obtain unusual artistic effects, the second, a continuous method, permits printing cheap films on an industrial scale.

Wyroby z drukowanej folii polichlorowinyłowej, jak np. obrusy, firanki, płaszcze i peleryny przeciwdeszczowe, fartuchy, tak szeroko rozpowszechnione za granicą ze względu na praktyczność, estetyczny wygląd i niską cenę, nie były dotychczas u nas produkowane.

By zlikwidować tę lukę i dać ludności tanie, praktyczne i ładne wyroby, zgodnie z wytycznymi IX Plenum KC PZPR, PKPG postawiła z początkiem stycznia br. przed przemysłem tworzyw sztucznych zadanie uruchomienia produkcji drukowanej folii polichlorowinyłowej jeszcze w I kwartale br.

Zadanie było trudne, gdyż w niespełna 3 miesiące należało zdecydować o wyborze takiej metody drukowania, która by wykorzystwała istniejące urządzenia drukarskie, nie wymagała wielkich nakładów inwestycyjnych, ponadto trzeba było opracować farbę drukarską, dostosowaną do istniejących urządzeń i opartą na surowcach dostępnych w kraju. Z tego też względu nie było czasu na sprawdzenie sporej ilości recept na farby drukarskie podanych w literaturze fachowej.

Farby do drukowania folii z tworzyw sztucznych można w zasadzie podzielić na dwie grupy:

- 1) Farby oparte na roztworach tego samego tworzywa, z którego jest zrobiona folia, w odpowiednim rozpuszczalniku. Dla folii PCW takim rozpuszczalnikiem jest praktycznie biorąc jedynie cykloheksanon.
- 2) Farby oparte na roztworach żywic, odznaczających się przyczepnością do powierzchni tworzywa, z którego jest zrobiona folia, przy użyciu rozpuszczalników, które nie rozpuszczają tworzywa folii. Do tego typu należą roztwory chlorowanego polichloru winylu (tzw. żywicy PC) w rozpuszczalnikach obojętnych względem PCW jak np. toluen, ksylen, estry, chlorowcopochodne i in.

Zastosowaliśmy farbę, należącą do pierwszej grupy, tj. opartą na roztworze PCW w cykloheksanie, z tego względu, że oba te surowce są w dostatecznej ilości dostępne w kraju, ponadto mieliśmy już pewne doświadczenie z tego rodzaju farbą, gdyż parę lat temu opracowaliśmy dla przemysłu farbę do znakowania rurek polichlorowinyłowych, opartą właśnie na roztworze PCW w cykloheksanie.

Niemniej jednak, mimo że chlorowany polichlorek winylu nie jest jeszcze produkowany u nas w większej skali, były prowadzone równoległe prace zarówno w ITS jak i w Inst. Farb i Lakierów nad farbami na bazie chlorowanego polichloru.

W chwili obecnej, gdy chodziło o natychmiastowe niemal rozpoczęcie produkcji drukowanej folii na dużą skalę, jedynie realne było zastosowanie farby na cykloheksanie. Jednakże z chwilą, gdy chlorowany polichlorek będzie produkowany u nas w skali przemysłowej, przejdzie się z pewnością na farby na chlorowanym polichloru, gdyż cykloheksanon jest zbyt cennym surowcem, by jako rozpuszczalnik mógł uchodzić w powietrze w czasie drukowania.

Farba nasza składa się z 15% roztworu PCW typu F w cykloheksanie z dodatkiem 20—25% pigmentu. Z roztworu tego i pigmentu przyrządza się pastę, przecierając ją kilkakrotnie na walcach. Bezpośrednio przed drukowaniem rozcieńcza się pastę do odpowiedniej konsystencji octanem butylu.

Z kilkunastu technik drukarskich stosowanych przy drukowaniu folii z tworzyw sztucznych znaleźliśmy 8 opisanych w literaturze, z których zdążyliśmy opracować jedynie 2 (metoda „filmdruku“ i metoda wkłesłodrukowa).

Metoda filmdruku

Na ramie drewnianej napięta jest gęsta siatka (gaza mylniska lub siatka fosforobrazowa), którą powleka się na całej powierzchni roztworem żelatyny, uczulonej na światło przez dodatek dwuchromianu potasu. Po wyschnięciu naświetla się na niej wzory wyrysowane tuszem na kliszy szklanej, w aparacie podobnym do znanego wszystkim powiększalnika fotograficznego. W miejscach nienaświetlonych żelatyna zachowuje nadal rozpuszczalność w wodzie, miejsca naświetlone zaś stają się w wodzie nierozpuszczalne. Wzór wywołuje się więc przez przepłukanie siatki wodą. Po wyschnięciu film jest w zasadzie gotowy, jednakże powierzchnie zaklejone żelatyną wzmacnia się jeszcze przez podmalowanie odpowiednim lakierem.

Folię rozkłada się na stole obitym filcem i ceratą, na folię nakłada się ramę z filmem. Do ramy nalewa się z brzegu odpowiednią ilość farby, którą przeciera się po powierzchni filmu

kilkakrotnie za pomocą tzw. „rachli“, tj. listwy drewnianej, do której przymocowany jest pasek z gumy. Ramę podnosi się ostrożnie, a odbity na folii wzór pozostawia się do wyschnięcia.

Metoda ta jako ręczna jest mało wydajna, zużycie farby jest stosunkowo duże, pozwala ona jednak na stosowanie nieograniczonej liczby kolorów i umożliwia osiąganie niezwykłych efektów artystycznych. Metoda ta nadaje się szczególnie dla warsztatów spółdzielczych, jest bardzo prosta i nie wymaga wielkich nakładów inwestycyjnych. Obecnie jednak nie jest jeszcze aktualna, gdyż zużycie farby jest w tej metodzie duże, póki więc dysponujemy tylko farbami na cykloheksanonie nie możemy sobie na to pozwolić. Kiedy będziemy jednak posiadać tanie farby na chlorowanym polichloru winylu, należałoby tę metodę rozpowszechnić, albowiem można by uzyskać naprawdę piękne i artystyczne wyroby zwłaszcza stosując wzory oparte na motywach ludowych, które mogłyby nawet zdobyć powodzenie za granicą i stać się przez to artykułem eksportowym.

Metoda wkleśłodrukowa (ciągła maszynowa)

W tej metodzie zastosowaliśmy maszyny drukarskie używane do drukowania ceraty.

Maszyna taka składa się z obracającego się walca miedzianego, na powierzchni którego wygrawerowane są wkleśła wzory. Wzór jest wygrawerowany bardzo płytko tak, że warstewka nakładanej na folię farby jest b. cienka a więc i zużycie farby jest b. oszczędne. Za pomocą walca drewnianego zanurzonego do połowy w wanience z farbą nakłada się grubą warstwę farby na miedziany walec drukujący. Nadmiar farby zbiera nóż docięnięty pod ostrym kątem do powierzchni walca drukującego, dzięki czemu tylko wkleśłości powierzchni są wypełnione farbą, wypukłości natomiast są przez nóż oczyszczone z farby.

Folia jest dociskana do powierzchni walca drukującego za pomocą walca gumowego.

Metoda ta, jako ciągła i maszynowa jest właściwą metodą przemysłową pozwalającą na masową produkcję tanich, estetycznych i łatwo dostępnych dla szerokich mas foli drukowanych.

Otrzymano 4.V.1954.

Tworzywa sztuczne w krajowym przemyśle motoryzacyjnym

J. Jaworski

679.5:629.113

Biuro Konstrukcyjne Przemysłu Motoryzacyjnego

Podano przegląd prób nad zastosowaniem tworzyw sztucznych do wyrobu elementów krajowych pojazdów mechanicznych.

Дан обзор попыток применения пластмасс к продукции элементов автомашин.

A survey of experimental application of plastics in producing details of motorized vehicles has been given.

Laboratoria Biura Konstrukcyjnego Przemysłu Motoryzacyjnego, a wśród nich przede wszystkim Laboratorium Materiałów Nietałów, prowadzą systematyczne badania nad możliwościami zastosowania tworzyw sztucznych w pojazdach mechanicznych.

W badaniach tych B. K. P. Mot. korzysta ze współpracy instytucji naukowo-badawczych, a głównie Instytutu Tworzyw Sztucznych oraz zakładów przemysłu tworzyw sztucznych i przemysłu motoryzacyjnego.

W wyniku dotychczasowych badań laboratoryjnych poprzedzonych skrupulatną analizą techniczną i ekonomiczną wprowadzono do badań eksploatacyjnych szereg elementów z tworzyw sztucznych w samochodzie Star 20, ciągniku Ursus, w motocyklach SHL i Junak i w prototypach innych pojazdów mechanicznych, zbudowanych w B. K. P. Mot.

W samochodach Star 20 badane są w eksploatacji różne rodzaje łożysk ślizgowych, jak tuleje łożyskowe resorów, łożyska wału rozrządu, mechanizmu hamulcowego, mechanizmu kierowniczego, skrzyni biegów i inne z tkanin bakelizowanych pod nazwą nowotekst, koła zębate napędu rozrządu, podkładki oporowe koronek i satelitów w tylnym moście, uszczelki ślizgowe pompy wodnej itp. z tego samego tworzywa.

Warunki pracy niektórych rodzajów łożysk są bardzo trudne, np. tuleje łożyskowe resorów pracują pod naciskiem około 50 kg/cm² i narażone są ponadto na obciążenia dynamiczne, a łożyska wału rozrządu pracują przy szybkości obrotowej około 4,3 m/s w temperaturze do około 100°C również pod obciążeniami dynamicznymi.

Uzyskane wyniki jak dotąd są zadowalające. Samochody Star 20, na których badane są części z tworzyw sztucznych, mają wprawdzie dopiero przebiegi powyżej 20.000 km, lecz nienaganna praca większości badanych części, brak jakichkolwiek dostrzegalnych luzów lub wyrobień pozwala przypuszczać, że osiągnąć one wymagany przebieg, tj. 40.000 km dla silnika i 70.000 km dla podwozia.

W czasie prób łożysk wału rozrządu stwierdzono, że po niewielkim przebiegu łożyska zaczęły się obracać w gniazdach.

Fakt ten został spowodowany brakiem specjalnego zabezpieczenia łożysk przed obrotem. Zabezpieczenie takie uważano za zbędne wobec dużego wcisku, który został zastosowany i który dobrano na podstawie uprzednich badań laboratoryjnych.

W wyniku tych badań ustalono, że średnice zewnętrzne tulei łożyskowych powinny być o 0,8 — 1,25% większe niż średnice gniazd, w których te tuleje mają być osadzone.

W przypadku łożysk wału rozrządu zastosowano nadmiar na wcisk wynoszący 1% średnicy zewnętrznej tulei łożyskowej, który, jak się później okazało nie zabezpieczył jednak tulei przed obrotem.

Zwiększenie tego nadmiaru uznano za niewskazane, gdyż mogłoby to prowadzić do naruszenia spójności wewnętrznej tworzywa warstwowego.

Sprawę rozwiązano przez wprowadzenie zabezpieczenia mechanicznego i dalsza eksploatacja łożysk wału rozrządu przebiega prawidłowo.

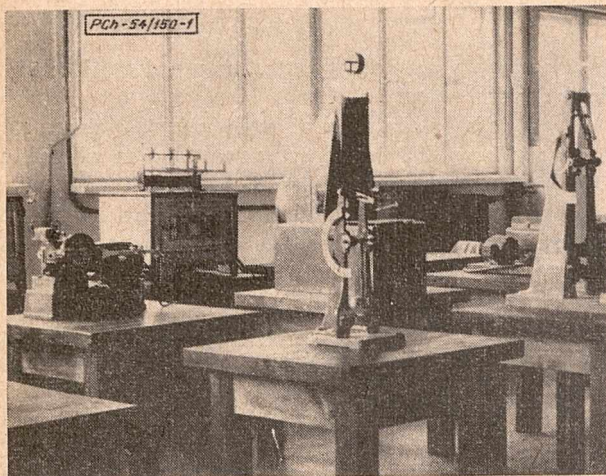
Nadmiar 0,8 — 1,25% dla pozostałych tulei łożyskowych okazał się właściwy.

Przy ustalaniu niezbędnych luzów uwzględniano szczególnie starannie warunki pracy poszczególnych łożysk i własności zastosowanego tworzywa. W niektórych przypadkach, gdy w grę wchodziły łożyska pracujące w temperaturze otoczenia pod wysokimi obciążeniami statycznymi i dynamicznymi a przy małych szybkościach poślizgu, zastosowano takie luzy jak w łożyskach metalowych.

W innych przypadkach, gdy łożyska miały pracować w wysokiej temperaturze przy dużych szybkościach poślizgu i przy obfitym smarowaniu, zastosowano luzy w granicach od 0,05 mm do 0,2 mm zależnie od średnicy łożyska.

Przed zamontowaniem i ostateczną obróbką średnicy wewnętrznej tuleje łożyskowe poddawane były „obróbce termicznej“ w oleju o temp. 100°C w ciągu 50 lub 100 godzin.

Koła zębate napędu rozrządu w silnikach samochodu Star 20 osiągnęły w niektórych przypadkach powyżej 40.000 km i są już stopniowo wprowadzane do produkcji



Fot. 1 — Fragment Laboratorium Materiałów Niemetalowych

Sprzęgła cierne z okładzinami łączonymi z tarczą stalową bez nitów lub kleju metodą opracowaną przez B. K. P. Mot. zostały już pomyślnie wypróbowane pod względem eksploatacyjnym na kilku samochodach Istar 20 i obecnie przygotowuje się do wprowadzenia na większą serię tych samochodów. Poza elementami wymienionymi powyżej w opracowaniu laboratoryjnym znajduje się szereg innych elementów z tworzyw sztucznych dla samochodu Istar 20, jak łożyska ślizgowe wału korbowego ze steelonu przewidziane do pracy w temperaturze do 120°C pod naciskiem do 70 kG/cm² i przy szybkości obrotowej do około 11 m/sek, łożyska przegubów Kardana, wirniki pomp wodnych z bakelitu, niektóre elementy galanteryjne do autobusów Star i inne.

Wykonywane są również próbne tablice rejestracyjne z tzw. laminatów mocnikowych do samochodów i motocykli.

W ciągniku Ursus badane są w eksploatacji różne łożyska ślizgowe, jak np. tuleje łożyskowe sworzni zwrotnicy, i wśosów zwrotnych z nowotektu i inne elementy.

Zostały one wprowadzone do badań przez Zakłady Mechaniczne Ursus we współpracy z B. K. P. Mot., które opracowało zagadnienie od strony konstrukcyjnej i technologicznej.

Niektóre łożyska ślizgowe w ciągniku osiągnęły już przebiegi wyższe od analogicznych łożysk z brązu lub mosiądzu. Tak np. w jednym z ciągników tuleje sworzni zwrotnicy przepracowały około 4000 godzin a więc ponad trzy razy więcej niż te same części z mosiądzu.

Pozytywne wyniki badań eksploatacyjnych na kilku ciągnikach umożliwiły przygotowanie ostatnio większej serii ciągników z częściami z tworzyw sztucznych do eksploatacji doświadczałnej.

Można mieć nadzieję, że już w niedługim czasie szereg elementów z tworzyw sztucznych wejdzie do normalnej produkcji ciągników.

W motocyklu SHL zastosowane zostaną w najbliższym czasie przez Warszawską Fabrykę Motocykli w ścisłej współpracy z B. K. P. Mot. różne części z tworzyw sztucznych, np. pokrycia rączek kierownicy z plastifikowanego polichloru winylu, osłony pancerza linek sprzęgła, hamulca i gazu oraz osłony przewodów elektrycznych z tego samego tworzywa. Zamierzone jest wprowadzenie również kilku innych, przeważnie drobnych elementów, z tworzyw sztucznych.

W motocyklu Junak rozpoczęto badania eksploatacyjne kilku rodzajów małych kół zębatach ze steelonu (o ciężarze do 35 G). Koła te wykonane zostały na razie z krążków, lecz w opracowaniu jest metoda wtryskiwania gotowych kół zębatach.

Z dotychczasowych prób nie da się wyciągnąć jeszcze żadnych wniosków, gdyż koła steelonowe stosowane są w motocyklach dopiero od niedawna.

W opracowaniu laboratoryjnym znajdują się łańcuchy motocyklowe (i rowerowe) z rolkami steelonowymi, które powinny wejść już w najbliższym czasie do badań eksploatacyjnych.

W przygotowaniu znajdują się koszycki łożysk tocznych ze steelonu.

W innych pojazdach mechanicznych, których prototypy zostały wybudowane przez B. K. P. Mot., wprowadzono różne części z tworzyw sztucznych, m. in. łożyska czopów kulistych z bakelitu włóknistego, które pomyślnie przeszły przez próby eksploatacyjne. Łożyska te w bardzo trudnych warunkach pod wysokimi obciążeniami dynamicznymi przy „smarowaniu” olejem pomieszanym często z piaskiem wykazały jedynie nieznaczne zużycie.

Jak można się zorientować z powyższego przeglądu Biuro Konstr. Przemysłu Motoryzacyjnego wprowadza tworzywa sztuczne do budowy pojazdów mechanicznych głównie na miejsce metali kolorowych, a więc przede wszystkim miedzi, brązu, mosiądzu, czy stopów łożyskowych.

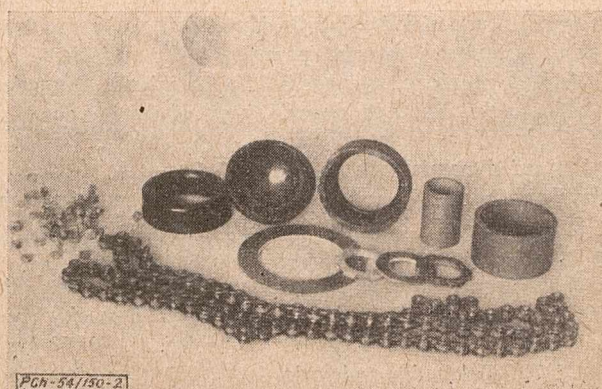
W niektórych przypadkach czynione są próby zastąpienia żeliwa lub stali tworzywami sztucznymi, głównie dla podniesienia jakości technicznej pojazdów (np. dla uzyskania cichobieżności przekładni zębatych przez wprowadzenie kół zębatych z tworzyw sztucznych) oraz dla ułatwienia technologii wytwarzania niektórych części (np. rolek do łańcuchów rolkowych, koszyków do łożysk tocznych itp.).

Zastosowanie tworzyw sztucznych w szeregu innych elementów pojazdów mechanicznych, np. metakrylanu metylu lub tworzyw poliestrowych w reflektorach zamiast szkła, polistyrenu lub innych tworzyw wtryskowych na skrzynki akumulatorowe, elementy galanteryjne i in. zamiast ebonitu i metali lekkich, odkładane jest do chwili uruchomienia przemysłowej produkcji tych tworzyw.

Brak tych tworzyw jednak daje się już dotkliwie odczuwać. Gdyby badania eksploatacyjne dotychczas wprowadzonych elementów z tworzyw sztucznych dały wyniki pozytywne, tj. gdyby wprowadzone elementy osiągnęły przebiegi co najmniej równe przebiegom analogicznych elementów metalowych, to przemysł motoryzacyjny zaoszczędziłby w skali rocznej około 35 000 kG metali kolorowych uwzględniając tylko ciężar gotowych elementów.

Osiągnięty zostałby również zysk na robociźnie oraz na koszcie samych materiałów, gdyż, jak to wynika z umieszczonej tablicy, tworzywa bakelitowe są tańsze od miedzi, mosiądzu, brązu, chromu, cyny i stopów łożyskowych w stosunku do kosztu za jednostkę objętości tych materiałów.

W przyszłości Biuro Konstrukcyjne Przemysłu Motoryzacyjnego rozszerzać będzie zakres stosowania tworzyw sztucznych



Fot. 2

T a b l i c a

ZESTAWIENIE ORIENTACYJNYCH CEN NIEKTÓRYCH TWORZYW SZTUCZNYCH I METALI

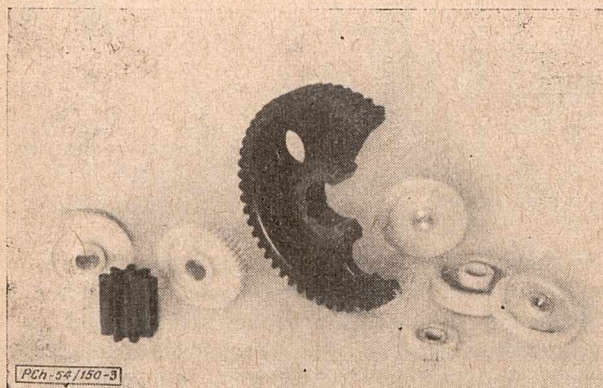
L.p.	Nazwa materiału	Blizsze określenie materiału	Ciężar właściwy G/cm ³	Cena za 1 kG w zł	Cena za 1 dcm ³ w zł
1	Stal	C 12	7,85	1,51	12,0
2	PCW-uplastyczniony	walcowany, miękki	1,3 — 1,38	10,79	ok. 15,0
3	Cynk	—	7,1	2,40	17,0
4	Bakelit	tłoczywo	1,4	12,54	18,0
5	Aluminium	walcownicze	2,7	7,05	19,0
6	Żeliwo	w odlewach	7,35	3,0	22,0
7	Bakelit	napełn. skrawki tkaniny	1,4	16,32	23,0
8	PCW-twardy	plyty prasowane	1,4	16,36	23,0
9	Mieszanka mocznikowa	tłoczywo	1,5	21,30	32,0
10	Ołów	—	11,94	3,15	38,0
11	Galalit	I gatunek	1,34	31,92	43,0
12	Bakelit	włóknisty	1,4	35,50	50,0
13	Bakelit	plyty, tkanina bakeliz.	1,36	40,0	54,0
14	Mosiądz	—	8,5	8,00	68,0
15	Miedź	—	8,9	8,25	73,0
16	Stal	nierdzewna	7,85	10,00	78,0
17	Stal	kwasoodporna	7,85	13,00	102,0
18	Steelon	krajanka	1,15	90,00	103,0
19	Nikiel	—	8,85	12,90	114,0
20	Stop łożyskowy	PbSn16Sb16Cu2	10,30	11,80	122,0
21	Brąz cynowy	—	8,8	14,00	123,0
22	Chrom	—	6,60	34,20	224,0
23	Cyna	—	7,3	36,00	253,0
24	Stop łożyskowy	SnSb11Cu6	7,32	37,00	271,0

w pojazdach mechanicznych w miarę wzrostu globalnej produkcji tworzyw i ich asortymentu.

Rozszerzane będą również własne badania laboratoryjne na aparaturze typowej i specjalnej (np. do badania przepon

rzyw Sztucznych i innych placówek naukowo badawczych również ten problem zostanie pomyślnie rozwiązany.

Otrzymano 14.V.54

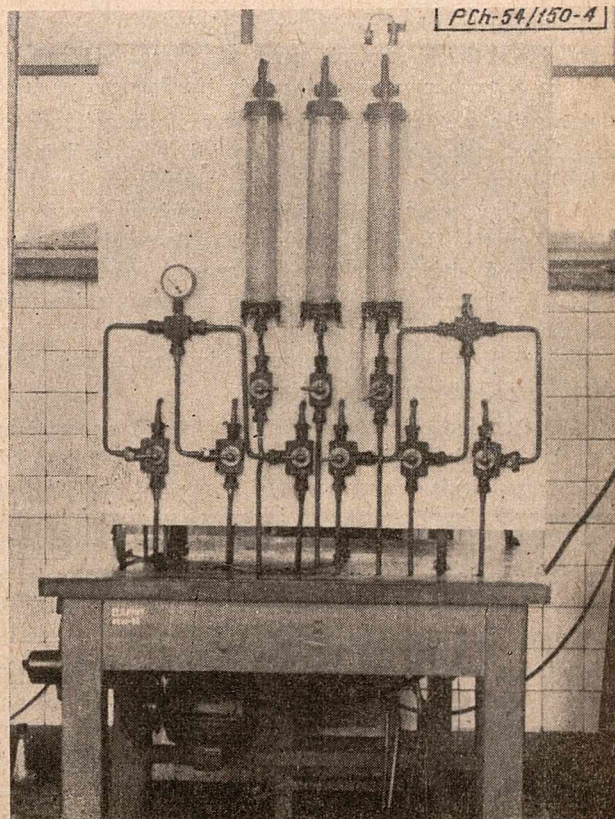


Fot. 3

z tworzyw sztucznych do pomp paliwowych, kół zębatach, łożysk itp. w warunkach pracy) oraz badania eksploatacyjne dla osiągnięcia pełnej swobody w operowaniu tworzywami sztucznymi przez dokładne poznanie ich własności.

Z ważniejszych prac, które w najbliższej przyszłości zostaną podjęte, należy wymienić przede wszystkim prace doświadczalne nad budową nadwozi samochodowych z tworzyw sztucznych.

Można mieć nadzieję, że wspólnym wysiłkiem Biura Konstrukcyjnego Przemysłu Motoryzacyjnego oraz Instytutu Two-



Fot. 4 — Widok aparatu do badania przepon z tworzyw sztucznych

Regulacja temperatury form do prasowania tworzyw termoutwardzalnych

A. Falkowski

621.316.74:621.365.39

Instytut Tworzyw Sztucznych

Scharakteryzowano stosowane dotychczas typy termoregulatorów elektrycznych. Podano opis budowy i zasadę działania nowego termoregulatora opracowanego w ITS.

Дана характеристика применяемых дотеперь электрических терморегуляторов разного рода. Описана конструкция и сущность действия нового терморегулятора, разработанного в Институте Пластических Масс

The electric thermoregulators applied till now have been characterized. The design and the principle of operation of a new thermoregulator built at the Institute of Plastics have been given.

Zagadnienia elektrotermiczne w przemyśle przetwórczym tworzyw termoutwardzalnych są najtrudniejszym problemem do realizacji. Już samo obliczenie mocy grzejnej form do prasowania nastręcza wiele trudności. Wahanie napięcia sieci elektrycznej i zmienność strat ciepłych komplikują zagadnienie.

Oprócz obliczenia mocy grzejnej i wyeliminowania strat ciepłych najbardziej palącą kwestią jest regulacja temperatury. Zasada automatycznej regulacji temperatury jest powszechnie znana. Polega ona na włączaniu i wyłączaniu dopływu energii cieplnej przez element sterujący zwany również czujnikiem. Stosowane u nas czujniki zarówno krajowej produkcji jak i zagranicznej niestety nie zdają egzaminu. Choć w pierwszych latach po wojnie niektóre zakłady dysponowały pewną ilością termoregulatorów bądź to poremanentowych, bądź pochodzących z importu, zarówno jedne jak i drugie uległy w bardzo szybkim czasie zniszczeniu, często na skutek nieumiejętnej obsługi. Do tych ostatnich należały regulatory typu M. P. produkcji CSR.

W niektórych zakładach w sporadycznych wypadkach brak termoregulatorów próbowano zastąpić przez pomiar temperatury wykonywany najczęściej przy pomocy soli topikowych lub termometrów rtęciowych. Sposób ten, aczkolwiek niezbyt ekonomiczny, dawał dzięki kontroli temperatury możliwość regulowania jej za pomocą ręcznego włączania i wyłączania grzejnika.

Jak wynika z powyższego temperatura form zależna była tylko od wyczucia obsługującego prasę i była, ogólnie rzecz biorąc, dziełem przypadku. Taki stan rzeczy powodował duży odsetek braków przez stosowanie niewłaściwej temperatury. Dopiero Instytut Tworzyw Sztucznych doceniając ogromną rolę zagadnień elektrotermicznych rozpoczął opracowywać temat pt. „Elektryczne grzanie form do prasowania i regulacja temperatury”. Już na samym wstępie prac okazało się, że przy opracowaniu powyższego tematu niezbędny jest udział Zakładu Elektrotermii Instytutu Elektrotechniki.

Po nawiązaniu współpracy pomiędzy wyżej wspomnianymi instytucjami naukowymi, rozszerzono temat obejmując jednocześnie zagadnienie suszenia i podgrzewania tworzyw termoutwardzalnych. Przebieg prac zaplanowano na dwa lata. Pierwszy rok pracy przyniósł wyniki w dziedzinie termoregulacji. Prace nad regulacją temperatury polegały bądź na znalezieniu odpowiedniego urządzenia wśród istniejących, bądź na skonstruowaniu nowego.

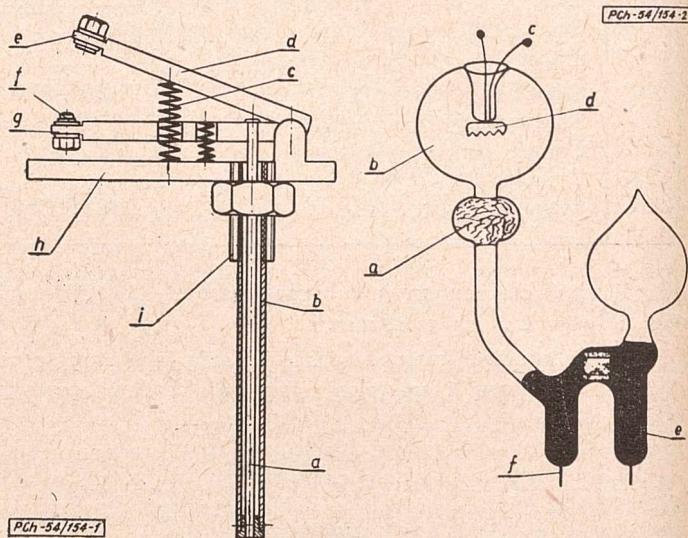
Z urządzeń istniejących zbadano regulator M. P. produkowany w CSR. Jeśli chodzi o urządzenia nowe, to skonstruowano trzy egzemplarze, zbadano i wytypowano jeden z nich do produkcji. Pierwszym z trzech powyższych aparatów był tzw. dawkownik energii lub impulsator zbudowany w Instytucie Elektrotechniki, drugi — regulator dylatacyjny skonstruowany przez Zakłady M-14, trzeci regulator FA-MIG skonstruowany przez pracowników ITS: ob. T. Andrzejewskiego i autora artykułu.

Ten ostatni przyrząd został zgłoszony w Urzędzie Patentowym jako udoskonalenie techniczne pod numerem 2704.

Poniżej podano wyniki badań nad termoregulatorami przeprowadzane przez Zakład Elektrotermii Instytutu Elektrotechniki.

Regulator M. P. produkcji CSR

Regulator typu M. P. przedstawiony jest na rysunku schematycznym (rys. 1).



Rys. 1-a — pręt stalowy, b — rurka glinowa, c — sprężynka powrotna regulacyjna, d — dźwignia górna, e — styk górny, f — styk dolny, g — dźwignia dolna, h — podstawa, i — śruba mocująca w formie.

Rys. 2-a — wata, b — bańka z gazem, c — zasilanie grzejniczka ogrzewającego gaz, d — grzejniczek ogrzewający gaz, e — rtęć, f — odprowadzenie do wyłącznika.

Działanie jego opiera się na zasadzie różnicy rozszerzalności glinu i stali. Różnica rozszerzalności liniowej tych dwóch metali wynosi 0,000012. Przy długości czujnika 98 mm i przy wzroście temperatury o jeden stopień pręt ruchomy przesunie się o 0,01 mm działając na dźwignię o przekładni 1 : 9.

Czujnik umieszczony w miejscu ogrzewanym wydłuża się pod wpływem przyrostu temperatury powodując rozerwanie styków i przerwanie dopływu prądu sterującego przełącznik. Przełącznik specjalnej budowy przeznaczony do sterowania wyłącznika przedstawiony jest na rys. 2. Mała moc odłączalna regulatora zmusza do stosowania oryginalnych przełączników, gdyż prąd powyżej 30 mA powoduje nadpalanie a nawet spiekanie styków.

Przy zachowaniu powyższych warunków regulator pracuje dobrze, regulując temperaturę z dokładnością $\pm 10^\circ\text{C}$.

Impulsator — dawkownik energii

Impulsator został skonstruowany przez Zakład Elektrotermii Instytutu Elektrotechniki. Działanie jego polega na włącza-

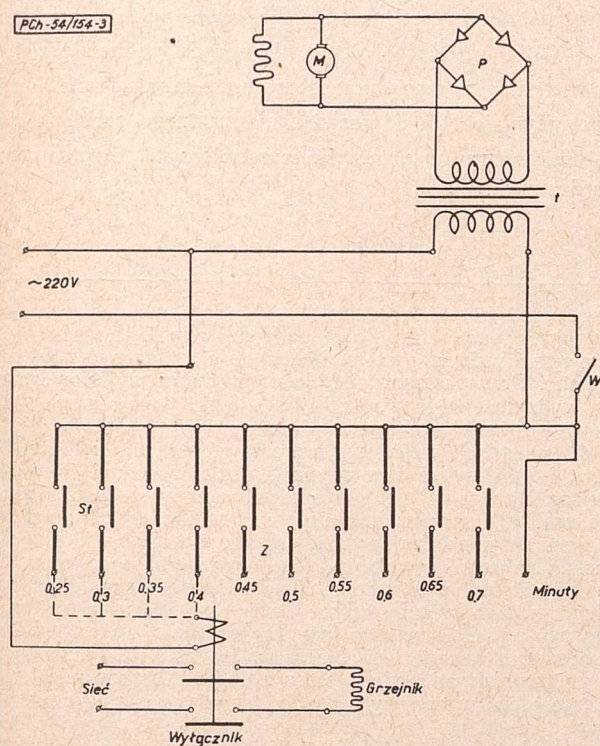
niu i wyłączaniu grzejników w pewnych określonych odstępach czasu.

Budowa. W skład budowy impulsatora wchodzi następujące elementy:

1. M — silniczek napędowy
2. P — przekładnia zębata
3. W — wałek obracający krzywki
4. K — krzywki
5. St — styki
6. z — zaciski wyjściowe
7. w — wyłączniki
8. t — transformator
9. p — prostownik

Działanie

Silniczek na prąd stały 12/24 V zasilany z napięcia sieci poprzez transformator i prostownik w układzie Graetza napę-



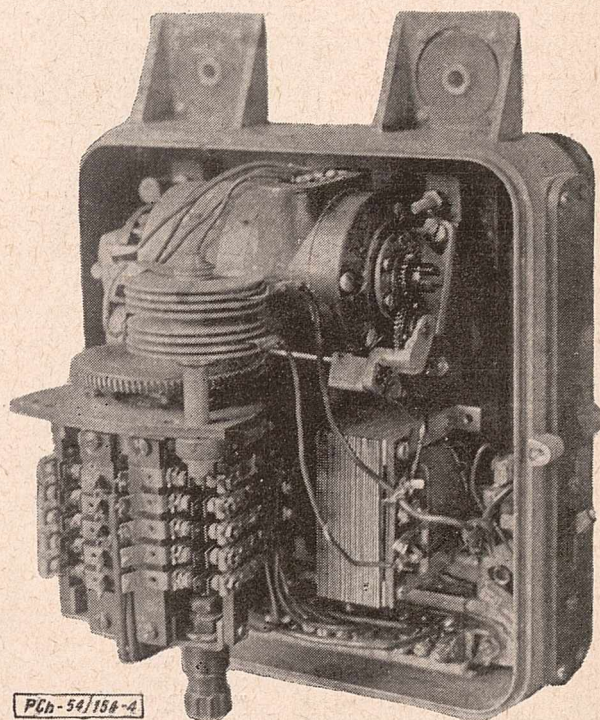
Rys. 3 — Schemat ideowy impulsatora.

dza poprzez przekładnię zębatą wałek, na którym umieszczone są krążki z tekstolitu. Krążki te posiadają na swym obwodzie odpowiednie dobrze wycięcia, które stopniują czas wyłączania co 0,05 min. od 0,2 — 1,0 min. Ponieważ czas pełnego obrotu wałka wynosi 2,3 min, czas trwałego wyłączania może wynosić od $2,3 \times 0,2 = 0,46$ min. do $2,3 \times 1 = 2,3$ min. Krążki obracając się zwierają i rozwierają styki St, które na skutek małej obciążalności sterują stycznikami olejowymi wyłączające i włączające obwody grzejne form. Ustawienie temperatury polega na dobraniu odpowiedniego czasu wyłączenia. Dawownik taki jak już wspomniano wyżej został zbudowany przez pracowników Instytutu Elektrotechniki i użyty do badań w przemyśle.

Praktyka wykazała, że nie zdaje on należyte egzaminu ponieważ:

1. Nastawienie temperatury jest zbyt pracochłonne.

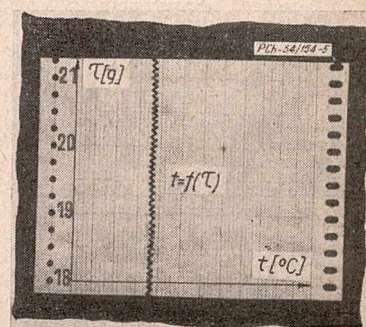
2. Wahanie napięcia sieci odbijają się ujemnie na temperaturze i praktyczne urządzenie takie wymagałoby stabilizatora napięciowego.
3. Otwarcie formy powoduje wahanie temperatury.



Rys. 4 — Impulsator dawownik energii.

4. Urządzenie to nie jest automatyczne i regulacja nie może odbywać się bez udziału człowieka.

Załączony schemat ideowy i fotografia ilustrują budowę i działanie impulsatora.



Rys. 5 — Wahanie temperatury w czasie dla regulatora M-14

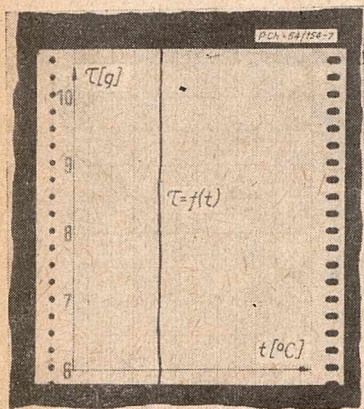
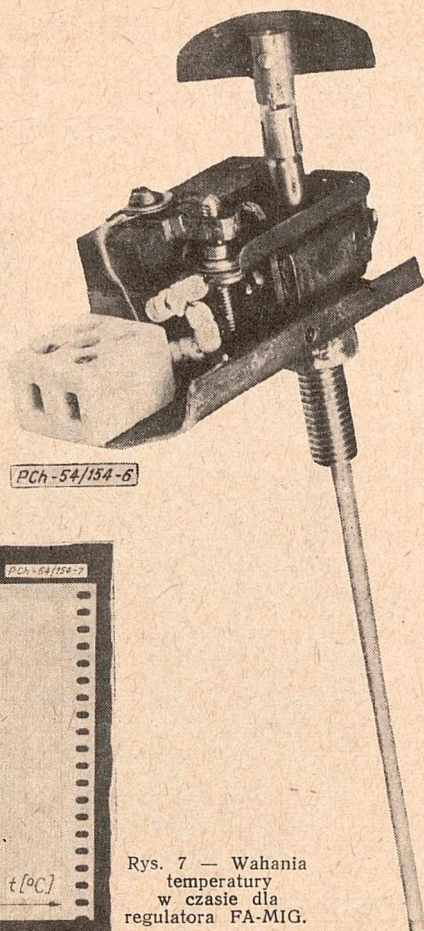
Regulator M14

Został on wyprodukowany przez Łódzkie Zakłady M-14 i oparty na zasadzie różnicy rozszerzalności liniowej miedzi i invaru.

Działanie. Rurka miedziana pod wpływem przyrostu temperatury wydłuża się i pociąga za sobą pręt, który zwalnia dźwignię o przekładni 1:7 zwierając styki dające napięcie cewce przekaźnika sterującego wyłącznik. Regulator ten zbadano w Instytucie Elektrotechniki.

Badania wykazały, że regulator utrzymuje temperaturę w granicach $\pm 2,50$. Jednakże na skutek wad konstrukcyjnych nie nadaje się do pracy w przemyśle.

Rys. 6 — Regulator temperatury FA-MIG.



Rys. 7 — Wahania temperatury w czasie dla regulatora FA-MIG.

Ze świata

UDOSKONALONE METODY FABRYKACJI ETYLENU

P. Sherwood, *Chimie Ind.*, 71, 723 (1954)

Na skutek znacznego rozwoju przemysłu petrochemicznego, stał się obecnie etylen materiałem kluczowym. Jedynie w Stanach Zjednoczonych konsumpcja jego wzrosła z 54700 t w r. 1945 do 675000 t w r. 1950, a na rok 1962 przewiduje się konsumpcję etylenu w ilości 1800000 t. Etylen idzie głównie na produkcję etyleno-glikolu, z którego fabrykowany jest antyzel do silników samochodowych, etanolu syntetycznego, etylobenzenu (produkt pośredni przy fabrykacji styrenu) i różnych chlorowcopochodnych. Do tej grupy należy dwuchlorek winylu, produkt pośredni do fabrykacji chlorku winylu. Rozwój chemii etylenu spowodowany został w dużej mierze ukazaniem się na rynku w r. 1944 nowej masy plastycznej — polietylenu, który otrzymywany jest przez kondensację katalityczną etylenu pod wysokim ciśnieniem. Obecnie produkcja polietylenu sięga 49500 t rocznie. Etylen prawie całkowicie otrzymywany był z produkcji naftowej. Obecnie coraz większa ilość rafinerii przestawia się na fabrykację tej olefiny bądź dla potrzeb petrochemii bądź jej wykorzystania w przemyśle chemicznym. Jedną z największych rafinerii w Texas buduje np. fabrykę etylenu o produkcji rocznej wynoszącej 54000 t. Gazowy etylen będzie rozprowadzany przez rurociągi do licznych fabryk chemicznych powstających w odległości 90 km od rafinerii. Projekty tego rodzaju budzą zainteresowanie również wszędzie tam, gdzie skupienie rafinerii naftowych pozwoli na stworzenie przemysłu chemicznego z etylenu. Pewne ilości etylenu mogą być uzyskane z procesów, w których etylen występuje jako produkt uboczny, np. z gazu rafinacyjnego (pochodzącego z różnych procesów termicznych, w których etylen występuje w ilości 20—25%). Dla rafinerii etylen jest jednak produktem ubocznym i proces krakowania skierowany jest tam na otrzymywanie benzyny. Należy zwrócić uwagę na to, że przy zwiększeniu w procesach krakowania wydajności etylenu otrzymuje się jednocześnie duże ilości metanu i również produkty o długich łańcuchach. Do otrzymywania etylenu nadaje się cały szereg węglowodorów, poczynając od etanu do węglowodorów wyższych. Odwodornianie etanu dla otrzymania z niego etylenu daje minimalną ilość reakcji ubocznych, wydajność etylenu w skali laboratoryjnej wynosi 88%. Proces wymaga stosowania

Regulator FA - MIG

Zasada działania polega na różnicy rozszerzalności linowej glinu i żelaza. Jednak istotną jego częścią jest dźwignia migowa umożliwiająca energiczne rozrywanie styków, co z kolei daje możliwość wyłączania większego prądu. Poprzednie dwa regulatory na skutek powolnego rozrywania styków wyłączały prądy rzędu kilkudziesięciu miliamperów, gdy regulator FA-MIG może wyłączać prądy rzędu kilku amperów. Stosunkowo duży prąd wyłączania pozwala na sterowanie cewki wyłącznika olejowego z pominięciem obwodu przekąźnikowego, stosowanego dotychczas w urządzeniach termoregulacyjnych. Regulator FA-MIG został zbadany przez Instytut Elektrotechniki. Badania te wykazały, że regulator sterując cewką wyłącznika olejowego 100A wytrzymał 125 tys. włączeń co odpowiada dwum latom pracy w warunkach przemysłowych dając średni rozrzut temp. $\pm 0,30^{\circ}\text{C}$. Wg opinii Instytutu Elektrotechniki nadaje się do pracy w warunkach przemysłowych. Na zlecenie CZPM El. Zakł. Przeróbki Plastycznej Politechniki Warszawskiej podjął się wyprodukowania pierwszej partii regulatorów typu FA-MIG na zaspokojenie pierwszych potrzeb przemysłu i już w niedługim czasie urządzenia te zostaną oddane do użytku, przyczyniając się do rozwiązania trudnego problemu regulacji temperatury w przemyśle przetwórczym tworzyw termoutwardzalnych.

Otrzymano 11.V.54.

b. wysokich temperatur. Próby są w tej chwili w stadium przemysłowym i wskazują na to, że trudności mogą być z łatwością pokonane. Przy zastosowaniu jako produktu wyjściowego propanu wydajność etylenu wynosi 50%, gdyż poza reakcją główną zachodzą tu reakcje uboczne. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego substancji wyjściowej wzrasta również ilość reakcji ubocznych i możliwości otrzymania etylenu w jednej operacji są mniejsze. Należy w takich wypadkach zwracać do procesu niektóre produkty uboczne np. propylen i w ten sposób powiększyć wydajność etylenu. Najbardziej odporne są substancje wyjściowe o niskiej zawartości wodoru, które wymagają stosowania wysokich temperatur, wykazują tendencję do polimeryzacji z ewentualnym wytworzeniem koksu. Dwa zasadniczo różne procesy mogą być wykorzystane do fabrykacji etylenu z węglowodorów: krakowanie termiczne i utlenianie regulowane. Wszystkie prawie bez wyjątku fabryki etylenu stosują obecnie krakowanie termiczne. Najczęściej w tym wypadku jest stosowane krakowanie w reaktorze rurowym w temperaturze 760—843° przy ciśnieniu 0,7—2 kg/cm². Niższe ciśnienie należy stosować w wypadku surowców o wyższych ciężarach cząsteczkowych przez wzgląd na ich tendencję dawania reakcji ubocznych. Czas kontaktu 0,7—1,6 sekundy. Przez wzgląd na konieczność stosowania wysokich temperatur najbardziej odpowiednim materiałem do przewodów do krakowania okazała się stal stopiona z chromem, w szczególności stal chromoniklowa 25/20. Ostatnie prace wykazały, że stal 18/8 w wysokich temperaturach przeciwdziała erozji spowodowanej przez cząsteczki węgla wytworzone podczas procesu. Przez wzgląd na wysokie koszty konstrukcyjne powyższych urządzeń zastosowano ostatnio tzw. pirolizę katalityczną Thermoform. Instalacja składa się z 2 zasadniczych elementów: komory reakcyjnej i grzejnika. Węglowodory wprowadzane są do komory reakcyjnej, gdzie napotykały w przeciwnym kierunku mocno rozgrzany żwir spalinowy. Koks wytworzony w reakcji oddziela się od żwiru i wykorzystuje jako dodatkowe paliwo. Do trudności procesu należy zainstalowanie transportera mechanicznego dla żwiru. Dobrym rozwiązaniem instalacji przemysłowej do spalania częściowego w procesach ciągłych jest zastosowanie komory reakcyjnej ogniotrwałej z wykładziną ceramiczną. Reagentami są etan i tlen (95% czystości) w stosunku 3 : 1, ogrzane uprzednio

do b. wysokiej temperatury (593 i 3980). Proces prowadzi się w temperaturze maksymalnej 8820 stosując ciśnienie bezwzględne 3–400 mm Hg. Wydajność etylenu 60–65%. Dla produktów krakowania o dużej zawartości etylenu wskazane jest frakcjonowanie w niskiej temperaturze. W wypadku frakcji bardzo ubogich w etylen odpowiednia jest metoda ciągłej adsorpcji w przeciwprądzie na węglu aktywnym. W wypadku produktów, z których praktycznie zostały usunięte węglowodory ciężkie tworzące emulsję, stosowana jest adsorpcja w roztworach soli miedzi i następnie rozdzielanie na gorąco. Należy w tym wypadku całkowicie usunąć z materiału wyjściowego acetylen, by zapobiec tworzeniu się acetylenków miedzi.

O ZASTOSOWANIU I DZIAŁANIU OBECNIE UŻYWANYCH INSEKTYCYDÓW

E. Reinmuth, Chem. Techn., 6, 199, (1954)

W artykule zostały omówione tzw. insektycydy kontaktowe zawierające grupy DDT, HCH lub estry kwasu fosforowego. Dwuchlorodwufenylotróchlorometan, z którego wywodzi się nazwa DDT, został otrzymany w roku 1874, a jego fizjologiczne działanie i własności owadobójcze zostały stwierdzone dopiero w latach ostatnich w Bazylei przez Müllera. Zaletą DDT jest specyfika i długotrwałość działania na owady i względna nietoksyczność w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych. Początkowo uważano DDT za uniwersalny środek owadobójczy, okazało się jednak, że DDT, HCH i również estry kwasu fosforowego nie są środkami uniwersalnymi. Doświadczenia ostatnich lat wykazały, że stosowanie takiego uniwersalnego insektycydu jest nie tylko nieosiągalne, ale poniekąd niewłaściwe, gdyż mogłoby wywołać wraz z zamierzonym wyeliminowaniem danego szkodnika również zniszczenie jednostek korzystnych. Zatrucia przez układ oddechowy, w przeciwieństwie do HCH i środków estrowych, nie mają miejsca przy stosowaniu DDT. Synteza heksachlorocykloheksanu (HCH) została dokonana w roku 1825 przez Faradaya, a dopiero w roku 1942 zupełnie niezależnie i prawie jednocześnie odkryte zostały w Anglii i Francji owadobójcze własności tej substancji. Z różnych izomerów tego związku najbardziej czynnym insektycydem jest izomer γ . Jest środkiem trującym przez układ oddechowy, przewod pokarmowy, w mniejszym stopniu przez kontaktowanie. Politoxyczność tego środka jest dość duża, aczkolwiek w wielu przypadkach stosowanie jego jest bezskuteczne. Preparaty składające się z mieszaniny nieoczyszczonych izomerów HCH nadają często zbiorom nieprzyjemny smak. Zapach nieoczyszczonego HCH przypominający chlorobenzen jest nieprzyjemny i może być usunięty przez odpowiednie oczyszczenie preparatu, co również częściowo wpływa na usunięcie posmaku. Środki zawierające HCH w oczyszczonej postaci mogą być stosowane do zwalczania niektórych szkodników gleby lub chwadów atakujących korzenie i łodygi roślin (np. pędaków), co w mniejszym stopniu wykazują preparaty DDT i preparaty estrowe. Działanie HCH przy bezpośrednim wpływie czynników atmosferycznych jest krótkotrwałe, w glebie działanie to trwa rok i dłużej na skutek nierozpuszczalności preparatów HCH w wodzie. Należałoby jeszcze wyjaśnić, czy trwałość ta jest dla wszystkich gleb jednakowa. Badania prowadzone przez Instytut Leśny w Eberswalde wykazały, że preparaty HCH nadają się specjalnie dobrze do zwalczania pędaków w kulturach leśnych. Sprawa stosowania preparatów HCH do zwalczania pędaków w hodowlach drzew owocowych nie jest jeszcze praktycznie rozwiązana. Preparaty HCH próbowano stosować do wysiewów do zwalczania szkodników glebowych. Na podstawie praktycznie jeszcze w niewystarczający sposób potwierdzonych doświadczeń można przy-

puszczać, że gleby ciężkie są dla takich wysiewów odpowiedniejsze od gleb piaszczystych i pulchnych. Do insektycydów z grupy organicznych związków fosforu należą estry kwasu tiofosforowego. Odkrywcą ich jest Schroeder (1934). Ponieważ niektóre z tych związków, jak np. fluorowa pochodna alkoholu etylowego, okazały się bardzo toksyczne dla zwierząt ciepłokrwistych, nie znalazły więc praktycznego zastosowania mimo własności owadobójczych. Schroeder i Stöcklin, pracując nad stosowaniem różnych estrów kwasu fosforowego jako zmiękczaczy do buni i innych tworzyw sztucznych, wykazali również doskonale własności owadobójcze estru czteroalkilowego kwasu pirofosforowego (1936). Wojna przerwała te badania, a po zajęciu Niemiec Zachodnich zostały odnośne patenty i urządzenia laboratoryjne wykorzystane przez przemysł angielski i amerykański do produkcji estrów kwasu fosforowego jako środków owadobójczych. Doświadczenia wykazały, że takie insektycydy podobnie jak insektycydy HCH posiadają duży zakres zastosowania, przy czym ze wszystkich powyżej wymienionych grup odznaczają się te ostatnie największym działaniem początkowym i najmniejszym działaniem wtórnym. Działają dogłębnie a w stosunku do człowieka i zwierząt ciepłokrwistych wykazują dużą toksyczność. Działanie dogłębne tych środków polega na przenikaniu ich w postaci gazowej poprzez tkanki roślinne i zwalczaniu szkodników znajdujących się wewnątrz liści. Z insektycydów powyższych wymienimy Pestox III (amid kwasu osmiometylopirofosforowego) i Systox (ester tioglikolowy kwasu pirofosforowego). Oba te preparaty posiadają własność przenikania do układu roślinnego poprzez korzenie, liście lub łodygi podczas wzrostu roślin i pozostawiania w nim w stanie niezmiennym w ciągu 3–4 tygodni bez toksycznego wpływu na samą roślinę. Z owadów atakowane są prawie wyłącznie owady klujące, lecz pszczoły nie są w tym wypadku narażone. Sprawa stosowania preparatów estrowych do zwalczania stonki ziemniaczanej nie jest jeszcze praktycznie rozwiązana. Mechanizm działania preparatów estrowych w świetle ostatnich badań polega na reakcji insektycydu z enzymem cholinesterazą, co hamuje jej zdolność rozkładu nagromadzonej w organizmie zwierzęcym na skutek działania insektycydu estrowego trującej acetylocholiny na cholinę i kwas octowy i w rezultacie powoduje śmierć atakowanego zwierzęcia. Ze wszystkich wyżej wymienionych insektycydów największą toksycznością w stosunku do człowieka odznaczają się estry kwasu fosforowego. Jednak HCH i DDT mogą się również okazać toksyczne szczególnie podczas upałów i bezwietrznych dni. Zaburzenia jednak przez nie wywołane są nieznaczne. Mimo niewielkiej toksyczności preparatów DDT i HCH na organizm ludzki (150–500 mg insektycydu na 1 kg wagi), mimo to że dopiero dawka 1,5 g czystego DDT wywołuje u dorosłego człowieka ślady działania toksycznego, to jednak także dawka systematycznie podawana może wywołać zaburzenia chroniczne w organizmie ludzkim. Z tych względów nie jest wskazane profilaktyczne traktowanie zapasów niezakazanego zboża insektycydami. Należy zboże poddane działaniu insektycydów odpylić i zmieszać w stosunku 1 do 1 ze zbożem, które tymi środkami nie było odkażone. Nie bez znaczenia jest fakt, że środki DDT i HCH podawane systematycznie w pokarmie zwierzętom wywołują śmierć potomstwa nie wpływając szkodliwie na organizm matki. Mięso pochodzące od zwierząt karmionych przez dłuższy czas paszą traktowaną insektycydami jest niejadalne nawet w tym wypadku, gdy 6 tygodni przed zarżnięciem taka pasza nie była już zwierzętom podawana. Widzimy więc, że nowe syntetyczne środki owadobójcze są dużym krokiem naprzód w ochronie roślin, nasuwają jednak wiele problemów, rozwiązanie których będzie miało duże znaczenie w praktyce.

Z półki księgarskiej

PRZEMYSŁ SODOWY

W. Grycza, S. Kamiński, S. Leszczyński i E. Pischinger — *Tekhnologia sody amoniakalnej*. PWT Warszawa 1953. Str. 232; cena zł 16,30

Dla rozwoju przemysłu sodowego potrzebna jest baza surowcowa — węgiel, sól i kamień wapienny i kadra techniczna. Koncern Solvaya (czytaj: Solweja, a nie Solwaja — jak zaleca Wł. Grycza str. 10) eksploatował naszą bazę surowcową i tanią siłę roboczą systemem półkolonialnym, nie dbając w ogóle o rozwój polskich kadr inżyniersko-technicznych.

W Polsce Ludowej doceniano od pierwszej chwili znaczenie przemysłu sodowego i już w planie trzyletnim przystąpiono do rozbudowy i modernizacji dwóch zakładów, przeznaczając bardzo poważne sumy inwestycyjne na dalszą rozbudowę w planie sześciolletnim i na budowę nowego olbrzymiego zakładu. Ko-

rzystamy przy tym z bezpośredniej pomocy bratniego Związku Radzieckiego, który przekazywał nam swój dorobek — a poważne są osiągnięcia ZSRR w technologii sody kalcynowej — czy to w formie projektu dla trzeciej fabryki sody, czy w formie ekspertyz, nie mówiąc już o cennych publikacjach.

Trzeba stwierdzić, że w dziedzinie kształcenia kadr sami mało, stanowczo za mało zrobiliśmy.

W styczniowym numerze 1950 r. naszego czasopisma pisaaliśmy: „Jeszcze jest taki uniwersytet, który nie bardzo interesuje się przemysłem sodowym, znajdującym się tuż pod jego bokiem”. Niestety, po czterech latach mimo że produkcja sody prawie że podwoiła się — tenże sam uniwersytet w dalszym ciągu nie okazuje większego zainteresowania problematyką sodową, aczkolwiek trzeba przyznać, że Uniwersytet im. Kopernika w Toruniu — dzięki prof. Pischingerowi — poświęca problematyce sodowej dużo uwagi.

Wielki przemysł sodowy, nasz narodowy przemysł, który chcemy utrzymać na jak najwyższym poziomie technicznym, musi być oparty na poważnym sztabie kadr. Dla kształcenia kadr potrzebna nam jest polska literatura techniczna.

Literatura techniczna z dziedziny sody w języku polskim jest skromna i fragmentaryczna. Ogranicza się ona do kilku broszur — przeważnie tłumaczeń z języka rosyjskiego — jak Siekowanowa, „Krótki zarys karbonizacji przy produkcji sody kalcynowanej”, Zasławskiego „Wskazówki dla obsługujących filtry w zakładach sodowych” i oryginalna broszura E. Pischingera „Praktyczne wskazówki dla obsługi suszarni sodowych”.

Dlatego też ukazanie się oryginalnej polskiej książki z dziedziny technologii sody amoniakalnej, zaopiniowanej przez jednego z najlepszych znawców tego przemysłu dr Stefana Jajtę, należy powitać z uznaniem.

Książka przeznaczona dla techników i mistrzów opracowana została przez zespół czterech autorów, których udział jest bardzo nieproporcjonalny. Na 15 rozdziałów St. Leszczyński napisał 8 (a może i 9, gdyż rozdział IX wyjątkowo niewiedomo dlaczego podany jest anonimowo) i współpracował w napisaniu trzech rozdziałów. Praca zespołu w tych warunkach nie bardzo była zgrana, co odbija się niezbyt korzystnie na wydawnictwie. Szczególnie odcina się od reszty — nawiasem mówiąc świetnie napisany — rozdział XII o kalcynacji sody amoniakalnej (Ernest Pischinger) i mniej interesująco napisany rozdział I o metodach otrzymywania sody (Władysław Grycza). W rozdziale tym kwestionujemy prawidłowość twierdzenia autora, że (str. 14) „W Związku Radzieckim tlenek glinowy otrzymuje się z nefelinu i wtedy jako produkt uboczny uzyskuje się pewną ilość sody.

Duże zakłady pracujące tą metodą znajdują się w Dniepropetrowsku; ilości sody otrzymywanej tu jako produkt uboczny są bardzo znaczne”.

O ile nam wiadomo w ZSRR produkcja tlenku glinu z nefelinu nie przekroczyła skali półtechnicznej.

Nazwę francuską sody kalcynowanej podaje się (str. 6) jako soude amoniaque (powinno być ammoniacque) zamiast calcinée.

Wprowadzenie do samego opisu technologii procesu jest dość ciężkie. Opisując surowiec do produkcji sody za wiele miejsca poświęca się zagadnieniom geologicznym zamiast wyjaśnić znaczenie zamiczyszczeń. Na str. 23 czytamy, że według norm radzieckich „zawartość $MgCO_3$ w wapieniu nie może przekraczać 6% przy produkcji sody kalcynowanej”. Dlaczego? Na to czytelnik znajdzie odpowiedź dopiero na str. 164.

„Rozkręcenie się” następuje jednak dość szybko i opis samego procesu technologicznego podany jest jasno, logicznie i niektóre rozdziały przypominają stronicę dzieła Te-Pang How — „Manufacture of Soda”, najlepszej książki o sodzie i jednego z najlepszych podręczników z dziedziny technologii ciężkiej chemii w ogóle.

Szczególnie cenne są bilanse materiałowe procesu. Przystudiowanie tych bilansów i wykresów Sankeya pomoże nie tylko mistrzom i technikom „sodziarzom” w zrozumieniu jednego z najpiękniejszych procesów technologicznych, ale zdaniem naszym materiał ten będzie z pewnością stanowił dużą pomoc dla wykładowców technologii ciężkiego przemysłu chemicznego w ogóle. Słusznie St. Leszczyński poświęcił przeszło 8 stronic bilansowi regeneracji amoniaku, tego niewrażliwego punktu procesu Solvaya.

Do problemu tego wraca autor i słusznie w bilansie materiałowym procesu produkcyjnego, zajmując się szczegółowo źródłem strat amoniaku.

Dobra ta książka upoważnia nas do oczekiwania z zaufaniem zapowiedzianego wydania przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne oryginalnego polskiego dzieła o sodzie na poziomie wyższym.

Jeśli nie jest jeszcze za późno sugerujemy autorom tego dzieła poświęcenie większej ilości miejsca normom technicznym i metodom badań analitycznych. Na te problemy za mało uwagi zwrócił St. Leszczyński i jego współautorzy.

Wreszcie prośba — książkę należy koniecznie zaopatrzyć w skorowidz.

M. Axt

I POSIEDZENIE RESORTOWEJ KOMISJI DLA SPRAW APARATURY POMIAROWEJ

W dniu 10 marca rb. odbyło się w Gliwicach inauguracyjne posiedzenie Resortowej Komisji do Spraw Aparatury Pomiarowej, powołanej przez MPChem dla wykonywania postanowień Uchwały Rządu nr 846. Skład Komisji, której miejscem pracy jest Biprochem Gliwice-Strzody 11, przedstawia się następująco:

1. przewodniczący — inż. Henryk Zarębski — Biprochem
2. z-ca przewodniczącego — inż. Kazimierz Heller — PZA Tarnów
3. z-ca przewodniczącego — inż. Paweł Górniak — MPChem, Dep. Gl. Mech.
4. sekretarz — inż. Zdzisław Szymusik — CZPB i P. Gliwice
5. z-ca sekretarza — inż. Kazimierz Tuszyński — IChO Warszawa
6. członek — inż. Kazimierz Cybulski — Inst. Przem. Gum. Warszawa
7. członek — inż. Mirosław Grylicki — CZPNieorg. Gliwice
8. członek — inż. Artur Krzetuski — Biprochem Gliwice
9. członek — inż. Bogusław Majewski — CZPKw Siark. i N. F.
10. członek — inż. Marian Sawiński — CZPFarm. Warszawa
11. członek — inż. Wiesław Placzek — ITS Warszawa
12. członek — inż. Jan Szypowski — Inst. Ch. Stos. Warszawa
13. członek — inż. Antoni Lipiński — CZPWł. Szt. Łódź.

Członkowie jej są odpowiedzialni za pracę w dziedzinie pomiarów w swoich instytucjach.

Zadania Komisji, obok wykonywania postanowień Uchwały Rządu są następujące:

- a) Ustalenie nomenklatury specjalności kadr inżyniersko-technicznych dla komórek aparatury pomiarowej na wszystkich szczeblach organizacyjnych w resorcie Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

- b) Ustalenie listy typowych przyrządów pomiarowych i urządzeń automatycznych, potrzebnych zakładom podległym MPChem dla kontroli i kierowania procesami technologicznymi.
- c) Ustalenie ramowych wytycznych dotyczących częstotliwości okresowych remontów i przeglądów przyrządów pomiarowych.
- d) Ustalenie orientacyjnego czasu renowacji przyrządów pomiarowych w zakładach podległych MPChem.
- e) Ustalenie ilości przyrządów pomiarowych posiadanych przez poszczególne przemysły resortu.
- f) Ustalenie przybliżonej ilości pracowników inżyniersko-technicznych i rzemieślników koniecznych w poszczególnych przemysłach do napraw i przeglądów przyrządów pomiarowych.
- g) Ustalenie tematyki prac (z zakresu potrzeb resortu MPChem) dla Zakładu Badawczego powołanego przy Głównym Urzędzie Miar Uchwałą 846 par. 6 pkt. 1 i 2 Uchwały Nr 846 Prezydium Rządu.
- h) Ustalenie tematyki normalizacji i normatywów z zakresu pomiarów i regulacji dla PKN i Komisji Normatywów MPChem.
- i) Opracowanie referatu obrazującego obecny stan wyposażenia w aparaturę kontrolno-pomiarową i automatyczną oraz gospodarkę pomiarową w przemyśle chemicznym.

Na posiedzeniu przedyskutowano i zaopiniowano regulamin Komisji oraz celowość posiadania przez użytkowników pewnych typów aparatów pomiarowych. Zlecono opracowanie nomenklatury zawodów mgr inż. Krzetuskiemu, powołując specjalną podkomisję do zaopiniowania projektu.

Dla ujęcia obecnego stanu zaopatrzenia poszczególnych zakładów w aparaturę pomiarową zdecydowano rozesłać do zakładów odpowiednią ankietę. Od wyników tej akcji zależęć będzie opracowanie bilansu importowego na r. 1955.

Komisja zleciła opracowanie częstotliwości napraw i okresowych sprawozdań na podstawie literatury radzieckiej i danych ruchowych dla umożliwienia zaprojektowania odpowiednich warsztatów naprawczych.

Z. S.

VII TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary

226 W 621.892 25 — 7,54

Mailland A., Teigen J.: O starzeniu się olejów mineralnych w maszynach parowych. „Sur l'altération des huiles minerales dans les machines à vapeur.” C. r., t. 234, Nr 16, kw. 52, s. 1625; A4, 2 str., 1 tabl. — Badano przyczyny starzenia się smarnych olejów mineralnych. Stwierdzono, że starzenie się tych olejów w maszynach parowych jest rezultatem działania ciepła i tlenu zawartego w parze wodnej. Powstają produkty o charakterze kwasowym, bogatsze w tlen. Stwierdzono również, że obecność glino-krzemianów (permutytów) sprzyja reakcji termolizy. Same glino-krzemiany w nieobecności wody wywierają o wiele mniejszy wpływ na termolizę olejów.

227 W 662.641 25 — 7,54

Kadner R. (Moorwissenschaftliches Institut, Rostock): **Możliwość chemicznego użytkowania torfu.** „Möglichkeiten der chemischen Verwertung von Torf.” Chem. Techn., t. 5, Nr 9, wrześ. 53, s. 500; A4, 3,5 str., 1 tabl. Zastosowanie torfu jako paliwa nie wyczerpuje w żadnym razie możliwości jego użytkowania. Należy sądzić, że chemiczne użytkowanie torfu będzie, w oparciu o nowoczesne naukowe badania, zyskiwało na znaczeniu. W skali laboratoryjnej wytwarza się dzisiaj wiele produktów uszlachetnionych z torfu, przemysłowe znaczenie ma jednak tylko kilka metod. Od dawna stosuje się koks z torfu w hutnictwie wartościowych metali, w procesie hartowania staliwa, do syntezy siarczku węgla itp. Interesujące perspektywy rozwiązania problemów szlucznego odwadniania, całorocznego dobywania torfu oraz wytwarzania wartościowego paliwa wynikają z proponowanej przez E. Terresa metody ciśnieniowego ogrzewania wodnych zawiesin torfu. Zgazowanie torfu zarówno w generatorach stałych, jak i przenośnych (pojazdy), nie przedstawia żadnych zasadniczych trudności i będzie najprawdopodobniej stosowane na coraz to większą skalę. Otrzymywanie furfuralu i związków bitumicznych leży również w zasięgu możliwości. W rolnictwie torf może być stosowany jako cenny nawóz, wytwarzający substancje humusowe. Wobec wielkich zasobów torfu na świecie powinno się problemowi jego przeróbki poświęcić więcej uwagi i trudu.

VII C. Masy plastyczne, guma

228 L 677.463.021:545 32 — 7,54

Bartunek R., Jancke W.: **Badania nad strukturą włókien z celulozy rodzimej. I. Spostrzeżenia technologiczne i metody analityczne z przemysłu wiskozowego.** „Untersuchungen über die Struktur nativer Cellulosefasern. I. Technische Beobachtungen und analytische Methoden aus der Viscoseindustrie.” Holz Forsch., t. 7, Nr 2/3, 1953, s. 71; A4, 7,5 str., 5 wyk., 7 tabl., 5 poz. bibl. Porównano zdolność mas celulozowych, świeżych i bukowych do przerobu na wiskoze. Zastosowano metody: 1) mikroskopowego badania pęcznienia, 2) badania warunków optymalnych merceryzacji (zmiana siatki krystalicznej), 3) określania włókienek nieskantogenowanych, 4) określania minimum lugu potrzebnego do rozpuszczania ksantogenianu. Wg autorów metody powyższe pozwolą badać różnice w strukturze włókien.

229 L 541.24:677 32 — 7,54

Sippel A.: **Znaczenie stopnia polimeryzacji dla włókien.** „Die Bedeutung des Polymerisationsgrades bei Textilfasern.” Reyon Zellw., r. 31, Nr 11, 1953, s. 628; A4, 1,5 str. Zwrócono uwagę na fakt, że sam stopień polimeryzacji nie może tłumaczyć zjawisk wytrzymałościowych, ponieważ wymiary różnych cząsteczek lącuchowych są różne. Podano wzór wytrzymałości na zerwanie F w zależności od indywidualnych cech budowy poszczególnych polimerów ujętych w pewne stałe a i b: $\ln F = a - b \frac{1}{P}$. Poza tym zwrócono uwagę na wpływ polimolekularności.

230 L 677.47:677.611.667:166.2 32 — 7,54

Kubitzky K.: **Powlekanie tkanin z włókien sztucznych.** „Beschichten von Geweben aus Chemiefasern.” Melland Textilber., t. 35, Nr 1, 1954 s. 66; A4, 2 str., 4 tabl. Omówiono możliwości impre-

gnowania tkanin z włókien perlonowych i poliakrylonitrylowych za pomocą poliestrów. Sprawdzono impregnowane tkaniny na przepuszczalność wody, benzyny i olejów. Wykazano ich odporność na ogień i niską temperaturę (-150°C).

231 L 677.47.021.97(088.8) 32 — 7,54

Perfolan Holding Trust: **Metoda rozciągania włókien syntetycznych.** „Streching system for synthetics.” Opis patentowy brytyjski Nr 702. 394, 13. 1. 54. Wyprzędzona wielowłókienkowa nitka zostaje rozciągnięta w kąpieli wodnej lub parowej, następnie poddana jest preparacji i nowemu rozciągowi w temp. $190^{\circ}\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Zarówno zwilżenie nitki w pierwszym stadium rozciągu, jak i wyższa temperatura stosowana w drugim stadium rozciągu, umożliwia otrzymanie większej rozpiętości wyciągania niż to było dotychczas możliwe, a poza tym w przypadku włókien poliamidowych w pierwszym stadium następuje usuwanie niższej frakcji polimerów.

232 W 541.64.547.426.6.547.461.5/8 32 — 7,54

Korszak W. W., Winogradowa S. W. (Instytut Organ. Chimji AN SSSR): **Z badań nad związkami wielkocząsteczkowymi. Notatka 63. O poliestrach eikozandioli.** „Iz oblasti vysokomolekularnych sojedinienij. Soobszczenie 63. O poliefirach ejkozandiola.” Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. chim. Nauk, Nr 6. list.-grud. 53, 1121; B5, 5 str., 4 wyk., 1 tabl., 7 poz. bibl. Badano polikondensację eikozandioliu z kwasami: bursztynowym, glutarowym, adypinowym, pimelinowym, korkowym, azelainowym i sebacynowym oraz estrami kwasów szczawowego i malanowego. Omówiono przyczyny różnic w temperaturach topnienia otrzymanych poliestrów.

233 W 679.59:546.287.04 25 — 7,54
p.678.842

Kahlert M., Clauss H. (Radebeul): **O silikonach. XX. Oznaczanie zawartości i badanie czystości związków krzemochlorowcoorganicznych.** „Über Silikone. XX. Gehaltsbestimmung und Reinheitsprüfung organischer Siliziumhalogenide.” Chem. Techn., t. 6, Nr 1, stycz. 54, s. 14; A4, 3,5 str., 1 fot., 1 rys., 2 wyk., 2 tabl., 15 poz. bibl. Opisano metodę oznaczania składu mieszaniny metylotrójchlorosilanu i dwumetylodwuchlorosilanu przez mierzenie gęstości w aparacie Kruttscha. Aparat składa się z „U” rurki z cieczą wzorcową o znanej gęstości i kapilary, do której przez zassanie naciąga się badaną ciecz. Obliczenie opiera się na zasadzie równowagi słupów cieczy w naczyniach połączonych. Do pomiaru wystarcza nawet 0,5 ml. Dokładność pomiaru wynosi $\pm 0,1\%$, co odpowiada 0,5% zawartości metylotrójchlorosilanu w mieszaninie. Metoda ta przewyższa dokładnością inne, np. opartą na oznaczeniu zawartości % Cl. Podany nomogram umożliwia odczytywanie składu na podstawie znalezionej gęstości.

234 W 679.574.125:679.5.023/026 25 — 7,54
p.678.743.22:678.023/027

Przegląd przetwórstwa polichlorku winylu. Część I. „A symposium on vinyl compounding. Part I.” SPE J. (Athens, Ohio), mieś., t. 9, Nr 9, list. 53, s. 20; A4, 4,5 str. — Artykuł jest zwartym streszczeniem dyskusji na zebraniu, poświęconym technologii przetwórstwa polichlorku winylu. Podano dokładne dane odnośnie mieszania i składu tłoczywa oraz parametrów jego prasowania i wytłaczania. Zapowiedziano c. d. artykułu.

235 W 678.014:679.5:573.2 25 — 7,54
p.678.01

Endres H. A., Van Orman W. T. (Goodyear Tire & Rubber Co.): **Własności elektrostatyczne kauczuku i mas plastycznych.** „The electrostatic properties of rubber and plastics.” India Rubb. World (Chicago), mieś., t. 129, Nr 3, grud. 53, s. 359; A4, 5 str., 3 fot., 2 tabl., 28 poz. bibl. — Omawiano niebezpieczeństwa, wywołane gromadzeniem się dużych ładunków elektrostatycznych w obrabianym na kalandrach kauczuku, oponach samochodowych, transporterach gumowych itp. Zwrócono uwagę na konieczność uziemiania maszyn i ludzi, pracujących z tymi materiałami, oraz przestrzeganie, aby unikać stykania materiałów, które ładują się przez pocieranie, np. kauczuku z masami plastycznymi lub włóknami syntetycznymi. Własność ładowania elektrostatycznego mas

plastycznych wykorzystano z powodzeniem do odpylania powietrza. Specjalnie do tego celu nadają się siatki z polietylenu, polistyrenu, poliamidów i in.

236 W 679.5.023.8:66.083.4 25 — 7,54
p.678.073:678.027.7

Zimmerman S. S. (Vacuum Forming Corp., Port Washington, N. Y.): **Formowanie próżniowe z termoplastycznych arkuszy.** "Vacuum forming of thermoplastic sheets." India Rubb. World. (Chicago), miesięc, t. 129, Nr 2, list. 53, s. 216; A 4, 3 str., 2 fot., 2 rys. — Formowanie polega na nadaniu arkuszom, ogrzanym do stanu plastycznego, odpowiedniego kształtu w formie z komorą próżniową. Formy wykonuje się z gipsu, drzewa, metali lub stopów. Rozróżniamy formy wklęsłe i wypukłe. Metoda nadaje się dla wszystkich termoplastów pozwala na kształtowanie dużych przedmiotów o cienkich ściankach jest łatwa, tania i nie wymaga kosztownej aparatury. Produkuje się w ten sposób rozmaite opakowania, skrzynki, reklamy, zabawki itp. Przedmioty barwne otrzymuje się albo barwiąc arkusze, albo też gotowe przedmioty.

237 W 679.574.125.1:679.5.023/026 25 — 7,54
p.678.743.22:678.023/027

Przegląd przetwórstwa polichlorku winylu. Część II. "A symposium on vinyl compounding. Part. II." SPE J. (Athenes, Ohio), t. 9, Nr 10, grud. 53, s. 21; A 4, 4 str. — Dokończenie poprzednio rozpoczętego streszczenia dyskusji, poświęconej przetwórstwu polichlorku winylu. Omówiono kalandrowanie, produkcję roztworów do celów maczania itp., oraz różne zagadnienia, związane z przetwórstwem polichlorku winylu.

238 L 547.458.81:541.24 32 — 7,52

Centola G.: **Niejednorodność w budowie celulozy.** "Irregularita nella costituzione della cellulosa." L'industria della carta, t. 8, Nr 1, 1954, s. 1; A 4, 2 str., 9 poz. bibl. — Rozfrakcjonowano szereg mas celulozowych, frakcje zhydrolizowano do cukrów prostych i w otrzymanych hydrolizatach oznaczono poszczególne cukry za pomocą chromatografii na bibule. Stwierdzono obecność mannozy i ksyloty w frakcjach wysokomolekularnych, zanikającą w niskomolekularnych. Autor wnioskuje, że niecelulozany wchodzi w skład łańcuchów celulozowych.

239 L 66.095.26:542.65 32 — 7,52

Schuur G.: **Mechanizm krystalizacji polimerów.** "Mechanism of the cristalisation of high polymers." J. Polymer Scien., t. II, Nr 5, 1953, s. 385; B 5, 13,5 str., 5 fot., 5 wykr., 3 rys., 19 poz. bibl. — Omówiono mechanizm krystalizacji polimerów, pozwalający na wyjaśnienie procesu tworzenia się sferolitów. Inne zjawiska, towarzyszące krystalizacji można również naświetlić, posługując się podaną teorią. Przez wpływ tworzących się kryształów na obszary niezorientowane wytłomaczono „autokatalityczny” przebieg krystalizacji. Początek krystalizacji przedstawiono jako szybkie powstawanie przypadkowe zorientowanych „jąder”, które następnie tworzą drobne krystality. Dalszy wzrost prowadzi do powstania sferolitów. Przedstawiony mechanizm krystalizacji zastosowano do wyjaśnienia szeregu zjawisk, zaobserwowanych dla kauczuku naturalnego.

240 L 677.474.59:541.1:541.21 32 — 7,52

Van Horde K. E., Williams J. W.: **Badanie własności viskoelastycznych oraz podziały ciężarów cząsteczkowych w poliizobutylenie.** "Study of the viscoelastic behavior and molecular weight distributions of polyisobutylene." J. Polymer Scien., t. II, Nr 3, 1953, s. 243; B 5, 25,5 str., 1 rys., 16 wykr., 6 tabl., 19 poz. bibl. — Zbadano szereg próbek poliizobutyleny niefrakcjonowanego oraz irakcji, poddając je naprężeniom ścinającym. Badane próbki charakteryzowano uprzednio, oznaczając ciężar cząsteczkowy, który zmienił się w granicach 1×10^5 do 1×10^6 oraz badając równowagę sedymentacyjną, co pozwoliło na określenie polimolekularności. Następnie zbadano ich własności viskoelastyczne drogą pomiarów wydłużeń i skurczów oraz określono lepkość w stanie stopionym. Stwierdzono, że elastyczność jest w pewnym stopniu zależna od polimolekularności próbek badanych chociaż nie stwierdzono bezpośredniej zależności od ciężaru cząsteczkowego.

241 W 679.5.053.5:621.944.07—69 25 — 7,54
p.678.5/8:678.057.2—2

Ardichvili G.: **Indukcyjna korekcja temperatury wałów kalandrów do tworzyw sztucznych.** „Induktive Temperatur-Korrektur an Kunststoff-Kalandrwalzen.” Kunststoffe, t. 43, Nr 10, paźdz. 53, s. 441; A 4, 2 str., 1 rys., 1 wykr., 1 poz. bibl. — Opisana metoda wyrównywania temperatury wałów kalandrów do tworzyw sztucznych polega na indukcyjnym ogrzewaniu skrajnych, z reguły chłodniejszych, części wałców. Jak wynika z za-

łączonego wykresu w/w. sposób pozwala na uzyskanie na powierzchni wału, o dług. ok. 1,5 m, rozrzutu temperatur w granicach $\pm 10^\circ\text{C}$ w zakresie $165\text{--}170^\circ\text{C}$.

242 W 679.5.053.8:621.979.27 25 — 7,54
p.678.5/8:678.057.3

Carley J. F. (E. I. du Pont de Nemours & Co.): **Charakterystyki robocze wytłaczarek.** „Operating characteristics of extruders.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 3, marz. 53, s. 9; A 4, 3,5 str., 1 fot., 1 rys., 6 wykr. — Podano wyniki badań, mających na celu ustalenie zależności pomiędzy wydajnością ślimakowych wytłaczarek i urządzeń preplastyfikujących do tworzyw sztucznych a ilością obrotów ślimaka, ciśnieniem i lepkością uplastycznionego tworzywa.

243 W 679.5.023.8 25 — 7,54
p.678.073:678.027.74

Laeis W.: **Wtryskiwanie termoplastycznych tworzyw sztucznych.** „Das Spritzgussverfahren thermoplastischer Kunststoffe.” Kunststoffe, t. 43, Nr 9, wrześ. 53, s. 336; A 4, 4,5 str., 7 rys., 2 poz. bibl. — Po opisie cyklu prasowania wtryskowego termoplastycznych tworzyw sztucznych i rozważaniach odnośnie dotychczasowych dróg rozwoju konstrukcji wtryskarek, opisano charakterystyczne cechy najczęściej przetwarzanych termoplastów. Ponadto podano wytyczne, dotyczące konstrukcji wyprasek oraz kształtu i położenia kanałków w formie.

244 W 679.5—416 679.5.023.8:88.083.4 25 — 7,54
p.678.5/8—416:678.027.7

Stratton J. B. Jr. (Auto - Vac. Co.): **Formowanie próżniowe.** „Vacuum forming.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 4, kw. 53, s. 24; A 4, 2 str. — Wyczerpujący opis metody próżniowego formowania półsztywnych i sztywnych folii z tworzyw sztucznych, zalet tej metody, jak również możliwości zastosowania wyprasek produkowanych w w/w. sposób.

245 W 678.012.33 25 — 7,54
p. 678.074:678.019.391:678.019.33

Mitchell G. R., Shelton J. R. (Casa Institute of Technology, Cleveland, Ohio): **Produkty utleniania olefin pokrewnych strukturalnie Gr - S.** „Products of oxidation of an olefin structurally related to GR - S.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 386; A 4, 6 str., 10 wykr., 5 tabl., 14 poz. bibl. — Praca ma na celu naświetlenie mechanizmu utleniania kauczuku naturalnego, syntetycznego i materiałów pokrewnych. Badania srowadzono do utleniania 5-fenyl-2-pentenu, który wg danych jest jednostką strukturalną kauczuku GR-S i powstaje w pierwszym stadium reakcji utleniania. 5-fenyl-2-penten utleniano tlenem cząsteczkowym w temp. 80 i 100°C i analizowano powstające związki. Na podstawie otrzymanych wyników wysunięto przypuszczenia co do mechanizmu reakcji. Badania te łączą się z obserwacjami nad starzeniem się kauczuku.

246 W 679.574.125.1:679.5.048:547.475.1—147 25 — 7,54
p.678.743.22

Furter F. (Kunststofflaboratorium der Öl-und Chemie-Werk A. G. Hausen b. Brugg, Schweiz): **Rycynolan cynawy stabilizator dla polichlorku winylu, uodporniający na działanie światła i ciepła.** Zinnrinoleatein neuer Licht- und Hitzestabilisator für PVC. Kunststoffe, t. 43, Nr 5, maj 53, s. 189; A 4, 2,5 str., 6 tabl., 5 poz. bibl. — Przeprowadzono wstępne badania nowego stabilizatora dla polichlorku winylu-rycynolanu cynawego. Podano warunki sporządzania mieszanek. Łączy on stabilizujące działanie związków cyny i kwasu rycynolowego, daje doskonałą stabilność na działanie światła, atmosferyjnych i ciepła, podwyższając przetrzyczność, jest całkowicie nietoksyczny.

247 W 679.5:620.186 25 — 7,54
p.678.5/8.01

Stuart H. A., Veiel U. (Physicalisches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Uerdingen): **Prosta metoda obserwowania mikroskopowej budowy krystalicznych tworzyw sztucznych oraz badania niejednorodności takich nieprzezroczystych tworzyw.** „Einfaches Verfahren zur Beobachtung der mikroskopischen Textur von kristallinen Kunststoffkörpern und zur Prüfung solcher undurchsichtiger Körper auf Inhomogenität.” Kunststoffe, t. 43, Nr 5, maj 53, s. 179; A 4, 1,5 str., 7 fot. — Dotychczas niejednorodność budowy wtryskowych wyrobów termoplastycznych badano przez obserwację pod mikroskopem cienkich próbek w skrzyżowanym spolaryzowanym świetle, przepuszczanym przez próbkę. Opisano nową metodę obserwowania pod mikroskopem odpowiednio przygotowanych powierzchni (polerowanie, trawienie) w świetle padającym.

248 W 678.1.012.33:678.046.2:661.666.4 25 — 7,54
p.678.43:678.019.33

Van Amerongen G. J. (Rubber- Stichting, Delft, Holand): **Wpływ sadzy na utlenianie kauczuku naturalnego.** „Influence of carbon-black on the oxidation of natural rubber.” Industr. Engng. Chem., t. 45, Nr 2, luty 53, s. 377; A4, 2,5 str., 4 wykr., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Doniesiono o badaniach nad utlenianiem kauczuku naturalnego w zależności od powierzchni aktywnej sadzy. Okazało się, że sadza wpływa katalitycznie na rozpuszczalność tlenu w kauczuku i równocześnie na szybkość utleniania. Opisano metody pomiaru szybkości utleniania i rozpuszczalności tlenu, oraz metodę pomiaru siły adsorpcyjnej sadzy. Stwierdzono, poza tym, że rozpuszczalność tlenu w kauczuku zależy w znacznym stopniu od temperatury.

249 W 679.574.1:620.172.5:620.191.33 25 — 7,54
p.678.744.335:678.017:678.019.135

Axilrod B. M., Sherman M. A. (National Bureau of Standards): **Pękanie akrylanów na skutek łącznego działania naprężeń i rozpuszczalników.** „Stress- solvent crazing of acrilics.” Mod. Plastics, t. 30, Nr 10, czerw. 53, s. 130 — 138, 223; A4, 5 str., 2 fot., 4 tabl., 2 poz. bibl. — W celu ustalenia wpływu powierzchniowych pęknięć płyt z polimetakrylanu na ich wytrzymałość — otrzymano sztucznie pęknięcia pod wpływem jednostronnego działania benzenu na naprężoną płytę i następnie określano spadek wytrzymałości na rozciąganie. Spadek ten, przy naprężeniu prostopadłym do szczeliny wynosi ok. 30% wartości początkowej.

250 W 679.5 — 416:679.5.023.8 25 — 7,54
p.678.073 — 416:678.027.93

Formowanie sztywnych folii z termoplastycznych tworzyw sztucznych za pomocą pod- lub nadciśnienia. „Die Verformung von thermoplastischen Hartfolien durch Vakuum- oder Pressluft.” Plasterarbeiter (Edenkoben), t. 4, Nr 9, wrześ. 53, s. 266; A4, 4 str., 4 rys. — Opisano przebieg procesu formowania za pomocą sprężonego powietrza lub podciśnienia podgrzanych folii z tworzyw sztucznych. Podano orientacyjne parametry, sposoby ogrzewania folii oraz wykańczania wyprasek.

251 W 679.562:679.5.023.8 25 — 7,54
p.678.652:678.027.73

Donohue F. J. (Monsanto Chem. Co.): **Podstawowe czynniki w procesie prasowania przetłoczonego.** „Basic factors in transfer molding.” SPE (Athens, Ohio), t. 9, Nr 4, kw. 53, s. 19 i 42; A4, 3 str., 1 fot. — Po opisie procesu przetłoczonego prasowania fenoplastów, rozpatrzono szczegółowiej 3 czynniki, mające wpływ na przebieg tego procesu: charakterystyka żywicy, charakterystyka wypełniacza oraz zawartość w tłoczynie składników lotnych, usiłujących opuścić narzędzie w czasie prasowania.

252 W 679.574.125.1 — 498.4.02 25 — 7,54
p.678.743.22 — 498.4.02

Lever A. C.: **Pasty z polichlorku winylu.** „PVC — pastes.” Plastics (Lond.) t. 18, Nr 194, wrześ. 53, s. 300; A4, 4 str., 2 fot., 6 tabl., 43 poz. bibl. — Omówiono skład past z polichlorku winylu, a mianowicie podano używane rodzaje polimeru, zmieszki, stabilizatory, napelniacze, pigmenty, rozcieńczacze stałe i ciekłe oraz wymagania, jakim powinny one odpowiadać. Podano przegląd sposobów przeróbki past (plastizoli, organozoli i plastożeli), a mianowicie sposoby sporządzania mieszanek, ich żelowania, sposoby pokrywania tymi pastami, metody produkcji wyrobów maczanych, prasowanych i piankowych.

253 W 679.562.001:679.5.028.293.1 25 — 7,54
p.678.632.001:678.028.293

Ehlers J. (Institut der Technischen Universität Berlin — Charlottenburg): **Kompleksowe kationy w reakcji utwardzania kwasami rezoli fenolowo-sodowych.** „Komplexe Kationen bei der Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resol.” Kolloid Z. t. 132, Nr 1, lip. 53; s. 7; A4, 4,5 str., 5 wykr., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Pomiar lepkości rezoli w roztworze wodnoacetonowym oraz innych charakterystycznych własności dowodzi, że utwardzanie ich kwasami zależy nie tylko od koncentracji jonów wodorowych ale i od stanu żywicy, jego struktury. Utwardzanie rezoli kwasami uważać należy za tworzenie się rezytu przez sieciowanie wolnych i kompleksowych łańcuchów rezolu.

254 W 679.562.001:679.5.028.293.1 25 — 7,54
p.678.632.001:678.026.293

Ehlers J., Bratfisch G., Festl I. (Institut der Technischen Universität Berlin — Charlottenburg): **Badania nad utwardzaniem rezoli fenolowo-sodowych przy pomocy kwasu p-toluenosulfonowego i kwasów mineralnych.** „Untersuchungen über die Här-

lung von Natrium Phenol-Resolen mit p-Toluolsulfonsäure und Mineralsäuren.” Kolloid Z., t. 132, Nr 1, lip. 53, s. 2; A4, 5,5 str., 7 wykr., 8 poz. bibl. — Badano proces utwardzania na przykładzie trzech różnych rezoli. Mierzono czas utwardzania tych rezoli, aż do osiągnięcia wzgl. zaniku pewnych charakterystycznych własności. Obserwowano przebieg reakcji utwardzania na zasadzie pomiarów lepkości żywicy w roztworze wodno-acetonowym. Zbadano rozciągłość i wytrzymałość na zerwanie utwardzonych próbek rezolowych. Stwierdzono, że zarówno kationy — jony wodorowe — jak i aniony wpływają na reakcję utwardzania rezoli kwasami. Anion kwasu p-toluenosulfonowego powoduje tworzenie się żelu. „Zmiękczejące” działanie anionów przypisuje się powstawaniu odpowiedniej struktury w systemie mieszanym.

255 W 679.5.06:66.023/026 25 — 7,54
p.678.5/8.06

Tworzywa sztuczne a korozja. „Plastic VS corrosion”. Mod. Plastics, t. 31, Nr 1, wrześ. 53, s. 83—89, 176—179, A4, 8 str., 16 fot. — Omówiono zastosowanie termoplastycznych i termoutwardzalnych tworzyw sztucznych do wyrobu urządzeń, odpornych na działanie czynników korodujących, oraz do uodpornienia urządzeń, wykonanych z innych materiałów. Podano specyficzne cechy różnych materiałów oraz metody ich zastosowania i obróbki. Szczególnie dokładnie omówiono produkcję przewodów, rur i zbiorników.

256 W 679.574.1:679.5.023.8 25 — 7,54
p.678.744.33:678.027.776

Spilner A. J. (Rohm a. Haas, Co.) **Zatapianie w żywicach akrylowych.** „Embedding in acrylics”. Mod. Plastics, t. 31, Nr 3, list. 53, s. 129, A4, 6 str., 10 fot., 12 poz. bibl. — Omówiono szczegółowo zatapianie różnych przedmiotów w lanych żywicach metakrylanowych w celu otrzymania preparatów przyrodniczych, przedmiotów dekoracyjnych i in. M. in. podano sposób suszenia przedmiotów przez sublimację zamrożonej wody, omawiano wybór i przygotowanie monomerów, przygotowanie syropu, nasycające przedmioty zatapianego monomery, przygotowanie form oraz końcową polimeryzację odlewu.

257 W 679.579.547.361.3—11 25 — 7,54
p.678.744.45

Lynn L. (Celanese Corp. of America, Plastics Div.). **Żywice alilowe.** „The allyl resins”. Mod. Plastics, t. 31, Nr 2, paźdz. 53, s. 139—144, 219—228, A4, 5 str., 5 wykr., 3 tabl. 54 poz. bibl. — Omówiono całokształt zagadnienia żywicy alilowych, a mianowicie otrzymywanie monomerów, kinetykę, przebieg i sposób prowadzenia polimeryzacji, technologię stosowania i przerobu żywicy, podano ich własności i zastosowania, oraz omówiono sprawy ekonomiczne. Najczęściej stosowanymi monomerami są estry alkoholu alilowego: chloromrówczan, węgiel glikolowy i ftalan. Polimeryzacja przebiega albo wg mechanizmu rodnikowego przy użyciu nadtlenu albo według mechanizmu katalizy kwasowej. Najważniejszą cechą jest możliwość dwuetapowej polimeryzacji, która określa zastosowanie tych żywicy do laminatów i wyrobów lanych.

258 W 679.574.125.1:66.081 25 — 7,54
p. 678.743.22

Mack G. P. (Advance Solvents a. Chemicals Corp.) **Stabilizacja polichlorku winylu.** „Stabilization of polyvinyl chloride”. Mod. Plastics, t. 31, Nr 3, list. 53, s. 150—154, 218—226, A4, 6 str., 13 poz. bibl. — Omówiono zjawiska starzenia się polichlorku winylu pod wpływem światła, ciepła i czynników atmosferycznych i podano teorię tych zjawisk. Podano cechy, jakie winny posiadać stabilizatory oraz teorię ich działania. Omówiono działania i zastosowanie poszczególnych klas stabilizatorów, a mianowicie organicznych związków cyny, ołowiu, wapnia, strontu, kadmu oraz wprowadzonych ostatnio związków epoksy i środków dających połączenia chelatowe. Najlepsze wyniki osiąga się przez łączne stosowanie kilku typów stabilizatorów.

VII. F. Farby i lakiery

259 W 665.372:667.5:667.642 25 — 7,54

Girelli A.: **Lecytyna z soi w przemyśle lakierów.** „La lecitine de soya dans l'industrie des vernis.” Paint. Pig. Ver. (Paris), mies., t. 29, Nr 10, paźdz. 53, s. 838; A4, 17 wierszy, 1 poz. bibl. — Lecytyna występuje w ilości ok. 35% w oleju sojowym. Przytoczono jej składniki, podając przybliżoną ich zawartość. Dodatek lecytyny do farb drukarskich wzmacnia ich stałość i odporność na działanie czynników odbarwiających. W farbach malarskich zmniejsza skłonność do osiadania pigmentów, polepsza stałość i sprzyja jednorodności masy, szczególnie w przypadku żółci chromowej, sadzy, dwutlenku tytanu etc. Zwiększa też przy-

czepność, szczególnie wobec wilgoci; ułatwia wreszcie rozproszenie w wymalowaniach emaliowych. (wg Lack z. Farben-Chem., 7, Nr 1, 10—11; 1953).

VII. H. Środki lecznicze

260 W 661.183.38:66.02 25 — 7,54

Chabasse-Massonneau J. (Faculté de Pharmacie de Paris): **Wymienniki jonowe i ich zastosowania w farmacji.** „Les échangeurs d'ions: leurs applications en pharmacie.” Ann. pharm. franc. (Paris), mies., t. 11, Nr 11, list. 53, s. 696; B5, 16,5 str., 1 rys., 3 tabl., 136 poz. bibl. — Wyczerpujący materiał literaturowy. Po wstępie historycznym, rozpatrzono pokrótce własności, syntezę wymienników jonowych oraz aparaturę, używaną przy ich stosowaniu; wyszczególniono ich zastosowania. Rozdział A traktuje o oczyszczaniu wody, B podaje zastosowanie w biochemii (rozdzielanie aminokwasów, ekstrakcja alkaloidów, oczyszczanie antybiotyków, rozdzielanie witamin B₁ i B₂, wyodrębnienie witaminy C), C — zastosowanie w chemii analitycznej. D — zastosowanie w analizie fizjologicznej. Wspomniano również o znaczeniu terapeutycznym wymienników jonowych.

261 W 615.778:542.63:615.415.7 25 — 7,54

Veku H., Claude R., Peyre M. (Institut de Recherches Roussel-Sofrapen, Paris.): **Badanie zdolności dyfundowania antybiotyków z maści i kremów dermatologicznych.** „Etude de la diffusibilité des antibiotiques hors des cremes dermiques et des pommades.” Ann. pharm. franc. (Paris), mies., t. 11, Nr 11, list. 53, s. 675; B5, 10 str., 5 fot., 4 tabl., 2 poz. bibl. — Zdolność dyfundowania antybiotyków z maści badano albo przez pomiar strefy działania wokół umieszczonej próbki, albo przez pomiar ilości, przedziałowanej przez celofan do wody, albo badając ilość dializowaną przez celofan na powierzchnię żelatynową. Zastosowano w tej ostatniej modyfikacji mały dializator o średnicy 10 mm, przestawiany co 10 min. Oznaczano też ilość antybiotyku, przedyfundowanego do wody. Badania wskazują, że działanie leku zależy nie tyle od stężenia antybiotyku, ile od zdolności jego dyfundowania z maści (vehiculum).

262 W 615.771.7 25 — 7,54

Lührs W. (Inst. für Medizin und Biologie, Berlin-Buch): **O mechanizmie działania niektórych substancji hamujących rozwój nowotworowy.** „Über den Wirkungsmechanismus einiger tumorhemmender Substanzen.” Chem. Techn. t. 5, Nr 9, wrzes., 53, s. 509; A4, 5,5 str., 2 fot., 4 rys., 4 wyk., 21 poz. bibl. — Ponieważ do dnia dzisiejszego nie ma skutecznego środka leczącego raka, usiłuje się wpływać na komórkę rakową i jej nadmierny wzrost przez łączenie substancji, wykazujących różny mechanizm działania. Opisano mechanizm biochemicznego i chemicznego działania na komórkę rakową substancji przeciwwzrostowych (otrzymanych z substancji organizmu) i tzw. trucizn mitotycznych.

263 W 615.781 25 — 7,54

Hach V., Protiva M. (Výzkumný ústav pro farmaci a biochemii, Praha): **Miejscowe środki znieczulające I. Synteza kilku analogów ksylokainy.** „Lokální anestetika I. Synthese několika analogů xylokainy.” Chem. Listy, t. 47, Nr 5, maj 53, s. 729; B5, 6,5 str., 1 tabl., 23 poz. bibl. — Przez chloroacetylowanie o-etyloaniliny, o-amino-dwufenylu, 2,3-dwuhydroindolu, 1,2,3,4-czterohydrochinoliny, karbazolu, akrydonu, 2-aminopirydyny, 2-amino-3-metylopirydyny i 2-aminotiazolu otrzymano odpowiednie pochodne N-chloroacetylowe. Poddane reakcji z dwuetyloaminą, dały one N-podstawione dwuetyloaminoacetoamidy. Podano własności otrzymanych związków. Przedyskutowano zależność czynności od budowy związku.

264 W 547.826.1—435 25 — 7,54

Stepan J., Kral V., Jurecek M. (Ústav lékařské chemie Karlovy university, pobočka v Plzni): **Cholinowa sól kwasu nikotynowego.** „Cholinowa sůl kyseliny nikotinové.” Chem. Listy, t. 47, Nr 2, luty 53, s. 223; B5, 3 str., 1 fot., 2 rys., 7 poz. bibl. — Otrzymano cholinową sól kwasu nikotynowego. Stwierdzono, że jej czynność na obieg krwi u królika odpowiada czynności acetylocholin. Otrzymała sól badano jakościowo, ilościowo, polarograficznie i chromatograficznie.

VII. I. Agrochemia

265 W 547.589.5—262.09:581.142:632.95 25 — 7,54

Longohamp R., Roy M., Gautheret R.: **O pozbawianiu zdolności kiełkowania zboża przez chwastobójcze heteroauksyny.** „Sur la

stérilisation du blé par les hétéro — auxines désherbantes.” C. r., t. 234, Nr 5, stycz. 52, 558; A4, 2 str., 1 makrofot. — Wykazano, że ester etylowy kwasu 2,4-dwuchlorofenoksy-octowego (2,4-D) posiada własności wyjąłkująco zboże, zwłaszcza gdy zastosowany jest w terenie w okresie kiełkowania zboża. Ma to wyraźny wpływ na wydajność z ha. Opisano wyniki doświadczeń z 61 rodzajami zbóż. Stosowana dawka wynosiła 0,5 kg na ha. Sól sodowa 2,4-D działa w sposób o wiele mniej szkodliwy.

VIII. Inżynieria chemiczna

266 W 66.048.3:66.023.3 25 — 7,54

Stuke B. (Physikalisch-chem. Institut der Universität München): **O rektyfikacji w kolumnach z wypełnieniem.** „Zur Rektifikation in Füllkörperkolonnen.” Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 11, list. 53, s. 677; A4, 5 str., 1 rys., 2 tabl., 22 poz. bibl. — Wykazano, że w kolumnach z wypełnieniem opór przechodzenia przy wymianie masy w fazie ciekłej nie może być w normalnych warunkach zaniedbany. Własności błonki cieczy (filmu) na poszczególnych elementach wypełnienia mają istotne znaczenie dla zdolności rozdzielczej kolumny. Nieregularności błonki zmniejszają znacznie sprawność kolumny. Wielkość ta zależy od rodzaju elementów wypełnienia, własności cieczy, ciśnienia destylacji i obciążenia kolumny.

267 W 66.048.5:66.048.8 25 — 7,54

Schurig H., Hickman K. G. D., Trevey D. J. (C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim): **Odparowywanie w wysokiej próżni i destylacja molekularna.** „Hochvakuum-Verdampfung und Molekular-Destillation.” Chemie-Ing.-Techn., t. 25, Nr 11, list. 53, s. 672; A4, 5 str., 1 fot., 4 rys., 6 wyk., 3 poz. bibl. — Omówienie przeprowadzonych ostatnio przez Hickmana i Trevey'a badań, nasświetlających proces odparowania w wysokiej próżni i destylację molekularną. Pomiarów ilościowe wykazały, że w przypadku odparowania jednodroźnego współczynnik odparowania dla chemicznie czystych cieczy wynosi 1. Warunki jednodroźnego odparowania spełnione są wówczas, gdy długość średniej drogi swobodnej cząsteczek jest porównywalna z odległością między powierzchniami parowania i kondensacji. Lotności względne mieszaniny próbnej (ester dwu-2-etylo-heksylo-ftalowy) ester dwu-2-etylo-heksylo-sebacynowy w obszarze temperatury < 120°C są w przypadku destylacji molekularnej i równowagowej — jednakowe. Różne zachowanie się innych mieszanin w procesie destylacji molekularnej stwarza możliwość wprowadzenia klasyfikacji mieszanin według określonych prawidłowości. Jeżeli — mimo zachowania warunku parowania jednodroźnego — występują odchylenia, to należy je tłumaczyć zanieczyszczeniami jakie posiadają ciecze w stanie tzw. technicznej czystości. Potwierdzają to zdjęcia fotograficzne. Badania destylatów uzyskanych z powierzchni zanieczyszczonej, wskazują na mniejsze wartości lotności względnych. Wartości lotności względnych z destylacji w wysokiej próżni należy traktować krytycznie, gdyż zależą one silnie od warunków pracy. Nawet siły napięciowe i ciśnieniowe na powierzchni mają wyraźny wpływ na przebieg procesu.

268 W 66.048.5:532.513.1 25 — 7,54

Blauhut W. (Leuna): **Obliczanie różnicy ciśnień w kolumnach z półkami dzwonowymi przy pracy pod próżnią.** „Die Vorausberechnung des Differenzdruckes von Glockenbodenkolonnen bei Vakuumbetrieb.” Chem. Techn., t. 5, Nr 9, wrzes. 53, s. 515; A4, 5,5 str., 2 rys., 2 wyk., 4 tabl., 3 poz. bibl. — Obliczanie próżniowych instalacji destylacyjnych wymaga znajomości przewidywanego spadku ciśnienia, wywołanego przez kolumnę (opórów hydraulicznych). W przypadku pracy pod próżnią wielkość ta ma o wiele większe znaczenie, aniżeli w przypadku kolumn pracujących pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym, gdyż stosunkowo mała zmiana ciśnienia silnie wpływa na temperaturę dołu kolumny. Stosowane dotąd metody rachunkowe uwzględniają zmiany efektywnej objętości pary, która w takich przypadkach może być b. duża. Podano stosunkowo proste rozwiązanie tego zagadnienia i wypróbowano stosowność metody na różnych przykładach ruchowych. Badano również zagadnienie obliczania temperatury dołu tego rodzaju kolumny przy zmianie ciśnienia u wierzchołka kolumny, przy maksymalnym obciążeniu instalacji. Okazuje się, że przerobowość maksymalna spada b. szybko ze spadkiem ciśnienia, podczas gdy temperatura dołu kolumny zmienia się stosunkowo mało. Opracowana, względnie prosta, metoda rachunkowa pozwala w szczególności przewidywać stosunki przy przestawieniu destylacji na inny produkt, co b. często występuje w technice destylacyjnej.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielnie jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi. Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutu MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

ZAWIADOMIENIE

Przy Katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego w I semestrze roku akademickiego 1954/55 czynne będzie konwersatorium analizy spektralnej, na którym omawiane będą zagadnienia związane ze spektralną analizą emisyjną.

Zebrań odbywać się będą raz na miesiąc we wtorki o godz. 10 w sali nr 141, Gmach Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, ul. Pasteura 1.

Przewidziane są następujące referaty:

- 12.10.1954 1) mgr inż. J. Gałązka (Zakład Technologii Lotniczej Politechniki Warszawskiej) — „Analiza metali i stopów za pomocą spektroskopu”.
2) Ob. E. Kornacki (Fabr. Samochodów Osobowych, Żerań) — „Aparatura i wykonanie analizy stalometrycznej”.
3) mgr K. Ostrowski (Akad. Górniczo-Hutnicza, Kraków) — „Liczniki Geigera-Müllera do celów spektroskopii”.
- 9.11.1954 1) mgr W. Turnowska (Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego) — „Wpływ pierwiastków towarzyszących na wyniki spektralnej analizy ilościowej”.
2) mgr W. Brachaczek (Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego) — „Oznaczanie

nie magnezu w stopach cynku metodą analizy roztworów”.

- 7.12.1954 1) mgr inż. J. Ziółkowski (Główny Instytut Górniczy, Stalinogród) — „Spektrograficzne oznaczanie pierwiastków śladowych w wodzie”.
2) mgr J. Downarowicz, mgr W. Małecki (Centr. Biuro Konstrukcji Kablowych, Wytwórnia Akumulatorów, Poznań) — „Analiza spektralna czystego ołowiu”.
11. 1.1955 1) dr J. J. Głogoczewski (Instytut Naftowy, Kraków) — „Wyniki badań nad powiększeniem dokładności oznaczeń w analizie spektrograficznej skał osadowych”.
2) mgr inż. J. Fijałkowski (Instytut Lotnictwa, Warszawa) — „Półilościowa analiza małych zawartości metali ciężkich w siarczках”.
8. 2.1955 1) mgr B. Kontnik (Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa) — „Procesy elektronowe w kliszach fotograficznych”.
2) Ob. H. Pawłowska (Instytut Technologii Krzemianów, Warszawa) — „Oznaczanie głównych składników szkła metodą spektralnej analizy emisyjnej”.

PRZEGLĄD CZASOPISM

Przegląd Techniczny Nr 3 (marzec 1954), J. W. Czarnowski w artykule pt. „O rozwoju krytyki piśmiennictwa technicznego” stwierdza, że tak samo jak nie może być prawidłowego postępu technicznego bez dobrej literatury technicznej, nie może być dobrej książki i czasopisma technicznego bez twórczej krytyki. W. Pieślak omawia „Nowoczesne metody określania stopnia zanieczyszczenia powietrza i gazów w ośrodkach przemysłowych”. Z. Zbichowski informuje obszernie o ogólnokrajowej konferencji planowania i rozrachunku wewnątrzzakładowego zorganizowanej przez Komitet Nauk Ekonomicznych PAN przy współudziale PKPG i Min. Szkolnictwa Wyższego, a odbytej w dniach 11 i 12 grudnia 1953 r. Ze „Spraw organizacyjnych NOT i Stowarzyszeń” dowiadujemy się, że stan członków SITPChem wzrósł z 5.301 (31. XII. 52 r.) do 7.044 (31. XII. 53).

Życie Gospodarcze Nr 7/210 (4 kwiecień 1954 r.) A. Stefanowski i T. Hassny w artykule pt. „Więcej troski o racjonalizatorów” obszernie zajmują się ruchem nowatorskim w „Stomilu”. J. Kulat podsumowuje „Osiągnięcia gospodarcze czechosłowackiego planu pięcioletniego”. Dowiadujemy się m. in., że w CSR istnieje 175 instytutów naukowo-badawczych, w których pracuje przeszło 8.000 pracowników naukowych. W dziale „Krytyka i Bibliografia” T. Bienias recenzuje książkę G. A. Prudewskiego „Naukowe uogólnienie i rozpowszechnienie przodujących metod pracy”. Jest to książka o upowszechnieniu metody Kowalowa w przemyśle.

Ochrona Pracy Nr 2 (luty 1954). M. Niszczyński i Z. Grabowski w artykule pt. „Ksylen w drukarniach i szybka metoda oznaczenia go w powietrzu” podają krótki przegląd stosowanych metod i opisują zmodyfikowaną metodę kolorymetryczną oznaczania par ksylenu w powietrzu.

Ochrona Pracy Nr 3 (marzec 1954). J. Biernacki opisuje „Działanie i obsługę wytwornic acetylenowych” na przykładzie „Działanie w kraju rozpowszechnionej wytwornicy typu „Pro-gaz”. K. Aścik podaje sugestie technologiczne i organizacyjne mające na celu „Obniżenie lotności aniliny przy barwieniu czernią anilinową”.

Przegląd Górniczy Nr 3 (marzec 1954). W. Parysiewicz przestudiował „Krzywą opłacalności wzbogacania węgla”.

Acta Poloniae Pharmaceutica Nr 1 (I kwartał 1954 r.) T. Kozłowski w artykule pt. „Ekstrakcja penicyliny octanem amylowym w oddziaływaniu kwaśnym” wnioskuje, że obecność NaCl lub $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ przy $\text{pH} = 6$ kilkukrotnie zwiększa wydajność ekstrakcji penicyliny octanem amylu w stosunku do ekstrakcji bez obecności tych soli. S. Biniecki, W. Modrzejewski, E. Muszyński i Z. Synowiedzki opisują „Otrzymywanie chlorowodoru

2-fenylobenzylomonometyloimidazolinu (Antistyny)”. Z. Synowiedzki, R. Kojer, L. Krówczynski, K. Gruber, R. Wagner i R. Tyrało komunikują o swoich osiągnięciach przy opracowaniu „Extractum Hepatis Concentratum pro injectione”.

Cement, Wapno, Gips Nr 2 (luty 1954). M. Iwanejko analizuje „Ekonomiczne podstawy użytkowania odpadów wapienia”.

Przegląd Skórzany Nr 2 (luty 1954). Daniela Różycka w artykule pt. „Sztuczna skóra — jej skład chemiczny, produkcja i zastosowanie” omawia podstawowe surowce, technologię oraz właściwości z dziedziny zastosowania różnych rodzajów sztucznej skóry.

Przegląd Skórzany Nr 3 (marzec 1954). J. Poznański w artykule pt. „Co wpływa na trwałość sklejenia podeszew gumowych” przestrzega przede wszystkim przy klejeniu podeszew z gumy mikroporowej przed stosowaniem ciśnienia przekraczającego 2,5 atmosfery.

Przegląd Geologiczny Nr 3 (marzec 1954) zamieszcza recenzję M. Axta dwóch broszur I. P. Wasiliwa. Metody przyspieszonej analizy węglanów i metodę przyspieszonej analizy krzemianów.

Wiadomości PKN Nr 1 (styczeń 1954) zawiera kilka artykułów poświęconych problematyce przemysłu chemicznego. St. Zarębski omawia „Wpływ normalizacji na postęp techniczny w kontroli produkcji i kierowaniu ruchem fabryk chemicznych”. W rubryce „Głosy Czytelników” D. Froński pisze na temat „Normalizacji w budowie aparatury chemicznej”. W tej samej sprawie głos zabiera Z. Wrocławski.

Nafta Nr 3 (marzec 1954). Opisywane przez F. Sikorę „Ilościowe oznaczanie zawartości wody w krezolu” polega na zmierzeniu objętości acetylenu wydzielonego przez działanie wody zawartej w krezolu na karbid.

Przegląd Górniczy Nr 4 (kwiecień 1954). J. Jurkiewicz, H. Zieliński i H. Laskowska w artykule pt. „Węglowe i mineralne wymieniacze jonowe” m. in. omówili wyniki badań nad wymieniaczami węglowymi w Głównym Instytucie Górniczym.

Przegląd Geologiczny Nr 5 (maj 1954). A. Jęczalik opracował „Przyspieszoną metodę oznaczania RO w ruchach żelaza”. Zasada metody polega na tym, że w roztworze po oddzieleniu R_2O_3 najpierw wytrąca się oksychinoliną magnez i nie osadzając osadu wytrąca się wapień szczawianem amonowym.

Problemy Nr 3 (marzec 1954). Włodzimierz Trzebiatowski pisze „O występowaniu, własnościach i zastosowaniu niektórych rzadkich pierwiastków chemicznych”.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BŁAŻEWSKI S.:** Wytrzymałość materiałów. Wyd. 2. Warszawa PWT. S. 304, zł 20.— (w oprawie)
- DĄBROWSKI L.:** Zarys technologii wyrobów karmelarskich. Warszawa WPL. S. 112, zł 7.50
- DZIEDUSZYCKI W.:** Metody badań zboża, mąki i chleba. Warszawa WPL. S. 258, zł 21.50
- GILEWICZ A.:** Roboty budowlane. Wyd. 2 poprawione i uzupełnione. Biblioteka Ochrony Pracy. Warszawa PWT. S. 130, zł 8.50
- ILGNER J.:** Sucha destylacja drewna. Wskazówki bezpieczeństwa i higieny pracy. Biblioteka Ochrony Pracy. Warszawa PWT. S. 56, zł 3.—
- JASIONOWICZ W.:** Technologia wykończalnictwa. Część IV.— Aprętura. Warszawa PWT. S. 196, zł 8.40
- JEWTIUCHOW K. S.:** Technika bezpieczeństwa transportu wewnętrzzakładowego. Tłum. z ros. W. Czarnocka i J. Dobrzański. Warszawa PWT. S. 181, zł 13.—
- KAHL T.:** Obliczenia mechaniczne elektroenergetycznych linii napowietrznych. Warszawa PWT. S. 267, zł 12.— Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- KOTARSKI Z.:** Płyty słomiane Stramił. Warszawa PWT. S. 56, zł 3.50
- KOWALEWSKI M.:** Magazynowanie cukru. Seria „Będę fachowcem”. Warszawa WPL. S. 56, zł 2.50
- KUŁAKOWA G. N.:** Nalutowywanie płytek z węglików spiekanych na narzędzie skrawające. Tłum. z ros. R. Kolman. Warszawa PWT. S. 54, zł 3.—
- LESZCZYŃSKI S., SAWICKI J.:** Technologia soli mineralnych. Warszawa PWT. S. 488, zł 18.—
- ŁOBACZENKO N., GULAJEW M., ZUDIN B.:** Zdmuchiwanie powierzchni ogrzewalnych kotłów. Tłum. z ros. K. Smolaga i H. Weberman. Warszawa PWT. S. 141, zł 10.30
- MEDICUS L.:** Ćwiczenia z analizy technicznej. Tłum. i uzupełn. z niem. G. Szabo. Warszawa PWT. S. 233, zł 9.— Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- MOKRZYCKI J.:** Technologia ogólna. Podręcznik dla młodszych oficerów i starszych podoficerów straży pożarnych. Biblioteka Pożarnicza. Warszawa PWT. S. 167, zł 9.—
- MOSZYŃSKI W.:** Wykład elementów maszyn. Część III. — Napędy. Wyd. 3 uzupełnione i poprawione. Warszawa PWT. S. 212, zł 24.—
- OBRAPALSKI J.:** Elektryczne maszyny wyciągowe. Wyd. 2 poprawione i rozszerzone. Stalinogród PWT. S. 195, zł 19.—
- PAWLIKOWSKI J.:** Struganie. Seria „Będę fachowcem”. Warszawa PWT. S. 42, zł 2.40
- PEŁCZEWSKI W.:** Wzmocniacze elektromaszynowe. Warszawa PWT. S. 156, zł 11.—
- PILARCZYK J.:** Kurs spawania elektrycznego w pytaniach i odpowiedziach. Wyd. 4. Warszawa PWT. S. 91, zł 2.50
- Produkcja opon i dętek.** Praca zbiorowa. Warszawa PWT. S. 268, zł 21.— (w oprawie)
- ROGA B.:** Węgiel kamienny. Przeróbka i użytkowanie. Stalinogród PWT. S. 440, zł 42.— (w oprawie)
- RYSZKA E.:** Mierzenie temperatur w urządzeniach hutniczych. Stalinogród PWT. S. 92, zł 6.20
- SIEWOSTJANOW A. G., JEFIMOW A. W.:** Rozciągarki i niedoprzędzarki do bawełny. Montaż i remont. Tłum. z ros. S. Kurzyniec. Warszawa WPL. S. 240, zł 15.—
- SUCHARCZUK M.:** Materiałoznawstwo ogólne dla przemysłu spożywczego. Warszawa WPL. S. 251, zł 13.— (w oprawie). Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- SZCZUREK M.:** Poradnik radioamatora. Wiadomości ogólne i części radiowe. Warszawa PWT. S. 463, zł 28.— (w oprawie)
- ZUKOWSKI S.:** Sprężyny. Warszawa PWT. S. 208, zł 10.80

**Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki
i u kolporterów zakładowych**