

PRZEMYSŁ CHEMICZNY



ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III

TREŚĆ	Str.	CONTENTS	Page
Osiągnięcia i perspektywy przemysłu lakierniczego — M. Taniewski	325	The Present State and Future Prospects of Varnish Industry — by M. Taniewski	325
Olej lniany jako podstawa przemysłu lakierniczego — Z. Klonowski	329	Linseed - oil as a Basis in the Varnish Industry — by Z. Klonowski	329
Polimeryzacja olejów schnących — B. Gluchowski	336	Polimerisation of Drying Oils — by B. Gluchowski	336
Pentaerytryt jako surowiec lakierniczy — M. Sałuda	351	Pentaerythrit as Raw Material in the Manufacture of Varnishes — by M. Sałuda	351
Lakiernicze żywice syntetyczne — L. Nowak	358	Synthetic Resins for Varnishes — by L. Nowak	358
Lakiery olejne — Z. Klonowski	365	Oil Varnishes — by Z. Klonowski	365
Lakiery nitrocelulozowe — T. Kowalewicz	366	Nitrocellulose Varnishes — by T. Kowalewicz	366
Racjonalizacja przemysłu przetwórczego cynku — B. Cyter	368	Rationalisation in the Zinc Industry — by B. Cyter	368
Rozwój produkcji ultramaryny w Polsce — J. Nadolski	369	Development of the Production of Ultramarine in Poland — by J. Nadolski	369
Ulepszenie ochr krajowych — K. Pajewski	371	Improvement of Polish Ochres — by K. Pajewski	371
Laboratorium Analityczno-Badawcze Zjedn. Farb i Lakierów — M. Knopf	373	The Analytical and Research Laboratory of the Paint and Varnish Combine — by M. Knopf	373
Niebezpieczeństwo przy wytwarzaniu i stosowaniu barwin i lakierów — K. Pajewski	375	Danger in the Production and Use of Paints and Varnishes — by K. Pajewski	375
Zadania i potrzeby przemysłu farb i lakierów — W. Sapiński	380	Problems and Requirements in the Paint and Varnish Industry — by W. Sapiński	380
Planowania materiałowe w przemyśle farb olejnych lakierów i emalii — Z. Sławiński	383	Schedule of Materials Required by the Paint, Varnish and Enamel Industry — by Z. Sławiński	383
Obrót handlowy farbami i lakierami — K. Goleń	394	Commercial Exchange of Paints and Varnishes — by K. Goleń	394
Potrzeby surowcowe w przemyśle farb i lakierów w Polsce — J. Żurowski	397	Raw Materials Needs in the Paint and Varnish Industry in Poland — by J. Żurowski	397
ZE ŚWIATA		FROM THE WORLD	
Wymalowania antifouling — Z. R.	399	Antifouling Painting — by Z. R.	399
PRZEGLĄD TECHNICZNEJ PRASY ZAGRANICZNEJ		REVIEW OF TECHNICAL FOREIGN PRESS	
Wielka Brytania		Great Britain	
Farby antymonowe i tytanowe — Z. R.	401	Antimony and Titanium Pigments — by Z. R.	401
Zastosowanie pochodnych allilowych jako surowca do materiałów kryjących — A. O.	402	The Application of Allyl Derivates as Raw Materials for Paints — by A. O.	402
Lakiery izolacyjne — J. C.	403	Isolation — Lacqueurs — J. C.	403
Francja		France	
Farby świecące — A. O.	404	Lighting - up Paints — by A. O.	404
Farby silikonowe — Z. R.	405	Silicone Paints — by Z. R.	405
U. S. A.		U. S. A.	
Wpływ niektórych pigmentów na trwałość wymalowań ochronnych — J. Z.	406	Influence of Some Pigments on the Durability of Protective Paintings — by J. Z.	406
Z. S. R. R.		U. S. R. R.	
Podwójne kotły wysokiego ciśnienia — E. T.	407	Double high Pressure Steam Boilers — by E. T.	407
Komunikaty	408	Notices	408
Statystyka	409	Statistics	409

FABRYKA CHEMICZNA JÓZEF DĄBROWSKI

KATOWICE

BIURO: ulica Kościuszki 43

FABRYKA: ulica Mikołowska 25

TELEFONY:

BIURO: nr 362-35 i 362-49

FABRYKA: nr 348-46 skrytka poczt. 595

Produkuje i posiada stale na składzie:

Lakiery spirytusowe modelowe, izolacyjne do celów elektrotechnicznych, do wypalania w piecu i schnące na powietrzu. Lakiery nitro duco do natryskiwania samochodów. Emalie syntetyczne do malowania mebli i podłóg. Farby olejne, gruntowe, rdzochronne, minia ołowiana, tarta w oleju, minia żelazowa, pokost żywiczny, syntetyczny i czysto lniany. Szpachlówki pasty do polerowania i wszelkie farby do specjalnych celów technicznych.

Zakupi w każdej ilości:

Żywice naturalne: jak kalafonia jasna, ciemna—Żywice: syntetyczne, sztuczne
Olej lniany, terpentynę, stearynę, aceton. — Tlenki żelaza, cynku, ołowiu, Octan kobaltu, sykatywy kobaltowe płynne. — Wapno techniczne niegaszone w proszku.

BIURO SPRZEDAŻY FARB I LAKIERÓW

W GLIWICACH, Ul. Kościuszki 25

TELEFON Nr 50-03

**BIEL CYNKOWA, FARBY OLEJNE
i LAKIERY, ULTRAMARYNA,
MINIA OŁOWIANA, GLEJTA,
FARBY ZIEMNE I MINERLANE.**

Biuro Sprzedaży Produktów Nieograniczonych

Gliwice, ul. Zawiszy Czarnego 7

Telefon Nr 36-11

CHLOREK CYNKU

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III

PAŹDZIERNIK 1947

Nr 10



Osiągnięcia i perspektywy przemysłu lakierniczego

Dr. Inż. Michał Taniewski

Lakiernictwo, jako sztuka, sięga czasów przedhistorycznych. Archeologowie znaleźli w jaskiniach na skałach rysunki kolorowe, wykonane w okresie przedlodowcowym. Najciekawsze wzory takich rysunków odnaleziono w Altamirze w Hiszpanii. Już 4 tysiące lat przed Nar. Chr. były znane pierwsze kredki dla celów dekoracyjnych, wykonane z ochry i gliny. Egipcjanie wynaleźli pierwsze spoiwo do farb składające się z gumy arabskiej, białka i wosku pszczelego. Spoiwa i farby używane przez Greków i Rzymian, opisał Pliniusz starszy w swoim dziele „Historia Naturalis”. Odrębną historię posiada lakiernictwo w krajach wschodnich: w Indiach oparte ono było na szelaku, zaś w Chinach i Japonii na soku z drzew „Rhus vernicifera”. Sztuka lakiernicza rozwijała się bardzo powoli poprzez średniowiecze, renesans aż do połowy 18 stulecia, kiedy nastąpiło prawie całkowite zahamowanie rozwoju. W roku 1736 ukazała się książka angielska Watina, która zawierała rozmaite recepty na wyrób lakierów. W roku 1900, tj. po 164 latach wyszło 14-te wydanie tej samej książki z drobnymi jedynie zmianami.

W owym czasie produkcja farb znajdowała się wyłącznie w rękach majstrów, a chemicy lub inżynierowie nie wykazywali żadnego zainteresowania dla tego przemysłu. Dopiero na początku 20-go stulecia zaznaczył się wpływ nauki na przemysł lakierniczy. Na razie postęp był powolny, gdyż każda inowacja spotyka się z niechęcią i oporem lakierników, przyzwyczajonych do pracy według szablonu. Opór ten był przezwyciężany z ogromnym trudem, udało się jednak nowopowstałej grupie chemików-lakierników podnieść ten przemysł do obecnego poziomu. Zmiany gospodarcze, wywołane pierwszą wojną światową i trudności nabywania surowców na rynkach międzynarodowych również odegrały poważną rolę w rozwoju przemysłu lakierniczego. W wyniku zmienionych warunków rynkowych i wysiłków chemików wyrób lakierów przestał być rzemiosłem, a stał się przemysłem opartym na zasadach naukowo-technicznych. Jednym z etapów na drodze uprzemysłowienia lakiernictwa było wprowadzenie na rynek bieli cynkowej, z początku według metody francuskiej a następnie według amerykańskiej. Od końca 17-go stulecia, do czasu zapoczątkowania produkcji bieli cynko-

wej na rynku panowała biel ołowiana. Po bieli cynkowej ukazał się litopon, który dopiero od 1920 roku jest produkowany w odmianach światłotrwałych. Dalszym krokiem naprzód była zapoczątkowana w 1918 roku produkcja bieli tytanowej. Dwutlenek tytanu z najwyższym z pośród farb białych współczynnikiem załamania i sześciokrotną zdolnością krycia w porównaniu z bielą cynkową spowodował zmianę naszych zapatrywań na dodatek substratów, tj. składników niekryjących w rodzaju szpātu ciężkiego. Dawniej dodatek ten traktowano, jako fałszerstwo, a obecnie nieobciążanie nim dwutlenku tytanu uważa się za bezsensowne, za wyjątkiem lakierów specjalnych.

Do końca 19-go stulecia niewiele było mineralnych pigmentów syntetycznych i jeszcze obecnie używane są olbrzymie ilości farb naturalnych w rodzaju czerwieni hiszpańskich, perskich, ochry, umbry, sieny itd. Dopiero w 20 stuleciu powstał przemysł syntetycznych czerwieni żelazowych. Obecnie niektóre z tych czerwieni, łącznie z żółtymi tlenkami żelaza, wkrabiane są z odnaddków powstałych przy trawieniu żelaza kwasami. W ostatnim dwudziestolecu znacznie wzrosła produkcja tych pigmentów i wzbogacił się ich asortyment zarówno pod względem odcieni, jak i własności, w zależności od warunków otrzymywania. Dzięki postępom chemii organicznej nastąpił szybki rozwój przemysłu barwników syntetycznych, a w ślad za tym również pigmentów organicznych dla przemysłu lakierniczego. Pigmenty te znalazły szerokie zastosowanie z uwagi na duży asortyment i żywiość odcieni, pomimo, że nie są tak tanie i światłotrwałe jak pigmenty mineralne. Wynalazek Bayera i Immerheisera wiązania barwników z kwasem fosforowo-wolframowym dla powiększenia ich odporności na światło, umożliwił stosowanie do zewnętrznego malowania takich pigmentów, które dotychczas nie nadawały się nawet do malowania wnętrza.

W 1927 roku Diesbach i Von der Weid wzbogacili asortyment pigmentów nowym pigmentem metaloorganicznym, który według Linsteada posiada strukturę chemiczną podobną do chlorofilu. Prace ich dały szereg barwników ftalocjanowych, niebieskich i zielonych, wyjątkowo światłotrwałych, odpornych na wysokie temperatury zasady i kwasy. Pigmenty te niewątpliwie

odegrają poważną rolę w przemyśle lakierniczym.

Od wielu stuleci olej lniany jest najważniejszym surowcem w lakiernictwie i zachowuje swoją pozycję podstawową do dnia dzisiejszego. Pomimo stosowania w lakiernictwie również innych olejów, zużycie oleju lnianego stanowi powyżej 70% konsumpcji wszystkich olejów schnących. W przeszłości olej lniany w stanie surowym był uważany za najwyższy gatunek oleju. Obecnie rynek jest opanowany różnego rodzaju specjalnymi olejami lnianymi, rafinowanymi alkalicznie lub kwasem, dwuchanymi, zagęszczonymi, oraz żywicami, które zawierają kwasy tłuszczowe oleju lnianego.

W 1870 roku po raz pierwszy ukazał się na rynku olej drzewny. W odróżnieniu od oleju lnianego, olej drzewny dawał błonę matową i marszczącą się, natomiast przy nagrzewaniu szybko gęstniał, a przy najniższej niewiadze tworzył rodzaj galarety. Z tych powodów przez czas dłuższy lakiernicy nie chcieli go stosować. Uprzedzenia do oleju drzewnego znikły dopiero po opanowaniu sposobu gotowania, ale przemysł lakierniczy zmuszony był dostosować swoje metody produkcyjne do własności tego oleju. Sposoby gotowania oleju drzewnego podlegały stałemu doskonaleniu. Z pośród nowych metod wyróżnia się ciągły proces gotowania według patentu Reece i Taggarta oraz gotowanie w środowisku rozpuszczalników — według patentów Geiger'a i Burgess'a.

Zastosowanie żywic fenolowych i modyfikowanych wywołało olbrzymi wzrost zużycia oleju drzewnego. Tym się tłumaczy wzrost zużycia tego oleju w USA z 12 tysięcy ton w 1921 roku do 87 tysięcy ton w 1937 roku. Wzrost zapotrzebowania na olej drzewny był również impulsem do wprowadzenia na rynek nowych gatunków olejów. Olej perilla, podobny do lnianego, ale schnący nieco szybciej i twardziej ukazał się na rynku w ostatnich latach przed wojną.

Ještě w 1923 roku Gardner zaproponował użycie brazylijskiego oleju Oiticica do wyrobu lakierów, ale dopiero Sward był pierwszym, który w 1931 roku zastosował go zamiast oleju drzewnego.

Początkowo przypuszczano, że struktura chemiczna oleju Oiticica jest podobna do struktury oleju drzewnego. Dopiero w 1935 roku Brown i Farmer stwierdzili, że główną częścią składową tego oleju jest gliceryd kwasu likonowego. Pierwsze dostawy z Brazylii zawierały olej o konsystencji stałej lub półstałej. W stanie płynnym dostarczany jest ten olej dopiero od 1937 roku, kiedy ulepszono metody jego rafinowania. Pierwsze dostawy pochodziły z prasowania niesegregowanych ziaren, które obecnie są sortowane i ekstrahowane węglowodorami. Z prac, które ukazały się od 1935 r. wynika, że błony z tego oleju są mniej odporne na wodę i zasady, niż olej drzewny, że olej ten zachowuje się raczej jak żywica, powodując kruchość

i tzw. chudość lakierów. Mimo to może on być korzystnie stosowany do modyfikacji żywic, co wpłynęło na wzrost jego użycia w USA z 1400 ton w 1936 r. do 11.800 ton w ciągu siedmiu miesięcy w 1939 roku.

Jak wiadomo, olej rycynowy nie jest olejem schnącym i w lakiernictwie był dawniej używany jedynie jako zmiekcacz w stanie surowym, lub jako olej dmuchany. Od czasu wprowadzenia metody dehydratyzacji użycie tego oleju w lakiernictwie znacznie wzrosło. Przetwarzanie oleju rycynowego na olej schnący nie jest ideą nową i pierwsze próby były wykonane przez Krafta w r. 1888.

Chęć znalezienia oleju zastępczego dla oleju drzewnego była impulsem do szukania dróg ulepszenia procesu dehydratyzacji. Scheiber był jednym z pierwszych, którzy opatentowali ten proces. Z początku ukazały się oleje, które nie były całkowicie dehydratyzowane, gdyż w najlepszym wypadku zawierały 75—85% olejów schnących. Z olejów tych otrzymywano wprawdzie błony twardo wysychające, które jednak po kilku dniach stawały się lepкими. Wada ta została usunięta przez dalsze badania, dzięki którym można było doprowadzić dehydratyzację do 95—98%, zachowując niską lepkość oleju. Z olejów tych otrzymuje się żywice ftalowe, szybko schnące i niepodlegające żółknięciu. Przeprowadzenie oleju dehydratyzowanego w stan termicznie spolimeryzowany, napotykało na trudności, gdyż podczas gotowania liczba kwasowa i acetylowa ulegała zwiększeniu, co powodowało zmniejszoną odporność na wodę i zasady. Trudności te pokonano przez polimeryzację oleju w próżni; otrzymany produkt całkowicie zastępuje olej drzewny.

W ostatnich latach również i olej sojowy odgrywa pewną rolę w lakiernictwie, w szczególności jako surowiec do wyrobu nieżółknących żywic ftalowych, jakoteż w kombinacji z olejem drzewnym według sugestii Reece i Taggarta.

W związku z rozwojem produkcji żywic syntetycznych naturalne żywice, używane w lakiernictwie, jak damara, szelak, kopale, Kauri, Konao, wykazują, począwszy od 1929 r. stały spadek w statystykach światowych. Wobec wygaśnięcia w 1926 r. patentów Bakelanda rozpoczął się oaromny rozwój przemysłu żywic bakelitowych, głównie w kierunku stosowania pochodnych fenolu, kondensowanych z aldehydami. W wyniku tych prac od r. 1931 są w użyciu parabutylofenol i parafenilofofenol, a od r. 1937 — dwufenol wyrabiany przez firmę Dow Chemical Company.

Obecnie są na rynku 3 rodzaje żywic lakierowych typu bakelitowego:

- 1) fenolowe — modyfikowane kalofonią;
- 2) produkty kondensacji innych fenoli z formaliną;
- 3) Produkty kondensacji pochodnych fenolu, jak parabutylofenolu i parafenilofofenolu.

Ostatni rodzaj żywic ułatwił zagęszczanie oleju drzewnego i całkowicie zmienił sposoby gotowania lakierów. Tego rodzaju lakiery odznaczają się większą odpornością na gorącą i zimną wodę i na działanie zasad, a ze względu na ich szybkie schnięcie, używane są do wyrobu lakierów, wysychających w ciągu 4 godzin.

Żywice alkidowe jako produkty kondensacji kwasów dwuzasadowych i alkoholi wielowartościowych ew. w obecności kwasów tłuszczowych odgrywają, jak wiadomo, w przemyśle lakierniczym poważną rolę. Żywice tego typu klasyfikuje się:

- 1) wg. stosowanych kwasów dwuzasadowych (kwas ftalowy, maleinowy, abietynowy);
- 2) wg. alkoholi (gliceryna, glikol, pentaerytryt);
- 3) wg. rodzaju olejów tłuszczowych (nie schnące, półschnące, schnące);
- 4) wg. stosunku ftalanu do oleju tłuszczowego;
- 5) wg. metod przygotowania, włączając w to stopień zagęszczania i neutralizacji kwasów.

Wraz z powiększeniem procentowej zawartości ftalanu gliceryny wzrasta w żywicach alkidowych odporność błon na wpływ atmosferyczny i zdolność długotrwałego zachowania połysku, ale jednocześnie należy podkreślić utrudnione rozcieńczanie zwykłymi rozpuszczalnikami. Wobec tego gatunki te wymagają droższych rozpuszczalników i natryskowego systemu nakładania, z uwagi na ich wysoką lepkość. Obecnie w wielu fabrykach samochody wykańczane są lakierami tego typu, przyczym stosowane jest suszenie w tunelach naświetlanych promieniami podczerwonymi. Należy nadmienić, że i lakiery nitrocelulozowe, stosowane do malowania samochodów, zawierają obecnie pewien procent żywic alkidowych.

Jeżeli chodzi o same lakiery, to obecnie określa je się jako roztwory, albo emulsje naturalnych lub syntetycznych żywic w spoiwie olejnym, przyczym podczas gotowania zachodzi, lub nie zachodzi reakcja chemiczna. Dawniej w skład lakierów wchodziły naturalne żywice jak kopale, bursztyn, kalafonia itp. oraz olej lniany, suszki i rozpuszczalniki. Celem osiągnięcia rozpuszczalności niektóre żywice były poddane wygrzewaniu, co powodowało straty do 30% ich wagi. Wzłądnie niedługo po wprowadzeniu żywic estryfikowanych pojawiły się żywice fenolowe, modyfikowane kalafonią, które w połączeniu z olejem drzewnym całkowicie zastępowały żywice naturalne, a pod niektórymi względami je nawet przewyższały. Przy stosowaniu żywic naturalnych i oleju lnianego, ten ostatni musiał być oddzielnie zagęszczany; przy stosowaniu zaś oleju drzewnego jest to niepożądane, bo zagęszczanie następuje podczas procesu gotowania z żywicami.

Olej rycynowy dehydratyzowany, mimo swego podobieństwa do oleju drzewnego, wymaga jednak uprzedniego zagęszczania dla skrócenia czasu gotowania z żywicami.

Odmienne procesy gotowania wywołały jednocześnie zmiany receptury farb i lakierów olejnych.

Jeżeli chodzi o układanie recept oddzielnie dla farb do gruntowania i farb do pokrycia, to problem ten przechodził różne koleje, poczynsz od oddzielnych farb do gruntowania, do pierwszego i drugiego krycia, poprzez okres zalecania w USA jednej farby, spełniającej obydwie te role, aż do powrotu do pierwotnej koncepcji.

Niewątpliwie druga koncepcja była błędna, gdyż funkcje farby do gruntowania wybitnie różnią się od funkcji farb do krycia. Szczególnie trudności nasuwało aruntowanie drzewa, które ze względu na niejednorodną strukturę przy użyciu zwykłego oleju lnianego dawało nierówno pokrytą powierzchnię. Zależnie od ilości por, stosunek oleju do farb suchych w różnych miejscach drzewa był niejednakowy. Trudność tę rozwiązano przez częściowe stosowanie w spoiwach do gruntowania niewielkiego w drzewo oleju zagęszczonego i częściowo oleju rzadkiego, który służy do zakotwiczenia błony. W ten sposób otrzymano błonę nieprzepuszczalną dla następnej warstwy farb i możliwość stosowania dwukrotnego sposobu malowania, szczególnie przy użyciu dobrze kryjących pigmentów.

Farby do zewnętrznego malowania muszą być odporne na działanie deszczu, wiatru i promieni słonecznych, w skład których wchodzi najbardziej niszcząco oddziaływujące promienie pozafioletkowe. Dlatego największe wysiłki były czynione w kierunku wynalezienia takich pigmentów, które wstrzymywałyby przejście promieni pozafioletkowych, względnie absorbowały je. Ponieważ tytanin ołowiu odpowiada tym wymaganiom, jest on obecnie często używany do wyrobu farb odpornych na promienie pozafioletkowe. Natomiast jeżeli chodzi o farby do zabezpieczania żelaza przed rdzą, to minia ołowiowa wciąż jeszcze uważana jest za najlepszą, mimo jej wysokiego ciężaru gatunkowego i trudnego nakładania, co powoduje przesadne rozrzedzanie takiej farby przez malarzy. W związku z tym nie brak głosów specjalistów, którzy radzą nie upierać się przy minii, lecz racjonalnie stosować farby o nieco słabszych antykorozyjnych własnościach. Znamienym jest również fakt częstego użycia farby glinowej do pokrycia powierzchni zagruntowanych minią, lub inną farbą przeciwrdezwną. Proszek glinowy, użyty z odpowiednim spoiwem, układa się w kształcie listków równoległe do malowanej powierzchni, przez co zostaje uniemożliwiony dostęp wilgoci do błony malarskiej. Użycie farby glinowej do malowania mostów ze względu na lepszą widoczność w nocy, wpływa dodatnio na bezpieczeństwo podróżowania.

Jeżeli chodzi o farby przeznaczone do malowania wnętrza, to wymagamy od nich dobrego krycia, szybkiego schnięcia, rozlewności, niezółknienia, odporności na mycie wodą z mydłem, łatwości odnawiania i stosowania. Jako spoiwo do tego rodzaju farb stosuje się lakier, gdyż zwykły olej lniany, lub zagęszczony, schnie we wnętrzu pomieszczeń zbyt powoli wobec braku tam promieni pozafioletkowych.

Po pierwszej wojnie światowej z lakierami olejnymi zaczęły konkurować lakiery nitrocelulozowe. Trzy czynniki spowodowały rozwój lakiernictwa nitrocelulozowego:

- 1) zmniejszenie lepkości roztworów nitrocelulozy;
- 2) olbrzymi rozwój przemysłu samochodowego, któremu dogadzał szybki sposób malowania;
- 3) jednoczesny rozwój metod technicznych wyrobu rozpuszczalników.

Wobec tego, że błony nitrocelulozy są kruche, koniecznością było dodawanie różnych plastifikatorów, po pewnym czasie uzupełnianych modyfikowanymi żywicami alkiдалowymi. Obecnie błony niektórych lakierów nitrocelulozowych mają własności zarówno nitrocelulozy jak i alkiдалów; pierwsze nadają błonie szybkość schnięcia, drugie twardość i odporność na działanie promieni pozafioletkowych. Recepty na lakiery nitrocelulozowe stawały się coraz bardziej skomplikowane, gdyż oprócz pigmentów zawierały kilka gatunków nitrocelulozy, żywic, plastifikatorów, rozpuszczalników i rozcieńczaczy. Obecne rozpuszczalniki spełniają znacznie lepiej swą rolę, niż dawniej, a dokładna selekcja i celowy dobór kombinacji rozpuszczalników pozwala osiągnąć właściwe wyparowanie, niezbędne dla otrzymania błony wysokiego gatunku.

Przechodząc do widoków na przyszłość przemysłu lakierniczego w Polsce, należy stwierdzić, że są wszelkie dane, aby właśnie nowoczesny przemysł lakierniczy doskonale się u nas rozwijał, gdyż węgiel, który pod względem ilościowym stoi na czele naszych bogactw naturalnych, jest ważnym surowcem dla nowoczesnego przemysłu lakierniczego. Z węgla bowiem poprzez naftalen otrzymujemy żywice ftalowe, a poboczne produkty destylacji smoły dają fenol i krezol. Węgiel przez reakcję z wodorem i tlenem może być przeprowadzony w metanol, który jest produktem wyjściowym dla fabrykacji formaliny, a poza tym są wszelkie dane, że powstaną nowe oleje i żywice syntetyczne z innych produktów węglowych. Nie znaczy to, żeby żywice naturalne miały całkowicie zniknąć z rynku lakierniczego, gdyż wiele żywic syntetycznych opiera się choćby częściowo na zużyciu żywic naturalnych, które przyroda ma możność produkować taniej, niż przemysł. Jeżeli chodzi o oleje schnące, to na razie jesteśmy zależni od rolnictwa, są jednak widoki, że w przyszłości będzie możliwa pro-

dukacja olejów schnących z ropy naftowej lub acetyleny. Polimeryzacja acetyleny w wodnym roztworze soli miedziowych idzie w dwóch kierunkach:

- 1) w kierunku powiązania dwóch cząsteczek acetyleny;
- 2) w kierunku powiązania trzech cząsteczek acetyleny.

W drugim wypadku otrzymuje się acetylen dwuwinyłowy, który może być przerobiony na olej schnący.

Stosując chlorowanie i odchlorowanie nasyconych węglowodorów z ropy naftowej, można wprowadzić podwójne wiązania i otrzymać oleje schnące. Jedyną dotychczas nieprzezwycięzoną trudnością tej metody jest usunięcie resztek koloidalnego węgla, zawartego w otrzymanym oleju.

Widoki na przyszłość techniki malarskiej są następujące:

Trudności malowania drzewa, o których mowa była wyżej, będą, być może, w przyszłości usunięte przez wytwarzanie powłoki celulozowej na samym drzewie, dzięki czemu uniknie się wszystkich kłopotów, związanych z malowaniem wilgotnego drzewa i powstawaniem pęcherzy i łuszczenia się. Jeżeli chodzi o farby przeciwrdzewne, to wymagania stawiane im stale rosną w miarę, jak powiększa się ilość konstrukcji żelaznych i stalowych, znajdujących się w wilgoci i podlegających szkodliwemu działaniu gazów przemysłowych i dymów. Należy się spodziewać, że w przyszłości będą otrzymywane takie powłoki, które działając będą jak błony półprzepuszczające wilgoć z malowanej powierzchni, a nie wpuszczające jej do środka; zadanie to będzie prawdopodobnie rozwiązane przez odpowiednie dobranie suchych farb o właściwych kształtach.

Jeżeli sprawdzą się przewidywania, że części domów będą wykonywane w stalowniach, a potem montowane w ciągu kilku dni, to jednocześnie będzie rozwiązana kwestia odporności na rdzę. Części żelazne będą zagruntowane w stalowniach i suszone w piecach w wyższej temperaturze, przez co osiągnie się najwyższą trwałość błon malarskich i ich odporność na ścieranie. Walcownie będą w przyszłości nakładać farbę na jeszcze gorące blachy, wykorzystując tym sposobem spostrzeżenie, że znaki lub numery nakładane na gorąco chronią wielokrotnie dłużej blachę od rdzewienia, niż farby nakładane na zimno. Tłumaczy się to tym, że warstwa wilgoci, przylegająca do blachy podczas malowania w normalnej temperaturze, powoduje nietrwałość całej powłoki. Również i w dziedzinie pigmentów badania idą w kierunku osiągnięcia większej ich trwałości. Tak zwane „kredowanie” niektórych farb usuwa się przez powlekanie ich powłoką ochronną.

Coraz głębsze wnikanie w budowę materii otwiera możliwości zmniejszania, lub powiększa-

nia ilości atomów w cząsteczce. Na tej drodze będzie można regulować zdolności absorpcyjne światła i własności załamania, co otwiera nowe możliwości zmiany kolorów dotychczas używanych farb.

Tyfan, który niegdyś był rzadkim elementem, jest obecnie składnikiem farb, używanych w olbrzymich ilościach, i nie jest wykluczone, że w przyszłości to samo będzie miało miejsce z selenem, cyrkonem i innymi rzadkimi pierwiastkami.

Kiedy źródła ciał promieniotwórczych, w rodzaju mezotoru, będą bardziej dostępne, to pigmenty świecące znajdą szersze, niż dotychczas zastosowanie do malowania znaków na tablicach drogowych i kolejowych.

W dziedzinie spoiw możliwy jest stopniowy powrót do większego zastosowania lakierów nitrocelulozowych dla robót wymagających szybkiego schnięcia. Na tym polu obiecujące są prace, mające na celu zamianę organicznych rozpuszczalników na specjalny rodzaj dyspersji wodnych. W ten sposób prawdopodobne jest osiągnięcie większej procentowej zawartości składników stałych, nielotnych i usunięcie szkodliwych narzekań na marnowanie podczas lakierowania dużej ilości drogich rozpuszczalników.

Do skrócenia czasu schnięcia farb olejnych przyczyni się między innymi dodatek kauczuku chlorowanego, wyjątkowo odpornego na kwasy i ługi.

A teraz kilka słów o sykatywach. Stosowanie sykatyw jest najbardziej empiryczną częścią fabrykacji lakierów. Ulepszenia szły jedynie w kierunku jednolitości i rozpuszczalności połączeń tych samych, oddawna używanych metali. Należy spodziewać się, że w przyszłości będą stosowane nowe kwasy organiczne dla wytwarzania mydeł, lepszych od obecnie używanych i jednocześnie badania będą szły w kierunku wynalezienia związków organicznych, które przyspieszałyby schnięcie olejów w sposób, podobny do działania przyspieszaczy przy wulkanizacji kauczuku.

W technice malarskiej należy oczekiwać szerszego stosowania natryskowego sposobu malowania z zastosowaniem niskich ciśnień, jako bardziej ekonomicznych i wydajnych, pomimo dotychczas nieudanych prób z aparatami, zbudowanymi na tej podstawie. Na takie tendencje wskazuje, na przykład, ukazanie się na rynkach zagranicznych blaszanek z farbą, znajdujących się pod niewielkim ciśnieniem. Dla użycia farby wystarczy odkręcenie kurka znajdującego się na blaszance. Jeżeli rozpowszechnią się tego rodzaju opakowania, to zbytecznym będzie pendzel i aparat natryskowy.

Nakreślone tu pokrótce perspektywy przemysłu lakierniczego wymagają olbrzymiej pracy fachowców, zatrudnionych w fabrykach i nowoczesnie urządzonych laboratoriach. W krajach wysoko uprzemysłowionych laboratoria lakiernicze korzystają z najnowszych zdobyczy metodyki i aparatury. Dla przykładu wymienić należy zastosowanie: oscylacji ultradźwiękowych do dyspersji wysoko spolimeryzowanych żywic, destylacji cząsteczkowej w próżni lamp katodowych do usunięcia niespolimeryzowanych olejów wg. metody Hickmana absorpcji promieni pozafioletkowych dla przesunięcia podwójnych połączeń w olejach nienasyconych, celem otrzymania połączeń wiązanych według metody Bradley'a i Richardsona, mikroskopu elektronowego do badań suchych farb i błon żywicznych itd.

Zadaniem inżynierów i techników, zatrudnionych w naszym przemyśle lakierniczym, jest wykorzystanie najnowszych metod i zdobyczy technicznych dla podniesienia tego przemysłu do właściwego poziomu.

Summary

The author describes the varnish industry from prehistoric times up to day and the possibilities of its future development.

Résumé

L'auteur décrit l'état de industrie des peintures et vernis depuis l'époque préhistorique jusqu'à présent et les possibilités du développement de cette industrie.

Olej lniany jako podstawa przemysłu lakierniczego.

Dr. Inż. Klonowski

Przedmiotem szczególnej uwagi niektórych wytwórni farb i lakierów olejnych stały się ostatnio metody, zmierzające do nadawania olejom roślinnym (przede wszystkim olejom lnianym) cech, dających nam możliwość otrzymywania z tych materiałów wyjściowych wymalowań, o jakości ponad przeciętną.

Dążenia te zainteresują prawdopodobnie nie tylko lakierników, lecz i innych chemików, gdyż zagadnienie to posiada szersze znaczenie i u nas dotychczas wogóle nie było poruszane.

Artykuł niniejszy wynika z aspiracji technologicznych, a nie czysto naukowych. Ma on sta-

nowić ogólny wstęp, wyjaśniający cel oraz użytkową doniosłość wybranych tematów które będą omawiane w oddzielnych artykułach z należytem uwzględnieniem ich strony teoretycznej. Referaty te będą dotyczyły przedmiotów badań kol. Dr. B. Głuchowskiego i M. Sałudy i omawiać prace nad: 1) przebiegiem procesów polimeryzacji olejów roślinnych na drodze termicznej przez utlenianie itp., 2) powstawaniem podwójnych wiązań w cząsteczkach olejów roślinnych oraz przesuwaniem już istniejących wiązań lub wywołaniem ich powstania, 3) zastosowaniem w lakiernictwie tzw. „przemijających” syka-

tyw i 4) otrzymywaniem estrów kombinowanych z wielowartościowych alkoholi i kwasów tłuszczowych oraz innych.

Stwierdzenie podstawowych faktów.

Spośród wielotorowych dążeń chemii organicznej od szeregu lat wyróżnia się dziedzina prac w kierunku syntezy mas plastycznych. Uzyskane przy tym żywice sztuczne zajęły poczesne miejsce, jako surowiec do wyrobu lakierów.

Popularność względnie młodego odłamu technologii chemicznej zawdzięczamy okoliczności, że mozolne i drobiazgowo prace syntetyczne oraz różnorodność śmiałych przemysłów, względnie szybko doczekały się pozytywnego rozwiązania i stwierdzenia nieprzeciętnej praktycznej wartości do niedawna nieznanymi tworzyw.

Są to zapewne główne powody, dla których w oczach niejednego chemika uległa przyćmieniu i odsunięciu na plan znacznie dalszy ważność oraz aktualność pewnych nowoczesnych dążeń naukowych i technologicznych, związanych z wytwórczością lakierów.

Do takich częściowo zaniedbywanych prac wypada zaliczyć przede wszystkim te, których celem było polepszenie naturalnych własności poszczególnych olejów roślinnych, głównie oleju lnianego, w kierunku podniesienia ich wartości, jako surowca lakierniczego.

Pomimo znacznej ilości gatunków żywic sztucznych, przeznaczonych do wyrobu lakierów, i posiadania przez nie dodatnich cech lakierniczych, **wytwórca lakierów nadal uwzględnia olej lniany i drzewny, jako nieodzowne składniki wielu malarskich powłok ochronnych, dających pełnowartościowe wymalowania.** Nie bez podstaw jest przeżo pogląd, że podobnie, jak wprowadzenie w swoim czasie nitrocelulozy, jako zasadniczego składnika nowego typu lakierów, nie wyparło lakierów olejnych, a raczej pobudziło do polepszenia ich własności, tak również i **rozwoj syntezy żywic sztucznych nie wyeliminuje olejów roślinnych, jako surowca lakierniczego.** Zawsze bowiem tkwić będzie w świadomości fachowca, jako fakt niezaprzeczalny, że **naturalne przyrodzone cechy chemiczne niektórych olejów roślinnych** i fizyczne oraz mechaniczne własności uzyskiwanych z nich błon malarskich **nakazują traktować oleje schnące, jako produkty, jakby specjalnie predestynowane przez przyrodę dla stosowania ich w technologii lakierów.** Oleje schnące mogą znaleźć zastosowanie bądź jako takie (po poddaniu ich uszlachetniającej przeróbce), bądź w postaci produktów kondensacji z żywicami syntetycznymi. Zależą żywice sztucznych, modyfikowanych kwasami tłuszczowymi, występujących pod nazwami Alkidali, Beckosoli i innych jest dziś już powszechnie znana. Mimo to, prawdopodobnie możliwości zużytkowania olejów schnących do wyrobów modyfikowanych żywic sztucznych nie są wyczerpane. Wskażę choćby na fakt, jak mało jest dotychczas wypró-

bowana estryfikacja kwasów tłuszczowych, ftalowego i innych alkoholami, zawierającymi ponad trzy grupy wodorotlenowe. Należy więc raczej przypuszczać, że nawet w razie dalszego rozwoju syntezy żywic lakierniczych oleje roślinne nie przestaną odgrywać dotychczasowej roli. Wszelkie inne rodzaje spoiw służyć będą, przeważnie tylko dla umożliwienia lub ułatwienia osiągnięcia jakichś określonych specjalnych celów w związku z ich wybitnymi, najczęściej jednak tylko jednostronnymi cechami.

Wymagania, jakie stawiano farbom i lakierom, rosły gwałtownie w miarę rozwoju techniki i są obecnie niezmiennie wszechstronne i dalekosiężne w szczegółach. **Mimo stałego wzrostu ilości surowców lakierniczych i nowych typów spoiw syntetycznych, olej lniany, drzewny i niektóre inne schnące utrzymały się jako podstawowe składniki lakiernicze; należy to zawdzięczać stałemu doskonaleniu metod, zmierzających do podnoszenia cech malarskich olejów roślinnych.** Obok chemii żywic lakierniczych, opartych na różnorodnych surowcach wyjściowych, rozwijał się dział dociekań nad schnącymi olejami w kierunku otrzymania z nich bardziej szlachetnych surowców.

Proces wysychania olejów roślinnych.

Prace nad olejami schnącymi, których znaczenie praktyczne rośnie wraz z ich postępem, wynikały z badań, prowadzonych od początku zeszłego stulecia nad ustaleniem istoty procesów schnięcia olejów roślinnych i nadal są z nimi ściśle związane. Pod wysychaniem olejów rozumiemy zdolność niektórych z wymienionych olejów do przejścia ze stanu ciekłego w stan błonny po rozprawadzeniu ich w cienkiej warstwie na jakiegokolwiek powierzchni. Zjawisko to jest nieodwracalne¹⁾, a naturalna szybkość jego przebiegu daje się przyspieszać katalitycznie. Zaschnięta błona stanowi produkt nierozpuszczalny i nietopliwy w lakierniczym rozumieniu tego określenia, wybitnie elastyczny, należycie przylegający do podłoża i chroniący podłożę przez atagi czas przed wpływami zewnętrznymi. Błony różnych olejów posiadają różny stopień odporności na ścieranie, zrywanie, uderzenia mechaniczne oraz różną odporność na działanie chemikali i wody.

Z badań nad istotą zjawiska wysychania olejów roślinnych, wobec bogactwa odnośnego materiału, ograniczę się do podania jedynie elementów najistotniejszych. Wyniki tych badań doprowadziły do powstania całego szeregu hipotez, tłumaczących proces wysychania olejów i natrafiały i natrafiają nadal na wyjątkowo znaczne trudności z uwagi na charakteryzujący je niezmiennie zawity chemizm, trudny do uchwycenia.

¹⁾ W większości wypadków, gdyż istnieją oleje, które po zeschnięciu ulegają ponownemu upłynięciu; zjawisko to nazywamy synerezą.

cenia choćby ze względu na to, że poszczególne procesy, składające się na zjawisko wysychania, przebiegają mniej więcej równoległe, co zaciemnia ich obraz. Wygłoszono dwie zasadniczo różne hipotezy.

a) chemiczną, w trzech zasadniczych odmianach a mianowicie:

- 1) Muldera, opisaną przez niego w roku 1867 w dziele pt. „Die Chemie der austrocknenden Oele“, według której schnięcie oleju roślinnego prowadzi do powstawania oksy związków kwasów tłuszczowych, przy czym wyzwala się wolna gliceryna. Hipotezę tę zarzucono wobec faktu, że w zaschniętej błonie nie można stwierdzić obecności wolnej gliceryny.
- 2) zwolenników teorii autooksydacji, według klasycznych prac C. Englera (Ch. Ztg. 28 (1904) 1196,
- 3) większości badaczy, z W. Fahrionem na czele, którzy, opierając się na pracach C. Englera, podkreślali silniej od niego znaczenie zjawisk polimeryzacji, niezależnie od pierwszego impulsu utleniającego, dostarczającego nadtlenu.

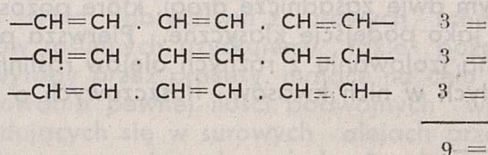
b) koagulacyjną, a więc raczej fizyczną, niż chemiczną, wygłoszoną w roku 126 przez węgierskiego chemika L. Auera, który traktował (zresztą zgodnie z Wo. Ostwaldem „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, wyd III) olej lniany jako izokoloid nawet w surowym stanie, ku czemu brak jednak wystarczających podstaw. Według Auera tlen nie jest potrzebny dla wzbudzenia procesu wysychania olejów. Ten sam skutek, co tlen (koagulację oleju lnianego) mają bowiem wywoływać i gazy obojętne pod względem chemicznym w stosunku do oleju lnianego, np. CO_2 i N_2 . W wywodach swoich (Koll. Ztschr. 40, 334 i 46, 337) pozostawał Auer zupełnie odoosobniony. Słuszności ich nie mógł potwierdzić eksperymentalnie nawet P. Szański, który na podstawie własnych badań (Ztschr. ang. Chem. 34 (1921) 533 i 35 (1922) 389) pierwszy docenił znaczenie zjawisk koloidalnych, kładąc jednak główny nacisk na impulsy chemiczne.

Krótko po tym opublikował A. Eibner, który od długich lat pracował nad stroną chemiczną farb artystycznych i lakierów dla potrzeb techniki, swój pogląd na zjawisko wysychania olejów roślinnych. W zestawieniu z innymi hipotezami, wygłoszonymi na tenże temat, zasługują twierdzenia Eibnera na miano teorii. Znajdują one bowiem szerokie potwierdzenie w faktach i zezwalają na tłumaczenie w sposób jednolity zjawisk przekształcania się w zesaloną błonę ciekłego oleju lnianego i drzewnego, zarówno w stanie surowym, jak i po odpowiednim spreparowaniu. W ujęciu Eibnera wysychanie olejów roślinnych polega na przemianach natury koloidalnej, wywołanych przez produkty uprzednio zaszłej autooksydacji. Pogląd ten przyczynił się

do pewnego wyjaśnienia spraw dotychczas spornych i obecnie stanowi ważny drogowskaz przy przeprowadzaniu badań nad uszlachetnieniem surowych olejów roślinnych. Obszerne studium krytyczne omawianego zagadnienia podał Eibner w książce pt. „Das Oelrocknen“, która ukazała się w roku 1930. Zgodnie z nim, abstrahując od szczegółów, zjawisku wysychania olejów roślinnych należy przypisywać przebieg dwuetapowy. Po szeregu różnych reakcji chemicznych, zachodzących jednocześnie, bądź kolejno, występują procesy zmian układu koloidalnego, przejawiające się koagulowaniem izokoloidu, jakim jest surowy olej lniany. Powstały żel, określony jest przez H. Standingera mianem eukoloidu. Do eukoloidów zaliczane są produkty daleko posuniętej polimeryzacji, nierozpuszczalne i nietopliwe, związane wewnętrznie przez powinowactwa główne. Możliwość powstawania eukoloidu z oleju roślinnego jest uzależniona od uprzedniego powstania w nim składników, skłonnych do koagulacji. Zwolennicy traktowania oleju lnianego (nawet w stanie surowym), jako izokoloidu, widzą konieczność istnienia w nim już gotowych jąder, wywołujących w odpowiednich warunkach koagulację oleju. Większość badaczy jest jednak zdania, że centra takie zjawiają się dopiero w wyniku rozpoczęcia się procesu utlenienia oleju roślinnego, które z kolei wywołują autooksydację i polimeryzację oleju.

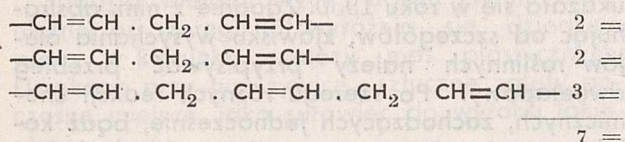
Teoria Eibnera wzbudziła duże zainteresowanie naukowe i dotychczas nie została zastąpiona przez inną, lepiej ujmującą zjawisko omawianego tu wysychania. Przesłanki z niej jednak zawsze winny być wykorzystywane z należytym uwzględnieniem faktu, że każdy z olejów roślinnych odznacza się odmiennym w szczegółach sposobem zasychania i odmiennym przebiegiem procesu niszczenia błony z upływem czasu.

Rodzaj wysychania olejów roślinnych i własności, a nawet wygląd otrzymywanych przy tym powłok ochronnych są ściśle związane z ilością oraz układem wzajemnym podwójnych wiązań w drobinie każdego z tych olejów. Olej drzewny wykazuje największą szybkość wysychania, przy czym powstaje oryginalnie wzorzysta błona, odporna na działanie słabych alkali i wody. Olej drzewny zawiera znaczne ilości kwasu elaostearynowego, zawierającego w swej cząsteczce 3 wiązania etylenowe. Jeżeli dla prostoty wyobrażymy sobie, że w oleju tym występują trójgliceryny kwasu elaostearynowego^{*)}, to w takim trójglicerydzie mamy łącznie 9 wiązań podwójnych, jak podano niżej:

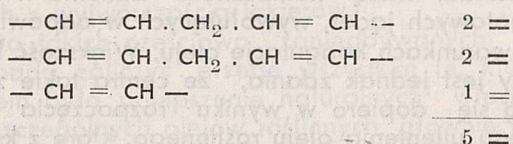


Olej lniany posiada znacznie mniejszą szybkość schnięcia i błona jego posiada powierzchnię gładką, elastyczną, dobrze przylegającą do po-

dłóża lecz mniej odporną na działanie wody i alkali. Olej lniany zawiera trójglicerydy¹⁾ obdarzone tylko 7-oma wiązaniami podwójnymi, rozmieszczonymi w znaczniejszych odległościach wzajemnych, po dwa w każdej reszcie kwasu linolowego i reszcie kw. linolenowego:



Nader wolnym tempem wysychania i długo-trwałą miękkością a później topliwością, przy braku powstawania twardej błony przede wszystkim w warstwie, stykającej się z powietrzem, wyróżnia się olej makowy. Możemy sobie wyobrazić, że olej makowy zawiera trójglicerydy z 5-ma wiązaniami podwójnymi w resztach kwasowych, rozmieszczonych po dwa w dwóch resztach kwasu linolowego i jedno w reszcie kwasu olejowego. Cenną zaletą oleju makowego jest bezbarwność zaschniętej jego błony.



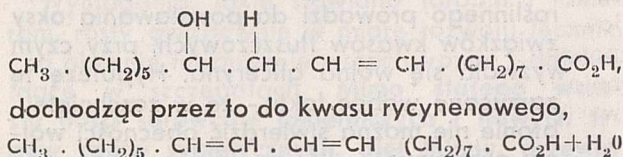
Prawie zupełny brak schnięcia na powietrzu lecz tylko rozkład na skutek utlenienia cechuje olej migdałowy, który zawiera zaledwie 3 wiązania podwójne, po jednym w każdej z trzech reszt kwasu olejowego, charakteryzujących zasadniczy skład tego glicerydu.

Zależność pomiędzy ilością i rozmieszczeniem podwójnych wiązań w danym oleju, a własnościami, otrzymanej z niego błony malarskiej daje nam możliwość zilustrowania cech malarsko-technicznych poszczególnych olejów.

Syntetyczne oleje roślinne.

Po stwierdzeniu, że zarówno przebieg procesu wysychania poszczególnych olejów roślinnych, jak i główne własności otrzymywanych przy tym powłok malarskich stanowią wyraźną funkcję ilości i rozmieszczenia podwójnych wiązań, charakteryzujących dany olej, nasunęła się myśl wykorzystania tego faktu dla syntezy olejów, o zgóry określonych, optymalnych cechach z punktu widzenia potrzeb lakiernictwa. Zagadnieniem tym zajął się pierwszy J. Scheiber wraz ze swoimi licznymi współpracownikami, obierając przy tym dwie zasadnicze drogi, które pozostały nadal jako podejście klasyczne. Pierwsza polegała na izolowaniu z różnych olejów roślinnych zawartych w nich kwasów tłuszczowych o róż-

nej ilości różnie rozmieszczonych wiązań podwójnych i zestawieniu z nich, estyfikując ten materiał, glicerydów, o wyrozumowanym, najwłaściwszym składzie. Drugi kierunek polega na przeislaczaniu olejów nieschnących w wysychające przez wywoływanie w nich powstawania pożądanej ilości podwójnych wiązań o zaleconym przez wskazania praktyki korzystnym wzajemnym układzie wewnątrz drobiny. Scheiber osiągnął to przez dehydratację kwasu rycynolowego o jednym podwójnym wiązaniu.



który charakteryzują dwa podwójne wiązania w położeniu sprzężonym. Estyfikując ten kwas gliceryną, otrzymujemy olej, wykazujący znaczną szybkość schnięcia, przy zachowaniu znacznej elastyczności, należytej gładkości i wyraźnej odporności błony na wilgoć i działanie słabych ługów. Olej ten łączy dodatnie cechy oleju drzewnego i lnianego, nie wykazując wad tych produktów. Opis jego otrzymywania podają patenty: niemiecki Nr 513.540, angielski Nr 306.456 i amerykański Nr 1979.495.

Postępowanie to nie gwarantuje, że dehydratacja zaabsorbuje we wszystkich cząsteczkach oleju rycynolowego wodór jedynie z grupy metylenowej, położonej na prawo, a nie na lewo od węgla z grupą oksy. W drugim wypadku powstałoby również nowe wiązanie podwójne, lecz nie w pozycji sprzężonej z już istniejącym, lecz izolowanej. Zapobiega temu patent szwajcarski Nr 13.931, opisujący sposób wyrobu produktu o nazwie Dienol, zawierającego wiązania podwójne tylko w pozycji sprzężonej. W Szwajcarii otrzymuje się oleju rycynowego również i Trienol, syntetyczne spoiwo lakierowe o 9-ciu wiązaniami podwójnych, o tymże układzie, jak w oleju drzewnym. Opis cennych własności dwóch ostatnio wymienionych olejów podaje artykuł C. Pegorari, zamieszczony w „Fette und Seifen” 49 (1942) 733.

Możliwości otrzymywania pożądanych glicerydów, a przez to i nadawanie określonych własności uzyskiwanym w ten sposób olejom syntetycznym, są nader różnorodne. Zamiast gliceryny może być również użyty pentaerytryt, alkohol o czterech grupach hydroksylowych, co zwiększa jeszcze ilość możliwych kombinacji. Fabryka „Porsa” przyłącza do tego szkieletu, poza kwasami tłuszczowymi, również kwasy naftenowe, abietynowy, lub bezwodnik kwasu ftalowego, dochodząc do całej gamy półproduktów lakierniczych, które stosuje w swoim dziale przyrządzania materiałów malarskich.

Sprawa syntezy olejów schnących przez wywoływanie powstawania podwójnych wiązań w drobnie kwasu tłuszczowego, czy innych połą-

^{*)} Złożenie fikcyjne, pozbawione podstaw naukowych, lecz wygodne dla zilustrowania różnic w szybkości schnięcia i własnościach różnych olejów.

czeń z pozycji izolowanych do sprzężonej (izomeryzacja) stanowi obecnie aktualny problem naukowy i technologiczny — głównie w St. Zjednoczonych Am. Półn. Prace te, niestety, są mi znane dotychczas jedynie na podstawie krótkich referatów, które ukazywały się od roku 1942 w Lack- u. Farben-Zeitschrift.

Myśl Scheibera wykorzystania grup OH, dla spowodowania zjawienia się podwójnego wiązania w pozycji sprzężonej względem takiegoż już istniejącego wiązania, ma praktyczne zastosowanie jedynie wówczas, gdy grupa hydroksylowa zajmuje w produkcie wyjściowym określone położenie. Związków takich jest niewiele. Nasunęło to myśl wbudowywania grup hydroksylowych w miejsca pożądane do olejów, zaopatrzonych przynajmniej w jedno wiązanie podwójne, z zamiarem następnego usunięcia tej grupy przez aenydrację. W ten sposób można otrzymać oleje schnące np. z zupełnie nieinteresującego lakiernictwa kwasu olejowego po jego estryfikowaniu. Zamiast hydroksylowania i dehydracji można stosować również chlorowanie i zabieg aenydranalogenizacji; sposób ten nie zyskał dotychczas popularności technicznej. Największym powodzeniem wydaje się cieszyć w praktyce amerykańskiej proces, zwany izomeryzacją, przeprowadzany nad olejami roślinnymi, zawierającymi podwójne wiązania, w temperaturach pomiędzy 160 a 208°C w obecności alkali (P. A. 2185414 z 1940 r.). Po wyodrębnieniu z produktu reakcji kwasów zizomeryzowanych, wykazujących wiązania podwójne w pozycji sprzężonej, poddaje się je estryfikacji gliceryną lub pentaerytrytem. W wyniku takich operacji otrzymujemy słabo schnący produkt, dorównujący szybkością schnięcia olejowi linianemu. Izomeryzacja w środowisku alkalicznym ostatnio wymienionego glicerydu doprowadza do produktu, zwanego Conjulinem, bardzo przypominającego olej drzewny, w którym, znaczna część kwasów linolowego i linolenowego występuje pod postacią ich izomerów o sprzężonym (zamiast izolowanym) układzie podwójnych wiązań. W laboratorium fabryki „PORSÄ” są w toku prace, zmierzające do nadawania własności schnięcia olejom nieschnącym bez użycia alkali oraz izolowania, a później estryfikowania kwasów o przesuniętych miejscach podwójnych wiązań. Operuje się jedynie temperaturą i czasem nagrzewania pod zwykłym ciśnieniem, nie posługując się katalizatorami. Na tej drodze zrobiono w skali fabrycznej już wiele szarż oleju rycynowego z wynikiem zadawalającym pod względem wymogów lakierniczych. Sprawa ta niebawem zostanie szczegółowiej zreferowana.

Polimeryzacja schnących olejów roślinnych.

Przebiegi z wyników obserwacji nad przebiegiem procesu wysychania olejów roślinnych i spostrzeżenia nad rozpoczynającym się potem stopniowym rozkładem wytworzonej z nich

ochronnej błony malarskiej, są szeroko wykorzystywane nie tylko dla syntezy olejów schnących, lecz i w celu polepszenia odporności wymalowań na wpływy zewnętrzne bez wkraczania w ich skład chemiczny. Każda powłoka malarska pod wpływem tlenu i wilgoci powietrza, promieni słonecznych oraz zmian temperatury otoczenia ulega rozkładowi, który rozpoczyna się od chwili jej powstania i, potęgując się, z upływem czasu doprowadza do całkowitego zniszczenia wymalowania. Najgroźniejszym jest tu tlen, gdyż, jak było zaznaczone wyżej, jest on inicjatorem pierwszych zmian chemicznych w błonie, w skład której wchodzi olej roślinny i która ma wówczas mniejszą lub większą skłonność do pęcznienia pod wpływem wilgoci. Dalsze przeistaczania, zachodzące w wyschniętym wymalowaniu, stanowią właściwie tylko następstwa procesów utlenienia. Ideałem byłaby przeto powłoka malarska zupełnie niewrażliwa na czynniki chemiczne, przede wszystkim na czynniki utleniające. Ponieważ jest to nieureczywistnialne, gdy spoiwem są produkty organiczne pod postacią olejów roślinnych, pozostaje jedynie dążyć do najdalej posuniętego wzmocnienia ich odporności na działanie tlenu i wody. Uzyskać to można z jednej strony przez otrzymanie powłoki idealnie gładkiej, a tym samym o najmniejszej powierzchni zewnętrznej, przez co redukuje się do możliwego minimum rozmiar płaszczyzny styku błony malarskiej z otoczeniem. Osiągamy ten cel przez zwiększenie rozlewności, która jest zależna od napięcia powierzchniowego spoiwa. Z drugiej strony należy dążyć do najdalej idącego zmniejszenia skłonności reagowania spoiwa z tlenem czy wilgocią. Wpływ wody będzie tym mniejszy, im mniejszą stanie się wrażliwość wymalowania na działanie wody. Powracając do najgroźniejszego czynnika destrukcyjnego, jakim jest tlen, wiemy, że działa on na oleje roślinne przede wszystkim w miejscach ich wiązań podwójnych. Wiązania te (w wypadku, gdy znajdują się w układzie sprzężonym) nadają olejom nieodzowną dla celów lakierniczych własność wysychania. Nadmierna ich ilość powoduje niepożądane skutki dla wyglądu błony malarskiej, jak marszczenie się powłoki oleju drzewnego; zbyt mała — hamuje przesadnie szybkość wysychania. W oparciu o te fakty pokusić się można o wytyczenie dla ilości sprzężonych wiązań podwójnych w olejowych surowcach lakierniczych górnej i dolnej granicy, wewnątrz których mieściłyby się: możliwie znaczna odporność na działanie tlenu i inne czynniki oraz praktycznie wystarczająca szybkość wysychania.

W trybie fabrycznym z surowych schnących olejów roślinnych uzyskujemy takie pożądane półwyroby przez procesy, mające na celu zaabsorbowanie pewnej ilości podwójnych wiązań, znajdujących się w surowych olejach przez ich wzajemne powiązanie między sobą. Podwójne wiązania, zużyte na ten cel, wypadają z liczby tych, które mogą przyłączyć tlen i stać się powodem powstawania lotnych lub rozpusz-

czalnych w wodzie produktów rozkładu oleju. Poza znaczniejszą odpornością olejów spolimeryzowanych na działanie tlenu i słabe roztwory zasad oraz wody uzyskujemy (przy utrzymywaniu elastyczności oraz przyczepności) większą niewrażliwość na czynniki mechaniczne, znacznie wyraźniejszy połysk powłoki i dużą jej rozlewność, przy nikłej skłonności do żółknięcia. Znacznie wyższa wiskoza oleju zagęszczonego (w porównaniu z surowym) pozwala na rozcieńczanie polimeru tanimi, neutralnymi, lotnymi rozpuszczalnikami. Daje to oszczędności w oleju w granicach od 25—40%. Liczba kwasowa oleju spolimeryzowanego jest wyższa, niż surowego. Różnica ta zaciera się jednak, a nawet odwraca po paru miesiącach od chwili wykonania malowania, gdyż wynikająca z utlenienia błony kwasowość rośnie w wypadku użycia do jej wyrobu zwykłego pokostu lnianego nader szybko, gdy liczba kwasowa błony z polimeru tegoż oleju zmienia się bardzo powoli. W związku z tym tempo niszczenia, a przeto i spadek antykorozyjnych własności tych dwóch rodzajów powłok ochronnych z biegiem czasu kształtuje się analogicznie. Stosując w lakiernictwie oleje roślinne w postaci zagęszczonej, spolimeryzowanej, używamy więc w porównaniu z pokostem zwykłym po pierwsze oszczędności na materiale, po drugie—wyraźnie dłuższy okres pełnej, konserwującej zdolności wymalowania względem jego podłoża. Interesujących się bliżej szczegółami zjawisk i metod polimeryzacji olejów roślinnych lub procesem ich wysychania odsyłam do treści dwóch pierwszych tomów bardzo starannie i fachowo opracowanego dzieła Haffera i Schönfelda pt. „Die Technologie der Öle und Fette“, a organikom, nawykłym ujmować zjawiska z ich zakresu głównie z punktu fizyko-chemicznego, do serii artykułów R. Schafera, które pt. „Die physikalische Chemie der Lacke“ ukazały się w 19-u odcinkach w czasopiśmie „Fette und Seifen“ w okresie 1942—1944.

Rozważając zagadnienie polimeryzacji olejów lakierniczych, trudno pominąć (nawet w podobnym skrócie, jak niniejszy) nader oryginalne prace Eibnera. Zostały one bliżej opisane w jego dziele, cytowanym już poprzednio. Łącznie z innymi fachowcami Eibner podnosi cechę nieodwracalności procesu wysychania olejów roślinnych w przeciwieństwie do fizycznego rodzaju schnięcia większości żywic i znaczną w porównaniu z nimi elastyczność przy nikłych skłonnościach do żółknięcia błon olejowych. Wspomniany, nieżyjący już badacz uważał żywicę sztuczną czy naturalną w składzie lakieru, jako zasadniczo niepożądanego intruza. Produkty o charakterze żywicznym należy wytwarzać z oleju roślinnego schnącego. Będą one wówczas posiadały pewne pokrewieństwo genetyczne z olejami i zachowają się wewnątrz błony malarskiej korzystniej dla jej cech pożądanых. Taką „żywicę olejową“ poczęto produkować w Niemczech przed laty dwudziestu pod nazwą „Te-

kaole“. Po wyschnięciu produkt ten odznacza się twardością, doskonałą przyczepnością, wysokim połyskiem przy braku skłonności do żółknięcia i niskiej liczbie kwasowej. Poza tym błona z oleju Teka odznacza się nietopliwością, nierozpuszczalnością, elastycznością obok wyraźnej odporności na wodę i alkalia. Cecha ta jest związana ze składnikami oleju lnianego, zagęszczonego systemem Eibnera. Część ta stanowi w nim fazę o najmniejszym stopniu rozproszenia, najwyżej spolimeryzowaną. Powstaje ona z cząsteczek oleju najmniej nasyconych. Reszta stanowi fazę wysokodispersyjną, nisko spolimeryzowaną, o znacznie mniejszej lepkości, na którą składają się molekuly surowego oleju, pozabawione wiązań podwójnych, lub zawierające je w małej ilości. Liczba kwasowa tej drugiej fazy jest znaczna, a zdolność wysychania nader niska. Wydzielenie jej z mieszaniny polimerów różnego stopnia, jaką przedstawia zagęszczony olej lniany odbić się musi przeto nader korzystnie na własnościach błony malarskiej z tego oleju. Omawianiu różnych typów olejów lakierniczych, spolimeryzowanych poświęcimy oddzielny artykuł.

Przedłużanie okresu trwałości wymalowań.

Własność wysychania czystego oleju lnianego nie wcześniej, jak dopiero po kilku dobach, ze względów praktycznych wywołała konieczność skracania tego okresu przynajmniej do kilkunastu godzin przez wprowadzanie do oleju ciał, przyspieszających łączenie się oleju z tlenem. Wskazując na analogię, jaka istnieje pod względem wrażliwości na wpływy zewnętrzne pomiędzy niezaschniętą powłoką a zaschniętą błoną, oraz dziecięcym okresem istot żyjących, ostrzega R. Fonrobert (Lack- u. Farbenztch. 1943, 105) w sposób specjalnie przekonujący przed groźnymi skutkami nierozważonego operowania sykatywami. Procesy, towarzyszące powstawaniu suchej błony nie zakańczają jednak serii procesów chemicznych, czy fizycznych, którym błona stale podlega. Przemiany w jej składzie zachodzą, niestety, nieprzerwanie w dalszym ciągu, doprowadzając w końcu do całkowitego zniszczenia błony. Wytwórca lakierów ma przeto obowiązek ingerować nie tylko w kierunku zwiększenia odporności wymalowań, lecz i czasu ich trwania. O pierwszym stanowi właściwy skład lakieru (oleje spolimeryzowane zamiast zwykłych), o drugim m. in. ilość użytej sykatywy. Z chwilą całkowitego wyschnięcia błony obecność sykatywy jest nie tylko zbędna lecz i szkodliwa, gdyż od tej chwili staje się jedynie czynnikiem, potęgującym tempo naturalnego niszczenia błony, zamieniając je w ciała lotne, lub wymywalne wodą. Za ideał sykatywy należy przeto uważać taki środek, przyspieszający pochłanianie tlenu przez świeże wymalowanie, który przestawałby działać z chwilą wyschnięcia powłoki malarskiej czy to wskutek samoistne-

go zaniku jego zdolności uleńiających, czy w wyniku możliwości neutralizacji jego działania, czy też wskutek opuszczenia przez niego składu błony. Rozwiązanie tego zagadnienia posiada niezmierną wagę ze względu na możliwość zmniejszenia, w razie jego pomyślnego załatwienia, wysokości tzw. rocznej raty na konserwację wielkich obiektów, jak mosty lub wagony i statki. Gdyby trwałość wymalowań rdzochronnych o składzie przedwojennym, określoną przeciętnie na lat 5, dało się przedłużyć dzięki nowemu typowi suszek np. do lat 7-u, równałoby się to zredukowaniu wysokości wspomnianej raty do $\frac{2}{3}$, poza korzyściami innego rodzaju. Wyniki badań, przeprowadzanych na ten temat, zostaną podane w oddzielnym zestawieniu.

Wnioski.

Jeżeli rola oleju lnianego, jako surowca lakierniczego, została powyżej przedstawiona w świetle wyraźnie korzystnym dla niego, nie miało to bynajmniej na celu umniejszenia znaczenia bawełny kolodionowej, czy syntetycznych żywic bezolejowych lub kauczuku chlorowanego, jako zasadniczych lub pomocniczych spoiw lakierniczych. Rozwój nowoczesnej techniki nasuwa wciąż nowe zadania z zakresu wykańczania powierzchni różnych materiałów i wiadomo, że w niejednym wypadku, jedynie przez zastosowanie któregoś z licznych spoiw syntetycznych, dojść można do pożądanego efektu zarówno pod względem trwałości, jak i wyglądu estetycznego. Jednak **dla większości zadań olej lniany pozostaje nadal podstawowym surowcem malar-skim.** Jest on niezastąpiony, z tych czy innych względów, w składzie farby miniowej do gruntuwania konstrukcyj żelaznych, kadłubów statków i podwozi oraz blach wagonów, lokomotyw, a również wszelkiego rodzaju rurociągów i zbiorników czy maszyn. Pomimo braku oleju i silnie rozwiniętego wyrobu żywic bezolejowych w Niemczech, zarząd kolei w tym kraju do konserwacji taboru kolejowego lub mostów, nie dopuścił innych lakierów, jak czysto olejowe (Impex, Bisoeł, Faktor itp.) i na żywicach ftalowych o zawartości przynajmniej 48% oleju. Stosowaniu lakierów olejowych lub na żywicach sztucznych z wspomnianą zawartością kwasów tłuszczowych nie sprzeciwia się obecnie nawet kierownictwo malarsko-lakierniczych warsztatów wytwórni wagonów lub dyrekcji kolei, które stosują taśmowy system pracy. Ostatnio bowiem udoskonalenia w przyrządzaniu lakierów olejnych doprowadziły do tego, że całkowite malarsko-lakiernicze wykończenie zewnętrzne wagonu osobowego przy użyciu nowoczesnego materiału olejnego, nakładanego natryskiem, trwa już zaledwie 4—5 dni, zamiast 20—23, gdy stosowano lakiery i farby olejne według dawnych receptur. Postęp ten stanowi poważną konkurencję nawet dla lakierów nitrocelulozowych, których zastosowanie pozwa-

la wykończyć wagon osobowy jeszcze szybciej, bo w ciągu tylko 3—4 dni, wobec większej trwałości wymalowań olejnych.

Rozważając sprawę przyrządzenia materiałów malarskich z punktu widzenia obecnych i najbliższych możliwości naszego kraju, nie należy pozostawić bez uwzględnienia następujących faktów:

1. zapotrzebowanie na materiały malarskie rośnie i rosnąć będzie w Polsce nadal przez dłuższy czas.
2. na malowanie byle jaką farbą czy lakierem nie stać nas, musielibyśmy bowiem odnawiać konserwację zbyt często, a jest to nie tylko kłopotliwe i zniechęcające lecz i zbyt kosztowne.
3. zdobywanie wartościowych żywic syntetycznych na rynku światowym jest i pozostanie jeszcze długo zadaniem nader trudnym, prawie niemożliwym, gdy chodzić będzie o pokaźniejsze i terminowe dostawy tych artykułów.
4. stworzenie własnej produkcji nowoczesnego asortymentu żywic sztucznych jest sprawą skomplikowaną, wymagającą wielu lat i znacznych nakładów, a opłacalność tej fabrykacji wymaga zapewnienia eksportu jej wyrobów.

W tym układzie rzeczy i po uwzględnieniu konieczności zapewnienia dostatecznej trwałości wymalowań, polskiemu przemysłowi lakierniczemu wypada oprzeć się na czas dłuższy na oleju lnianym, jako surowcu podstawowym.

Możemy uczynić to tym spokojniej, że na podstawie wywodów niniejszego artykułu nie należy oczekiwać w wyniku podobnego postawienia sprawy zarzutu zacofania technicznego, nawet w obecnym okresie rozrostu syntezy tworzyw sztucznych zagranicą.

Wymaganą ilość oleju lnianego możemy zapewnić bądź przez import, bądź przez wystarczające, szybkie rozszerzenie obszaru zasiewu nasiennej odmiany lnu w naszym kraju.

Odpowiednią glebę dla tej uprawy posiada my na Śląsku Dolnym. Tamże przesiedlona została ludność, zapoznana od stuleci z plantacją różnych odmian lnu.

Chodzi przeto jedynie o powzięcie przez czyniki miarodajne odnośnej decyzji i wydanie przez nie odpowiednich zarządzeń.

Zwlekać z tym nie należy, gdyż okupant nie dbał o stan zestrojów żelaznych w naszym kraju lub o tabor kolejowy, a raz wzbudzony proces rdzewienia wzmaga się w progresji prawie geometrycznej. Z braku wystarczającej ilości oleju lnianego nie pokrywa nasz przemysł farb olejnych i lakierów nawet połowy pilnych zapotrzebowań na te wyroby, których rozdziałem zajmuje się CUP.

Zjednoczenie Przemysłu Farb i Lakierów oblicza, że zapotrzebowanie jego na olej lniany w roku 1948 zadowoliliby płaszczyzna plantacji lnu nasiennego w rozmiarze 35—40 tys. hektarów.

Summary: The author describes the chemical and physical processes occurring during the drying and polymerisation of vegetal natural and synthetic oils, the method of increasing the durability of paints the importance of

linseed — oil in the paint and varnish industry and the possibilities of the development of this industry.

Résumé: L'auteur considère les procédés chimiques et physiques qui ont lieu pendant le séchage des huiles des plantes naturelles et synthétiques et leur polymérisation, les méthodes d'allongement de la durabilité des films de vernis, la grande importance de l'huile de lin pour l'industrie des peintures et vernis et les possibilités du développement de cette industrie.

Polimeryzacja olejów schnących

Dr Mgr. GŁUCHOWSKI

(„Porsa” Radom, Instytut Przemysłu Chemicznego).

Pomimo prostoty i łatwości technicznej, z jaką dają się uskuteczniać procesy uszlachetniania olejów schnących w trybie fabrycznym, teoretyczno-chemiczna strona zachodzących przy tym zjawisk jest bardzo skomplikowana. Powody ku temu tkwią zarówno w złożonej budowie olejów roślinnych, jak i w różnorodności przebiegających przy tym reakcji, których skutkiem są złożone zjawiska natury koloidalnej. Analizując całość zjawisk, zachodzących przy uszlachetnianiu tych olejów, idąc za szeregiem dotychczasowych badaczy, trudno rozgraniczyć i rozdzielić procesy chemiczne od koloidalnych, gdyż przebiegają one równolegle. Dokładne zbadanie wszystkich reakcji chemicznych, zachodzących w olejach, jest bardzo trudne, należy więc przy tego rodzaju zjawiskach uchwycić doświadczalnie i liczbowo reakcje typowe, zachodzące w znacznym procencie w pewnym kierunku.

W pracy niniejszej podane będą dwójakiego rodzaju procesy uszlachetniania oleju lnianego, a mianowicie drogą jego utleniania oraz polimeryzacji termicznej.

Początkowym założeniem pracy niniejszej było zbadanie „katalitycznych” wpływów metali na przyspieszenie wyżej omówionych procesów oraz otrzymanie uszlachetnionego oleju lnianego, posiadającego inne liczby charakterystyczne, od posiadające wyższym od dotychczasowych własnościom lakierniczo-malarskim.

W pierwszej części pracy niniejszej uwzględnione będą doświadczenia, związane z polimeryzacją oleju lnianego przez utlenienie powietrzem, w drugiej zaś z polimeryzacją termiczną.

1. Chemiczna przemiana oleju lnianego pod wpływem tlenu z powietrza daje najbardziej zbliżony obraz procesu jego naturalnego utleniania się, tj. „wysychania” w powłoce malarskiej. Toteż uszlachetnianie oleju przez dmuchanie powietrzem należy uważać za najbardziej naturalne. Gruntowne uzasadnienie teoretyczne i praktyczne uszlachetniania oleju drogą oksydacji czytelnik znajdzie w doświadczalnej części mojej pracy. Dalsze utlenianie oleju, zawartego w powłoce malarskiej, za pośrednictwem sykatyw prowadzi w ostateczności do jego koagula-

cji — „wyschnięcia”. Z olejem lniącym zoksydowanym związane są wyjątkowo korzystne własności lakierniczo-malarskie, sprawdzone w fabryce „Porsa” drogą długoletnich badań odporności na „atmosferylia”. Powłoka malarska, zawierająca olej lniany, odznacza się znacznie mniejszą chłonnością wody, większą elastycznością, objawiającą się przy zmianie temperatur (dzienna, nocna, w porze zimowej i letniej), odpornością na działanie promieni ultrafioletowych, znaczną odpornością na chemikalia oraz czynniki mechaniczne. Ponad to oleje te posiadają dużą „rozlewność”, połysk, twardość oraz znacznie mniejszą wsiąkliwość w podłoże dzięki daleko posuniętemu stopniowi spolimeryzowania. Stosując jako spoiwo lakierowe oleje oksydowane, zwane również olejami dmuchanymi, ma się możliwość zaoszczędzenia do 40% cennego dla gospodarki narodowej oleju lnianego, gdyż wysoka lepkość takich wyrobów umożliwia ich daleko posunięte rozcieńczanie.

Jeżeli będziemy przepuszczać powietrze (np. z kompresora) dość wartkim strumieniem przez ogrzewany do 100°C. olej lniany, uprzednio odwodniony i odbiałczony termicznie, to wówczas własności chemiczne i fizyczne oleju zaczną się zmieniać, mianowicie: jego lepkość będzie wzrastać wraz z ciężarem gatunkowym, refrakcją, liczbą zmydlenia i liczbą kwasową, liczba zaś jodowa będzie stopniowo maleć.

Niżej załączam wykres zależności liczby kwasowej, jodowej oraz lepkości według Engler'a w 50°C, od czasu dęcia oleju, zmierzonych przez mnie podczas oksydacji partii 5.000 kg oleju lnianego w fabryce lakierów „Porsa” w roku 1940:

Proces odwadniania i odbiałczania drogą chemicznej obróbki trwał około 59 godzin. Na początku oksydacji olej lniany trochę ciemnieje, co jest związane z odnoszeniem wrażenia jego rzadnienia, pomimo dalszego, powolnego na początku wzrostu lepkości, po czym jaśnieje, co następuje w przybliżeniu po 28 godzinach dmuchania, następnie stosunkowo szybko gęstnieje i ponownie nieznacznie ciemnieje. Właściwy proces oksydacji trwał około 96 godzin. Zjawisko jaśnienia oleju (w przybliżeniu po 28 godzinach

TABELA Nr 1

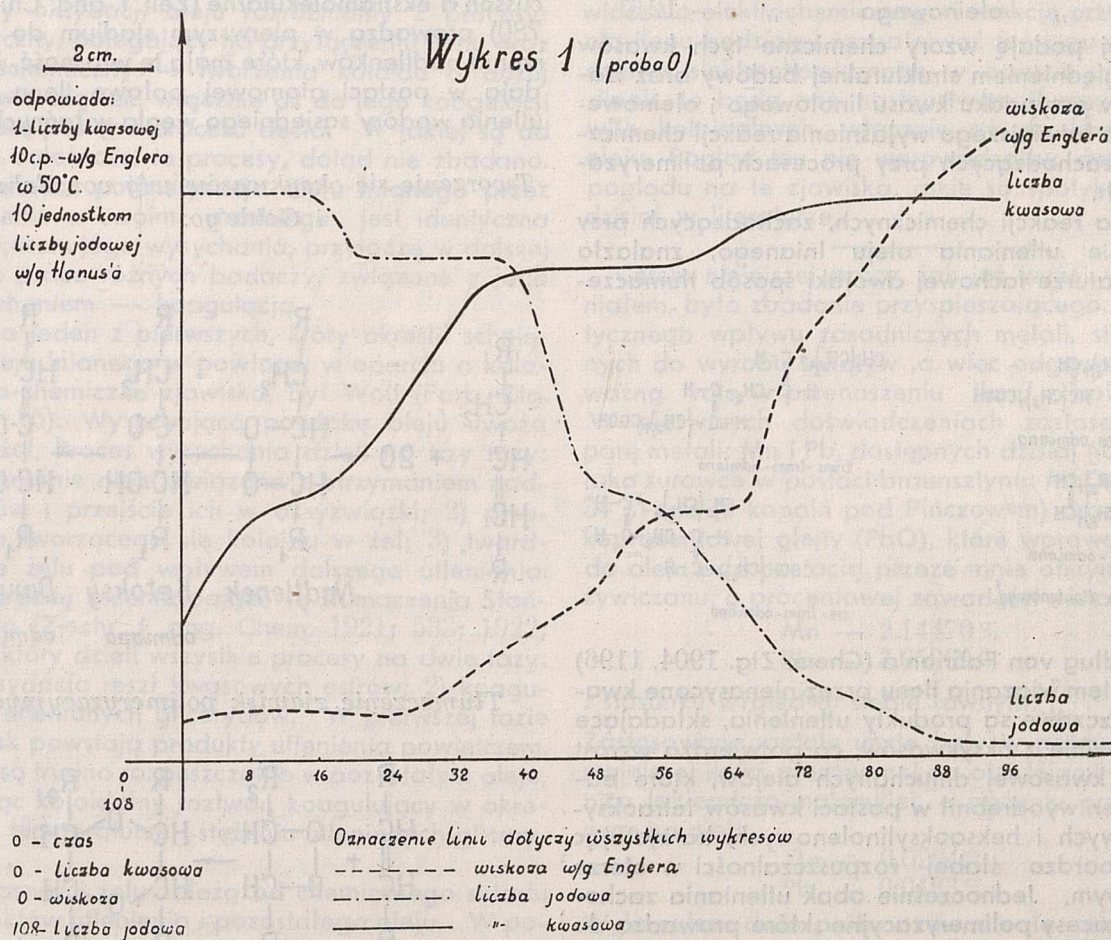
czas dęcio oleju w godz.	0	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	
Liczba kwasowa	2,22	3,19	3,30	3,79	4,37	5,18	5,28	5,29	5,57	5,92	6,10	6,12	6,12	0 próba
Liczba jodowa w/g Hanusa	158,2	158,0	157,9	152,8	152,2	151,2	132,8	130,0	124,2	115,7	111,7	108,8	108,8	--
Wiskoza w/g Englera w 50°C	2,72	3,57	3,47	3,00	6,42	9,95	14,16	21,26	22,98	32,20	40,20	49,00	54,50	--
Lepkość (w/g Fren- kla, $\phi 35\text{mm}$, $t=20^\circ\text{C}$)	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	81,0	--

od początku wdmuchiwania, po upływie którego reakcja oksydacji przebiega szybka i egzotermicznie), określamy jako „punkt zwrotny” procesu, któremu towarzyszy duży efekt cieplny. Należy wówczas przerwać ogrzewanie i bardzo intensywnie chłodzić wodą, przepuszczaną przez węzownicę, a nawet przerwać wdmuchiwanie powietrza. Nieopanowanie tego momentu może grozić gwałtownym wzrostem temperatury i ewentualnym samozapaleniem się oleju.

Ciekawą właściwością olejów oksydowanych jest dalsze ich gęstnienie przy przechowywaniu

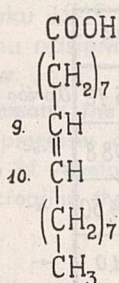
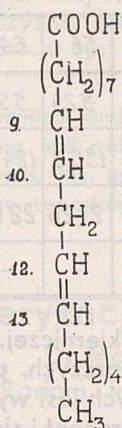
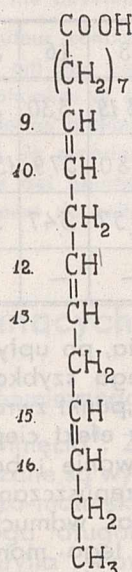
ce lakierniczej. Ważną sprawą ze względów gospodarczych, przy otrzymywaniu olejów oksydowanych jest wydajność procesu, która przewyższa sto procent i sięga do 110%, pomimo strat na wyparowaną wodę, białko i gazowe produkty rozpadu, czego nie spotykamy w żadnym procesie chemicznym polimeryzacji olejów. Tak znaczny wzrost wagi zagęszczonych produktów powodowany jest wiązaniem tlenu z powietrza.

Proces oksydacji oleju lnianego nie jest dotąd definitywnie zbadany. Polega on prawdopo-



przez czas dłuższy. Zaleca się przechowywać je w pewnym rozcieńczeniu np. w benzynie lakierniczej. Zalecą tak preparowanych olejów jest łatwość ich siarkowania — wulkanizowania, co prowadzi do dalszego ich zaoszczędzenia w techni-

dobnie na chemicznym wiązaniu tlenu z powietrza, przypuszczalnie w odmianie atomowej, a więc zjonizowanej w miejscach podwójnych wiązań kwasów tłuszczowych: linolenowego, linolowego oraz oleinowego i tp., których procen-

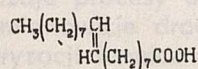
Kwas oleinowy: $C_{18}H_{34}O_2$ Kwas linolowy: $C_{18}H_{32}O_2$ Kwas linolenowy: $C_{18}H_{30}O_2$ 

towa zawartość w oleju lnianym waha się średnio:

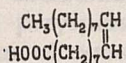
1. kwasu linolenowego około — 21 %
2. „ linolowego „ — 54 %
3. „ oleinowego „ — 12 %

Niżej podaję wzory chemiczne tych kwasów z uwzględnieniem strukturalnej budowy oraz izomerii w przypadku kwasu linolowego i oleinowego, dla łatwiejszego wyjaśnienia reakcji chemicznych, zachodzących przy procesach polimeryzacyjnych.

Istota reakcji chemicznych, zachodzących przy procesie utleniania oleju lnianego, znalazła w literaturze fachowej dwójaki sposób tłumaczenia.

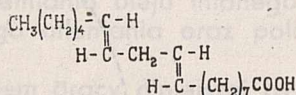


trans-odmiana

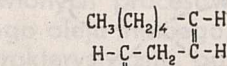


cis-odmiana

/ kwas elaidynowy /



trans-trans-odmiana

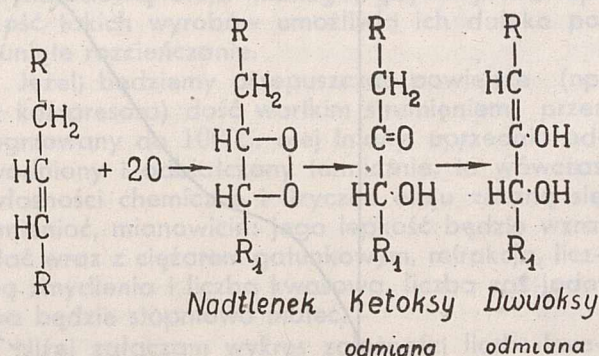


cis-trans-odmiana

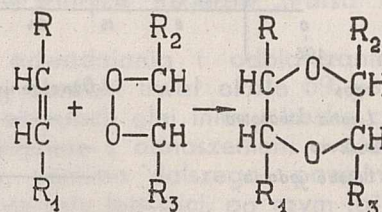
Według von Fahrion'a (Chem. Ztg. 1904, 1196) rezultatem wiązania tlenu przez nienasycone kwasy tłuszczowe są produkty utlenienia, składające się głównie z oksykwasów, co potwierdza wzrost liczby kwasowej dmuchanych olejów, które badacz ten wyodrębnił w postaci kwasów tetraoksylinolowych i heksaoksylinolenowych, karzystając z ich bardzo słabej rozpuszczalności w eterze naftowym. Jednocześnie obok utleniania zachodzą procesy polimeryzacyjne, które prowadzą do utworzenia linoksynu, składającego się według von Fahrion'a z trójglicerydów, kwasów heksaoksylinolenowych i tetraoksylinolowych. Przy procesach chemicznych tworzenia się oksykwasów może nawet wystąpić, według Golde'go, przesunięcie położenia podwójnych wiązań w łańcuchu.

Procesy utleniania intramolekularne w ujęciu Engler'a i Weisberg'a, pod nazwą „Teorii auto-oksydacji” (Ber. 1900 r., str. 33, 1097) oraz Marcusson'a ekstramolekularne (Zeit. f. ang. Ch. 1925, 780) prowadzą w pierwszym stadium do utworzenia nadtlenuków, które mają tę własność, że oddają w postaci atomowej połowę tlenu, który utlenia wodory sąsiedniego węgla w łańcuchu, do

Tworzenie się oksykwasów w/g von Fahrion'a i Golde'go:

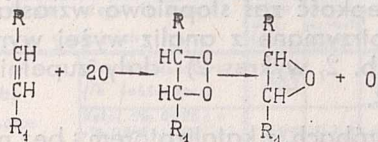


Tłumaczenie zjawisk polimeryzacyjnych:

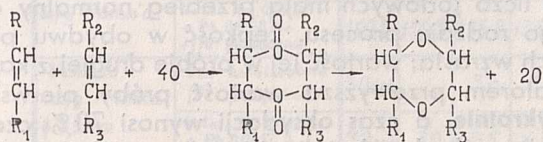


grup hydroksylowych, a nawet może utlenić, powodując jego rozpad. W rezultacie tego otrzymujemy niskocząsteczkowe kwasy tłuszczowe, aldehydy, H_2O , CO_2 i t.d.

Reakcje według Engler'a i Weissberg'a są podawane w sposób następujący:



Według zaś Marcusson'a obraz jest podobny:



Utlenione więc kwasy tłuszczowe zawierają tlen w trzech postaciach: w pierścieniach międzycząsteczkowych, w grupach karboksylowych i hydroksylowych, które w pewnych warunkach mogą ze sobą reagować, wydzielając wodę i dając zupełnie inny liczbowy obraz produktów polimeryzacji z wielką korzyścią dla własności lakierniczo-malarskich takich olejów, co zostało stwierdzone w pracy niniejszej i będzie podane niżej.

Przy oksydacji oleju rozróżniamy 2 procesy: chemiczny, polegający na przyłączeniu tlenu oraz fizykochemiczny — tworzenia koloidu o dużej budowie cząstek, włącznie aż do jego koagulacji w miarę postępu procesu dęcia. W jakiej są od siebie zależności te procesy, dotąd nie zbadano.

Ponieważ polimeryzacja oleju lnianego przez utlenienie w swoim przebiegu jest identyczna z procesem jego wysychania, przytoczę w dalszej części prace różnych badaczy, związane z jego wysychaniem — koagulacją.

Jako jeden z pierwszych, który określił schnięcie oleju lnianego w powłoce, w oparciu o koloidalno-chemiczne zjawiska, był Wolf (Farb. Ztg. 1925; 15). Wysychającą powłokę oleju uważa jako żel. Proces wysychania dzieli na trzy fazy: 1) utlenianie oleju związane z otrzymaniem nad-tlenków i przejście ich w oksydwizki; 2) przemiana tworzącego się koloidu w żel; 3) ztwardnienie żelu pod wpływem dalszego utleniania. Najbardziej przemawiające są tłumaczenia Stański'ego (Z-schr. f. ang. Chem. 1921; 533; 1922; 389), który dzieli wszystkie procesy na dwie fazy: 1) oksydacja reszt kwasowych estrów; 2) koagulacja utlenionych glicerydów. W pierwszej fazie zjawisk powstają produkty utlenienia powietrzem, które są trudno rozpuszczalne w pozostałym oleju, tworząc koloidalny roztwór, koagulujący w określonej temperaturze i stężeniu utlenionych glicerydów.

Własności żelu zależą od chemicznego składu produktów utlenienia i pozostałego oleju. W poglądach tych zarysowuje się granica pomiędzy poglądem chemicznym polimeryzacji oleju, a fizyko-chemicznym koloidalnym. Ciekawy jest pogląd prof. Eibner'a, który w wyniku swoich prac doszedł do wniosku, że koloidalny proces jest wynikiem chemicznych procesów (Das Oeltrocknen,

ein koloider Vorgang aus chem. Ursachen). Świeży olej lniany Eibner traktuje jako krystaloid, który pod wpływem autooksydacji przechodzi w izokoloid, mający skłonność do koagulacji, tworzący nierozpuszczalny i nieolepiący się eukoloid, niedający własności synerazy (odlepu przy odwracalnym koloidalnym procesie). Szybkość tworzenia się nad-tlenków i dalszych produktów utlenienia oleju, jest funkcją ilości i układu podwójnych wiązań nienasyconych glicerydów.

W chemicznym ujęciu, polimeryzacja wg Eibner'a, a w rezultacie wysychanie następuje wtedy, kiedy nietrwała odmiana nad-tlenkowa przejdzie w bardziej odporną odmianę aksymów. W fizyko-chemicznym — koloidalnym zaś ujęciu, wysychanie powłoki z oleju następuje w momencie osiągnięcia stężenia równego zeru, dla rzadkiej dyspersyjnej fazy niezmiennego oleju.

Ciekawy pogląd na polimeryzację, a w rezultacie wysychanie olejów, wysunął Scheifeld (Zeit. f. ang. Ch. 1929 r., 787), tłumacząc te procesy działaniem elektrycznych pól zróżniczkowanych wiązań, przyłączających tlen.

Reasumując to wszystko, zdaniem moim, jeżeli będziemy ujmować wszystkie zjawiska z punktu widzenia elektrochemicznego i reakcję przyłączenia tlenu będziemy rozpatrywać też z punktu widzenia elektrochemicznego w oparciu o teorię dipoli, to będą one następstwem tłumnych zjawisk koloidalnych, włącznie aż do koagulacji oleju. Pogląd ten nie wprowadzałby dwoistości poglądu na te zjawiska, jakie są spotykane do dzisiaj w literaturze.

Celem niniejszej pracy, jak już wyżej wspominałem, było zbadanie przyspieszającego, katalitycznego wpływu zasadniczych metali, stosowanych do wyrobu sykatyw, a więc odgrywających ważną rolę w przenoszeniu tlenu z powietrza. W pierwszych doświadczeniach zastosowałem parę metali: Mn i Pb, dostępnych dzisiaj na rynku, jako surowce w postaci braunsztynu: MnO_2 — 66, 34%-ego (z kopalni pod Pińczowem) oraz wysokoprocentowej glejty (PbO), które wprowadziłem do oleju pod postacią przeze mnie otrzymanego żywiczynu, o procentowej zawartości metali:

Mn — 2,14470 %

Pb — 3,65369 %

i stosunku względem siebie równym: $\frac{\text{Pb}}{\text{Mn}} = 1,703$;

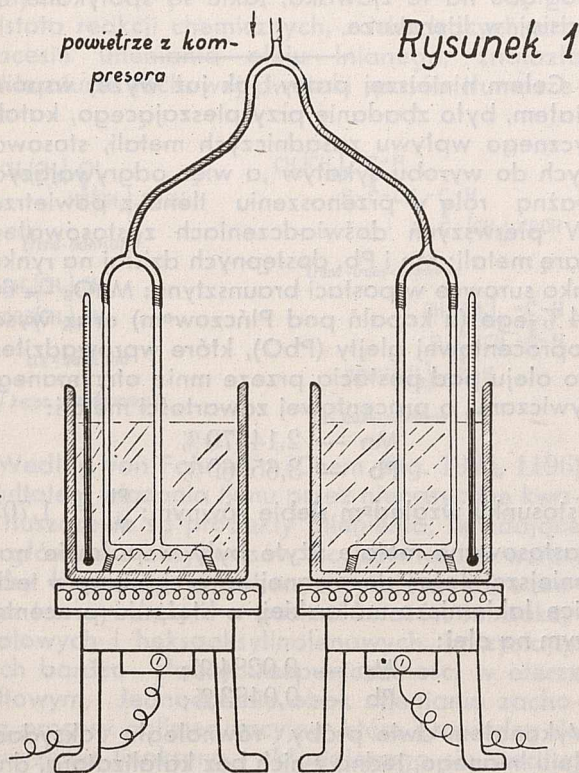
Zastosowane metale użyte były w połowie najmniejszej ilości, stosowanej na olej lniany w technice lakierniczo-malarskiej, o stężeniu procentowym na olej:

Mn — 0,0284 %;

Pb — 0,0483 %;

Wykonałem dwie próby równoległe oksydacji oleju lnianego, jedną z nich bez katalizatora, druga zaś zawierała parę metali o wyżej podanym stężeniu. Usunięcie wody i częściowe odbiałczenie oleju uzyskałem przez ogrzanie go, przed dodaniem do jednej z prób katalizatora i przed wdmuchiowaniem powietrza, do temperatury 160°

C. Proces utleniania oleju powietrzem przebiegał w temperaturze do 100°C .; każda z prób zawierała po 10 kg oleju lnianego. Naczynia zawierające olej oraz węzownice, którymi doprowadzałem z kompresora powietrze, były wykonane z żelaza. Do ogrzewania dmuchanego oleju stosowałem elektryczne maszynki tak wyregulowane, że temperatura prób utrzymywała się stale na pożądanym poziomie (rys. 1), powietrze przedmuchiwało było przez olej z jednakową siłą przez obydwie próby wartkim strumieniem. Po pobraniu pierwszych prób, przed początkiem wdmuchiwania, dodano do jednej z nich katalizatora — żywiczynu manganowo-ołowiowego, po czym również pobrano próbę. Wzrost liczby kwasowej oleju z wartości 3,85 na 5,50 tłumaczymy nadmiarem kwasów α i β — abietynowych, zawartych w żywiczynie manganowo-ołowiowym. Po rozpoczęciu oksydacji próby pobierane były w odstępach ośmiogodzinnych wagowo, aby po zakończeniu procesu obliczyć jego wydajność, która we wszystkich wypadkach wahała się powyżej 100%—110%. Proces wdmuchiwania powietrza trwał 88 godzin, aż olej w próbie, zawierający metale, osiągnął lepkość 81" sek. wg. viskozimetru Frenkla ($\varnothing$ 3,5 mm; w t. = 20°C), który jest stosowany do produkcji lakierów. Olej z pobranych 13-tu prób poddano analizie: na liczbę kwasową, liczbę jodową, oznaczoną wg metody Hanusa oraz wiskozę lepkościomierzem Frenkla.



Jak nadmieniałem wyżej, charakterystyczne liczby dmuchanych olejów, bez katalitycznych wpływów metali, zmieniają się w sposób następujący: liczba kwasowa zawsze wzrasta około czterech,

natomiast liczba jodowa maleje dość gwałtownie, a wartość jej obniża się około 50-ciu jednostek, lepkość zaś stopniowo wzrasta (str. 336). Wyniki otrzymane z analiz wyżej wymienionych prób (Tab. 2, wykres 2) dały zupełnie odmienny obraz.

W obu próbach, z katalizatorem i bez niego, wartość liczby kwasowej maleje znacznie, osiągając w pierwszej z nich wartość poniżej jedności. Krzywe liczb jodowych mają przebieg normalny dla tego rodzaju procesu. Lepkość w obydwu próbach wzrasta; wartość jej w próbie drugiej z katalizatorem przewyższa wartość próby pierwszej **trzykrotnie**, a czas oksydacji wynosi 70% czasu dęcia próby bez katalizatora: Mn — Pb (zgodnie z zestawieniem danych liczbowo próby drugiej z próbą trzecią; (patrz niżej Tab. 3, wykres 3)).

Wpływ katalityczny pary metali Mn i Pb, będących przenośnikami atomowego tlenu z powietrza, na proces polimeryzacji, według danych Fahriona i Golde'go, jest znaczny, rolę zaś podrzędną grają one przy innych wykrytych i zbadań w niniejszej pracy procesach, a mianowicie dehydratacji — odwodnienia. Wyjątkowe w tym wypadku i niespodziewane obniżenie się wartości liczby kwasowej w próbach pierwszej i drugiej, będących wynikiem reakcji uwolnionych grup karboksylowych oraz powstających przez utlenienie hydroksylowych, pozwoliły przypadkowo stwierdzić wpływ katalityczny na reakcję odwodnienia metalicznego żelaza, pochodzącego z żelaznych naczyń, w których przeprowadzono próby utleniania, na nowy przebieg procesów i postawić hipotezę istnienia odbywającej się reakcji dehydratacji pomiędzy powstającymi ugrupowaniami kwasów tłuszczowych. Obniżenie liczby kwasowej w tym wypadku mogło być spowodowane dwoiakiego rodzaju reakcjami chemicznymi: 1) podstawienia wodoru grup karboksylowych i hydroksylowych metalicznych żelazem — $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ lub 2) reakcją dehydratacji grup karboksylowych i hydroksylowych z sobą lub hydroksylowych między sobą, pod wpływem katalitycznym żelaza według wzorów załączonych niżej:

Aby stwierdzić, czy obniżenie liczby kwasowej (patrz Tab. 2: próba 1 i 2) mogło odbyć się kosztem zwłklej reakcji metalicznego żelaza z grupami karboksylowymi i hydroksylowymi, poddano analizie załączony olej prób 1-ej i 2-iej, po ukończeniu procesu, na zawartość żelaza, którego ilość w obu próbach wyniosła:

$$\text{Fe}^{\cdot\cdot} = 0.07833\% (0.112\% \text{Fe}_2\text{O}_3);$$

(Żelazo, jako tróiwartościowe, po straceniu go, oznaczono metodą wagową, jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$);

Obecność żelaza w oleju próby pierwszej potwierdzono drogą praktyczną, wysychania warstewki tego oleju na szybce szklanej, w porównaniu z takim samym olejem niezawierającym żelaza (załączony w szklanym naczyniu). Wychnięcie powłoki malarskiej z tego oleju po 48 godzinach potwierdza znalezioną analitycznie

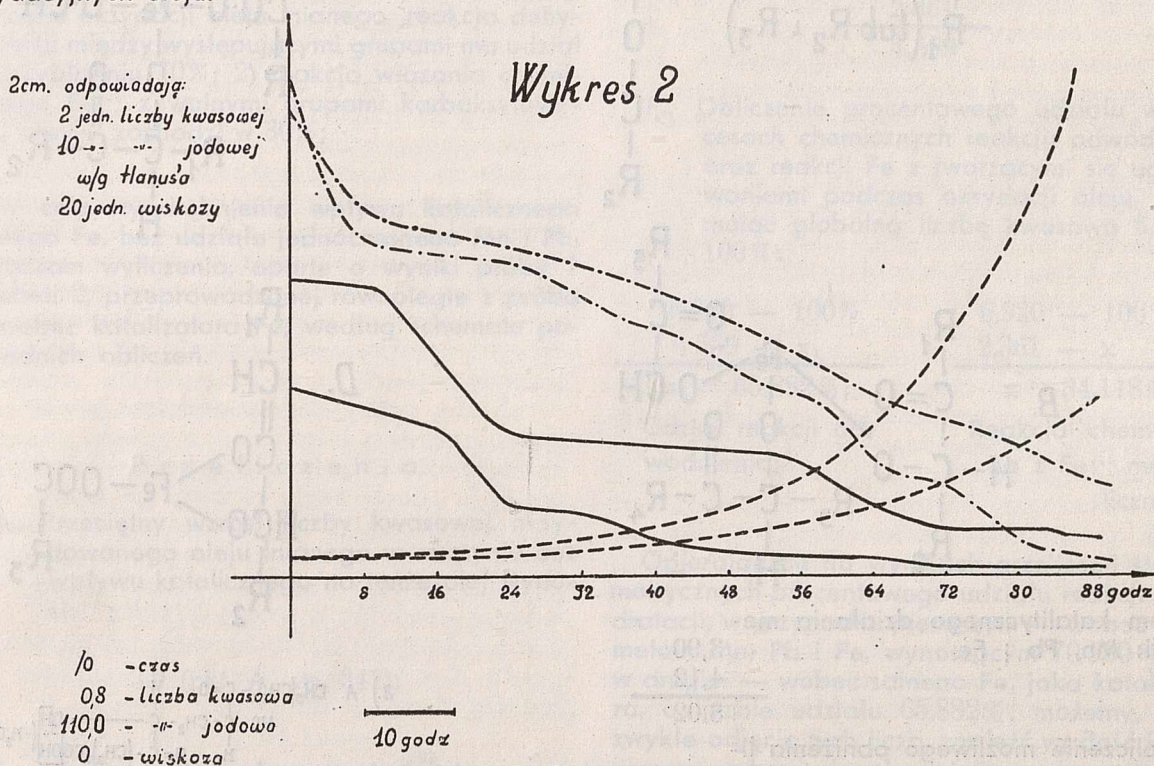
TABELA Nr 2

czas dęcia oleju lnianego w godzinach		czysty olej lniany	olej lnia- ny + katali- zator	8g	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	
Liczby kwasowe	Bez katalizatora (Fe ⁺⁺ faktycznie)	3,85		3,58	2,48	1,65	1,65	1,38	1,10	1,10	1,10	0,83	0,83	0,83	1 próba
	Katal. Mn. 0,023% + + Pb 0,043% (+ Fe ⁺⁺ faktycznie)	3,85	5,50	5,50	4,40	3,03	3,03	3,03	3,03	2,80	1,93	1,65	1,65	1,38	2 --
Liczby jodowe w/g Hanusa	Bez katalizatora (Fe ⁺⁺ faktycznie)	149,2		138,5	137,4	136,7	134,6	132,8	130,7	128,4	125,7	124,8	120,8	118,6	1 --
	Katal. Mn. 0,023% + + Pb 0,043% (+ Fe ⁺⁺ faktycznie)	149,2	150,3	136,8	136,6	135,6	132,1	130,1	126,0	124,6	119,0	117,5	112,8	110,8	2 --
Wiskozja w/g Frenkla φ 3,5 mm temp. 20°C	Bez katalizatora (Fe ⁺⁺ faktycznie)	30 sek		32	38	40	4,8	5,8	7,2	8,6	11,5	15,0	20,0	27,0	1 --
	Katal. Mn. 0,023% + + Pb 0,043% (+ Fe ⁺⁺ faktycznie)	30 sek	30	3,5	4,0	5,0	6,5	8,5	12,0	16,0	25,0	36,0	56,0	81,0	2 --

zawartość żelaza. W celu stwierdzenia, w jakim stopniu znaleziona w oleju zawartość żelaza mogła wpłynąć na obniżenie liczby kwasowej oleju, wykonałem szereg przeliczeń stechiometrycznych, opartych o dane doświadczalne, które liczbowo udowodniły odbywającą się w znacznym procencie reakcję dehydratacji przy procesach oksydacyjnych oleju.

Końcowa liczba kwasowa zoksydowanego oleju lnianego o wiskozie 81 sek. (Fr.; Ø 3,5 mm l = 20°C.) . . . 6,12 7,75

Początkowa liczba kwasowa oleju lnianego 2,22 3,85
3,90 3,90



W pierwszej części przeliczeń stechiometrycznych oprzemy się o dane próby 2, zawarte w tabeli 2, aby dać pełny obraz procesów chemicznych, odbywających się przy oksydacji oleju lnianego, pod wpływem katalitycznym: Mn i Pb oraz Fe, którego kataliza w znacznym stopniu została stwierdzona podczas doświadczeń.

Przeliczenia:

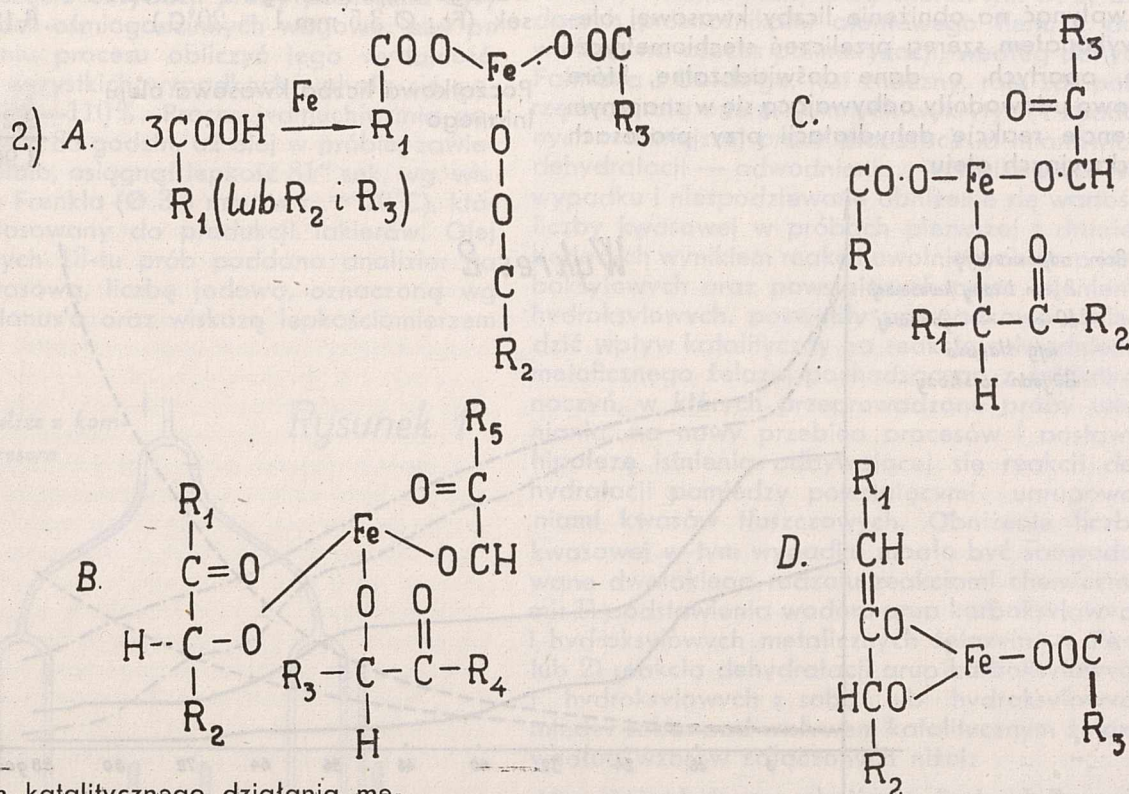
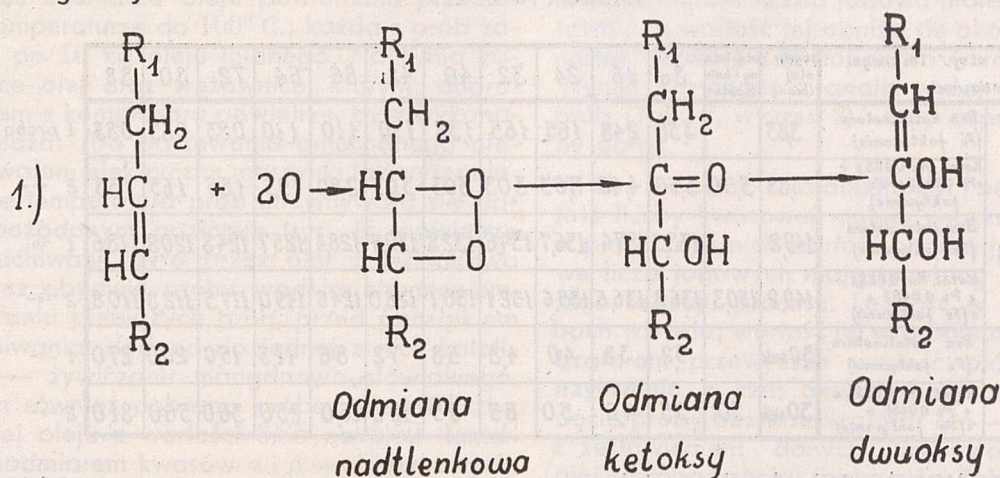
A. Przeciętny wzrost liczby kwasowej oksydowanego oleju lnianego w naczyniu bez wpływu katalicznego na tenże olej

B. Obniżenie liczby kwasowej oksydowanego oleju lnianego próby 2, tab 2, wynikającej z reakcji pomiędzy tworzącymi się grupami hydroksylowymi i karboksylowymi:

[5,50
1,38
4,12

C. Pozorny, całkowity wzrost liczby kwasowej oksydowanego oleju, zneutralizowanego pod wpływem procesów chemicznych za pośrednictwem

Oksydacja



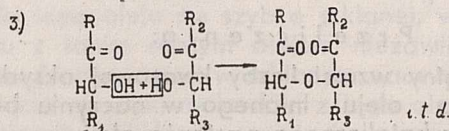
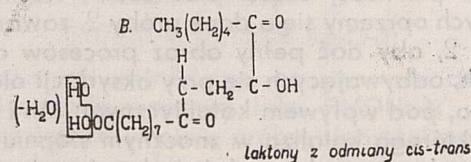
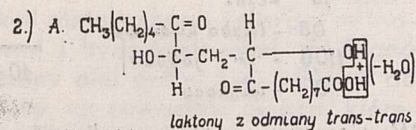
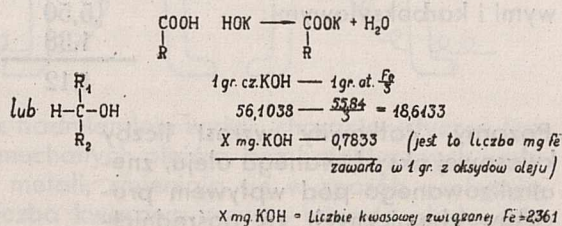
wem katalitycznego działania me-
tali: Mn, Pb i Fe

3,90

4,12

8,02

D. Obliczenie możliwego obniżenia li-
czby kwasowej kosztem zreagowa-
nia metalicznego żelaza z wolnymi
grupami, karboksylowymi lub hydro-
ksylowymi:



E. Liczba kwasowa odpowiadająca reakcji odszczepienia cząstek H_2O z reagujących między sobą grup: karboksylowych z oksygrupami oraz hydroksylowych pomiędzy sobą

8,020
2,361
5,659

F. Przyjmując obniżenie całkowitej liczby kwasowej 8,020 za 100%, znajdujemy procentowy odpowiednik obliczonej liczby 5,659:

$$\begin{array}{l} 8,020 — 100\% \\ 5,659 — x, \\ x, — 70,560\% \end{array}$$

Z przeliczeń powyższych możemy wyciągnąć wniosek następujący:

1) pod wpływem katalitycznym Mn, Pb i Fe, przy procesie oksydacji oleju lnianego, reakcja dehydratacji między występującymi grupami ma udział w przybliżeniu 70%; 2) reakcja wiązania chemicznego Fe^{+++} z wolnymi grupami karboksylowymi i oksy— zachodzi w 30%;

W celu wyodrębnienia wpływu katalicznego samego Fe, bez udziału jednocześnie Mn i Pb, załączam wyliczenia, oparte o wyniki próby 1 z tabeli 2, przeprowadzonej równoległe z próbą 2, wobec katalizatora Fe, według schematu poprzednich obliczeń.

Przeliczenia

A., Przeciętny wzrost liczby kwasowej oksydowanego oleju lnianego w naczyniu bez wpływu katalicznego na tenże olej wynosi:

3.9 (pkt. A, str. 341);

B., Obniżenie liczby kwasowej oksydowanego oleju lnianego próby 1, tabeli 2, wynikającej z reakcji pomiędzy tworzącymi się grupami hydroksylowymi i karboksylowymi:

$$\begin{array}{r} 3,85 \\ 0,83 \\ \hline 3,02 \end{array}$$

C., Pozorny całkowity wzrost liczby kwasowej oksydowanego oleju, zneutralizowany za

pośrednictwem katalicznego działania Fe, jako wynik procesów chemicznych:

$$\begin{array}{r} 3,90 \\ 3,02 \\ \hline 6,92 \end{array}$$

D., Wartość możliwego obniżenia liczby kwasowej, wyrażonej w mgr. KOH, kosztem reakcji metalicznego żelaza, oznaczonego ilościowo w oleju, z wolnymi grupami karboksylowymi lub hydroksylowymi, wynosi w tym wypadku 2,361, jak w poprzednich wyliczeniach (pkt. D; str. 342).

E., Obliczenie liczby kwasowej, odpowiadającej reakcji dehydratacji reagujących grup pomiędzy sobą: karboksylowych z oksygrupami oraz hydroksylowych pomiędzy sobą, pod wpływem katalitycznym samego Fe^{+++} :

$$\begin{array}{r} 6,920 \\ 2,361 \\ \hline 4,559 \end{array}$$

F., Obliczenie procentowego udziału w procesach chemicznych reakcji: odwodnienia oraz reakcji Fe z tworzącymi się ugrupowaniami podczas oksydacji oleju, przyjmując globalną liczbę kwasową 6,92 za 100%:

$$\begin{array}{l} 6,920 — 100\% \\ 4,559 — x_1 \end{array}$$

$$x_1 = 65,882\%;$$

Udział reakcji odwodnienia;

$$\begin{array}{l} 6,920 — 100\% \\ 2,361 — x \end{array}$$

$$x = 34,118\%;$$

Reakcja chemiczna z Fe^{+++} metalicznym.

Opierając się na wynikach przeliczeń stechiometrycznych procentowego udziału reakcji dehydratacji, w przypadku pierwszym — wobec trzech metali: Mn, Pb i Fe, wynoszącym 70,560% oraz w drugim — wobec samego Fe, jako katalizatora, o liczbie udziału 65,882%, możemy, przez zwykłe odjęcie tych liczb, znaleźć wartość katalicznego wpływu dwóch metali, a mianowicie Mn i Pb, która stanowi wartość bardzo małą:

$$\begin{array}{r} 70,560 \\ 65,882 \\ \hline 4,678\% \end{array}$$

W rezultacie metale Mn i Pb mają wpływ podrzędny na reakcję dehydratacji.

Wniosek: zgodnie z wynikami stwierdzamy, że wpływ na reakcję odwodnienia przy procesach oksydacyjnych ma Fe^{+++} w rozmiarze około 66%

Wpływ Mn i Pb na reakcję odwodnienia przy procesach oksydacyjnej jest podrzędny, odnosi się on jedynie do procesów utleniania tlenem powietrza i działanie ich przejawia się w przenoszeniu atomowego tlenu z powietrza, w wyniku którego otrzymujemy wolne grupy oksy, które nawet samorzutnie w bardzo znacznym stopniu, reagując wobec katalizatora Fe z uwalniającymi się grupami karboksylowymi intramolekularnie, i ekstramolekularnie na skutek stopniowego rozszczepiania się estrów przy procesach oksydacyjnych (Scheiber) oraz między sobą.

Po uzasadnieniu doświadczalnym, popartym ścisłymi danymi liczbowymi, istnienia nowego przebiegu polimeryzacji oleju lnianego przy utlenianiu i wyciągnięciu wniosków natury teoretycznej, pominąłem narazie odzwierciedlenie korzyści praktycznych, wynikających z tego rodzaju procesów.

Zagłębiając się w istotę dotychczasowych sposobów tłumaczenia procesów chemicznych, zachodzących podczas oksydacji olejów i zestawiając te wyjaśnienia z tak szlachetnymi pod względem malarskim własnościami dmuchanego oleju lnianego (stwierdzonymi przeze mnie wielokrotnie w fabryce „Porsa”), wyczuwa się duże braki dotychczasowej teorii oksydacyjnej. Treść tych tez nie może bowiem doprowadzać do wniosku o wspomnianych, wysoce dodatnich cechach olejów utlenionych.

Zawarta w tańcach kwasowych znaczna ilość grup OH, a mianowicie przy węglach: 9, 10, 12, 13 oraz 15 i 16, stanowiących punkty zaczepu dla dalszego łatwego utleniania i późniejszego rozpadu tych tańców, nie mogła powodować w konsekwencji zbyt dodatnich cech zoksydowanych olejów. Sporną tę sprawę rozjaśniło dopiero opisanie wyżej wykrycie i eksperymentalne potwierdzenie zachodzenia reakcji dehydratacji. W jej wyniku znikają niepożądane, aktywne grupy hydroksylowe, a najbliższe atomy węgla w tańcu, przy których były ulokowane pierwotnie grupy hydroksylowe, zostają połączone przez tlen w sposób uniemożliwiający jego aktywność.

Wniosek: Niska więc liczba kwasowa nowych typów zoksydowanych olejów daje nam gwarancję ich trwałości, uwzględniając inne plusy w cechach lakierniczo-malarskich, jakim są:

1. Większa odporność na „atmosferylia” (powodująca powolniejsze starzenie się).
2. Większa elastyczność powłoki malarskiej.
3. Większa odporność na działanie promieni ultrafioletowych.
4. Większa odporność na chemikalia.
5. Mniejsze żółknięcie białych farb.
6. Brak gęstnienia farb o alkalicznych pigmentach.
7. Jasność produktu o zabarwieniu cytrynowym z odcieniem lekko-zielonkawym.

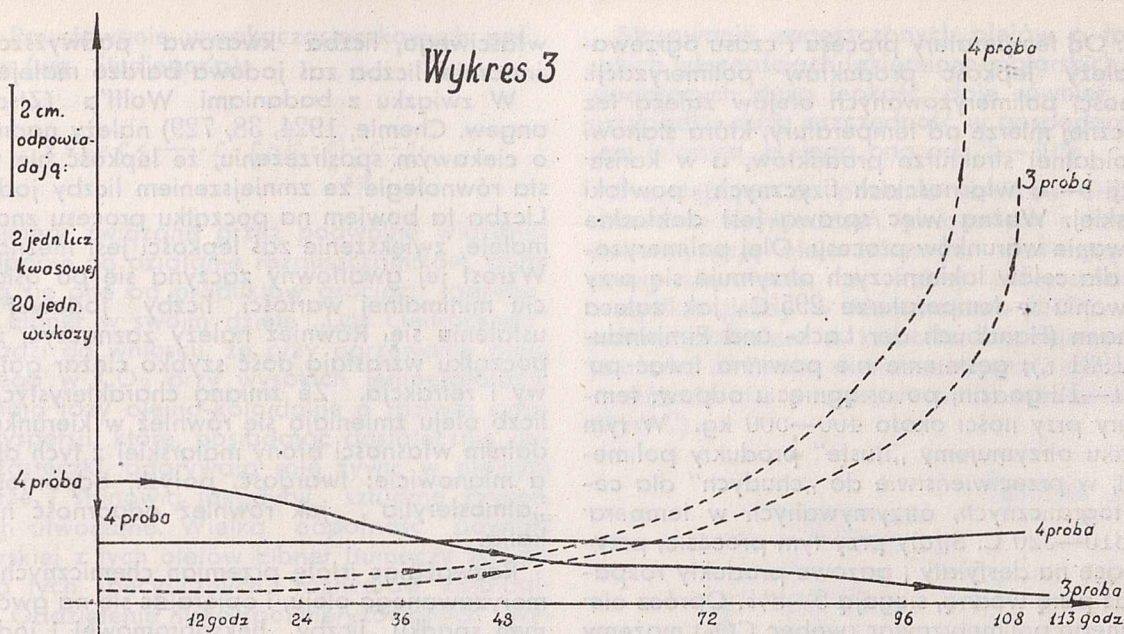
W celu potwierdzenia katalicznego wpływu Fe, wykonano nieco odmienną próbę, wprowadzając do oleju lnianego Fe, jako katalizator w postaci pyłku żelaznego w ilości 0,1% na olej ze 100% nadmiarem. (Pyłek żelazny firmy „Kahlbaum’a” zredukowany z karbonyłu żelaza). Równolegle, jako drugie doświadczenie, przeprowadziłem próbę oksydacji oleju lnianego z katalizatorem Pb w ilości odpowiadającej stechiometrycznie 0,1% Fe, które wprowadziłem w postaci glejty, z 20% nadmiarem (Pb = 0,3711% + 20% nadmiar, co odpowiada ilości glejty — PbO = 0,3797% + 20% nadmiar). Warunki doświadczeń były takie same jak pierwszych dwóch prób (patrz str. 341), z tą tylko różnicą, że naczynia z przedmuchiwanym olejem były emaliowane, a więc wykonane z materiału zachowującego się obojętnie w stosunku do oleju. Próby pobierane były w odstępach 12 lub 24 godzinnych. Warunki oksydacji obydwu prób były identyczne. Próbę z Pb wykonałem w celu uwypuklenia jego katalicznego wpływu przy procesach oksydacyjnych (Tabela 3; wykres 3 z próbami 3 i 4).

Pobrane próby oleju poddałem analizie na liczbę kwasową i lepkość. I w tym wypadku wyniki próby 3 z Fe ściśle potwierdziły wyniki próby 1. Cechy oleju okazały się wprost identyczne z próbą 1, co widzimy z liczb tabeli 3. Zawartość Fe, która przereagowała z olejem podczas procesu, oznaczona analitycznie, dała ten sam wynik jak w próbie 1 (patrz str. 12 i 13). Nieco odmienne jest zachowanie się metalicznego Pb. I w tym wypadku liczba kwasowa maleje ale nieznacznie, osiąga pewne minimum

TABELA 3

czas dęcia oleju lnianego w godz.		czysty olej lniany	olej lnian ny + katalizator	12g.	24	36	48	72	96	108	113g.	
Liczby kwasowe	Katal. Fe ²⁺ w pyłku 0,1% na olej	2,97	2,97	2,75	2,31	1,87	1,54	1,32	0,99	0,88	0,88	3 próba
	Katal. Pb ²⁺ z glejty 0,37% na olej	2,97	1,98	1,87	1,87	1,76	1,76	1,65	1,76	1,87	—	4 -"
wiskoza wg Frenkla (φ 3,5 mm) (temp. 20°C)	Katal. Fe ²⁺ w pyłku 0,1% na olej	3,0 sek	3,0	3,3	3,7	4,8	6,2	14,0	31,6	48,0	82,0	3 -"
	Katal. Pb ²⁺ z glejty 0,37% na olej	3,0 sek	3,2	3,6	4,2	5,3	6,8	19,0	46,0	96,0	—	4 -"

Wykres 3



Minimum 4 próby

i ponownie słopniowo wzrasta, co tłumaczymy znacznie słabszym katalitycznym wpływem Pb na reakcję dehydratacji, a silniejszymi od żelaza własnościami utleniającymi, czego wynikiem jest szybszy wzrost lepkości próby 4. Nadmiar powstających grup hydroksylowych w łańcuchach nienasyconych kwasów, nieulegających dehydratacji w znacznym stopniu, jak to ma miejsce przy Fe, a skłonnych do dalszego utleniania się, powoduje rozpad tych łańcuchów na kwasy o mniejszej zawartości atomów węgla, czego wynikiem jest wzrost liczby kwasowej oleju w 72 godz. dęcia po osiągnięciu minimum. Na wynik przebiegu procesu wpływają: kinetyka procesów utleniania pod wpływem katalitycznym Pb oraz reakcja dehydratacji.

Ogólny wniosek z pierwszej części pracy (dotyczącej oksydacji oleju lnianego):

1. Żelazo w swoim katalitycznym działaniu przy oksydacji oleju lnianego ma decydującą rolę, bo w 66% na przebieg reakcji dehydratacji pomiędzy powstającymi przy tym procesie grupami w łańcuchach nienasyconych kwasów tłuszczowych, czego wynikiem jest zoksydowany, jasny o bardzo dodatnich własnościach olej lniany z niską liczbą kwasową.
2. Działanie katalityczne Mn i Pb, przy wyżej wymienionych procesach, uzewnętrznia się jedynie dość znacznym przyspieszeniem utleniania oleju lnianego tlenem powietrza, które prowadzi do powstawania grup hydroksylowych. Dalszy proces polimeryzacji oleju jest wynikiem jedynie reakcji odwodnienia, przebiegającej ektramolekularnie i intramolekularnie grup pomiędzy sobą oraz z uwalniającymi się grupami karboksylowymi po rozszczepieniu estrów. Na dehydratację Mn i Pb wpływu nie mają.

3. Stosując różne katalizatory możemy otrzymać odmienne produkty spolimeryzowanego oleju lnianego, aż do nadania mu cech oleju chińskiego włącznie, co będzie związane z przesunięciem zróżnicowanych wiązań do potrójnych sprzężonych.

II. Przystępując do części drugiej pracy niniejszej, związanej z badaniami wpływów katalitycznych różnych metali na przyspieszenie procesów polimeryzacyjnych oleju lnianego drogą termiczną, która pozwoliła mi i przy tego rodzaju procesach wykryć nowe reakcje, zachodzące podczas polimeryzacji oleju, należy wspomnieć o pracach dotychczasowych, wykonanych przez poprzednich badaczy, którzy stosowali cały szereg katalizatorów pod postacią żywiczianów i linoleanów Ca, Co, Mg, Zn, Al, Sn, Cr, kaptaks (merkaptobenzo-tiazol) oraz dwufenyloguanidynę. Te dwa ostatnie katalizatory, stosowane jednocześnie w kilku dziesiątych procentu, przyspieszały proces dosyć znacznie, a temperatura procesu sięgała 270°C. ze względu na egzotermiczny przebieg procesu. Ponieważ w zakres wyżej wymienionych badań nie wchodziły Mn i Pb oraz Fe, przeto jak w pierwszej części pracy nad polimeryzacją olejów schnących utlenianiem, zbadałem katalityczny ich wpływ na polimeryzację termiczną.

Aby wprowadzić czytelnika w temat niniejszej pracy, zaakcentować ważniejsze momenty, dotyczące termicznej polimeryzacji oleju lnianego, odzwierciedlić dotychczasowe osiągnięcia, na tle których należy uwypuklić dalsze posunięcia w tej dziedzinie, przytoczę parę uwag o tych olejach oraz wyniki szeregu najważniejszych prac.

Najbardziej rozpowszechnione zastosowanie w technice lakierniczo-malarskiej znajdują oleje schnące zagęszczone, otrzymywane ogrzewaniem ich przy wysokiej temperaturze, osiągając 290—

305°C. Od temperatury procesu i czasu ogrzewania zależy lepkość produktów polimeryzacji. Własności polimeryzowanych olejów zależą też w znacznej mierze od temperatury, która stanowi o koloidalnej strukturze produktów, a w konsekwencji — o właściwościach fizycznych powłoki malarskiej. Ważną więc sprawą jest dokładne zachowanie warunków procesu. Olej polimeryzowany dla celów lakierniczych otrzymuje się przy ogrzewaniu w temperaturze 295°C., jak zaleca Seligmann (*Handbuch der Lack- und Firnisindustrie*, 1931 r.); gęstnienie nie powinno trwać ponad 11—12 godzin, po osiągnięciu odpow. temperatury przy ilości około 400—500 kg. W tym wypadku otrzymujemy „tłuste” produkty polimeryzacji, w przeciwieństwie do „chudych” dla celów litograficznych, otrzymywanych w temperaturze 310—320°C. Straty przy tym procesie, przypadające na destylaty i gazowe produkty rozpadu oraz parę wodną, sięgają 5—8%. Oprócz oleju lniatego polimeryzować (wobec CO₂) możemy również oleje perilla i drzewny, które stosuje się zawsze w mieszaninie z olejem lniatym ze względu na ich wysoką liczbę jodową, warunkującą szybkość procesu, włącznie do bardzo szybkiej ich koagulacji. Ponieważ proces zagęszczania oleju lniatego jest egzotermiczny, ważną rzeczą jest utrzymywanie temperatury na jednym poziomie, aby nie spowodować groźnego pożaru. W wypadku samorzutnego wzrostu temperatury oleju, po wygaszeniu ognia w palenisku, należy kocioł rozbiorzyć i chłodzić go, okładając mokrymi szmatami, aż do momentu zatrzymania się wzrostu temperatury, co możemy uważać za wskaźnik zlikwidowania niebezpieczeństwa pożaru. Po obniżeniu temperatury, proces zagęszczania prowadzi się dalej. Dla otrzymania olejów zagęszczonych w atmosferze CO₂ nadaje się najlepiej olej lniaty lakierniczy, to jest olej odwodniony, odbiałczony, wybielony, o niskiej liczbie kwasowej. Zanieczyszczenia oleju w postaci koloidalnego białka roślinnego dają w wyższej temperaturze produkty rozpadu, źle wpływające na jakość powłoki malarskiej, przyciemniają bardzo olej i wpływają w znacznej mierze na wzrost liczby kwasowej oleju, niepożądaną w przypadku farb o alkalicznych pigmentach, powodując ich znaczne gęstnienie. W celu zniżenia tej liczby wprowadzamy zawsze przed rozpoczęciem procesu, (bez względu na jakość oleju), pewną ilość gliceryny lub pentaerytrytu. Olej przez cały czas trwania procesu polimeryzacji, zostaje wolno mieszany bezwodnikiem węglowym. Wzrost wiskozy oleju odbywa się przez jakiś czas podczas obniżania się temperatury po wygaszeniu ognia w palenisku, trzeba więc pamiętać, aby, analizując pobierane próbki oleju na lepkość, przerwać ogrzewanie przedwcześnie, aby osiągnąć po ostygnięciu produktu pożądaną gęstość.

Z postępem procesu polimeryzacji wzrasta znacznie lepkość oleju, jak również daje się zauważyć wzrost współczynnika załamania, ciężaru

właściwego, liczba kwasowa podwyższa się znacznie, liczba zaś jodowa bardzo maleje.

W związku z badaniami Wolff'a (Ztschr. f. angew. Chemie, 1924, 38, 729) należy nadmienić o ciekawym spostrzeżeniu, że lepkość nie wzrasta równolegle ze zmniejszeniem liczby jodowej. Liczba ta bowiem na początku procesu znacznie maleje, zwiększenie zaś lepkości jest nieznaczne. Wzrost jej gwałtowny zaczyna się po osiągnięciu minimalnej wartości liczby jodowej i jej ustaleniu się. Również należy zaznaczyć, że na początku wzrastają dość szybko ciężar gatunkowy i refrakcja. Ze zmianą charakterystycznych liczb oleju zmieniają się również w kierunku dodatnim własności błony malarskiej z tych olejów, a mianowicie: twardość, połysk, odporność na „atmosferylia”, jak również odporność na alkalia.

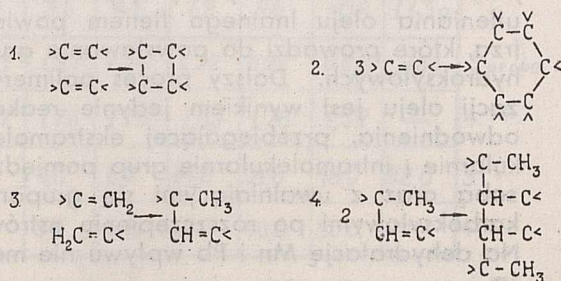
Rozważając istotę przemian chemicznych polimeryzowanego oleju, i opierając się na gwałtownym spadku liczby heksabromowej i jodowej, tłumaczono je dotąd łączeniem się dwóch cząsteczek kwasów tłuszczowych w miejscach podwójnych wiązań, co zostało zbadane przez Fahrion'a i Lewkowitsch'a. Schemat reakcji byłby następujący:



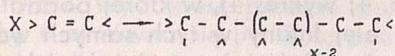
Ilość nienasyconych wiązań w resztach kwasowych glicerydów decyduje o stopniu polimeryzacji. Ze wzrostem więc lepkości polimeryzatu wzrasta wielkość cząstek. Ciężar cząsteczkowy takich aglomeratów sięga w niektórych wypadkach, jak podaje Eibner, do dwóch tysięcy. Według Marcusson'a, zagęszczony olej jest koloidalnym roztworem powstającego w niezmiennym oleju niezbadanego związku, który przy odpowiednim jego stężeniu tworzy żel.

Bauer i Hüchel (Ch. Umschau, 1925 r., 13) tłumaczą gęstnienie oleju koloidalno-chemicznymi procesem nasycenia między sobą podwójnych wiązań, które stają się bierne w stosunku do jodu i bromu. Stoją oni na stanowisku, że wysycenie tych wiązań jest jeszcze niewyjaśnione. Scheiber (Ch. Umschau, 1928 r., 185) tłumaczy polimeryzację olejów w sposób następujący:

1. Tworzenie się produktów nisko spolimeryzowanych:



II. Powstawanie wysokocząsteczkowych polimerów (wg. Studinger'a):

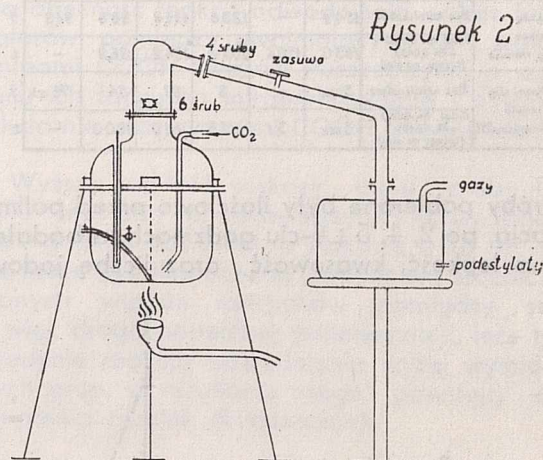


Polimery związane przez podwójne wiązania są odporne na działanie rozpuszczalników, czym różnią się one od produktów asocjacji (agregacji). Eibner w swoim dziele „Das Oeltrocknen” dochodzi do wniosku, że przy ogrzewaniu oleju lnianego w CO₂ przy wysokich temperaturach, powstają fazy olejno-kołoidalne o różnym stopniu dyspersji, które, posiadając dostatecznie duże cząsteczki, odgrywają rolę żywic w olejnym lakierze i stanowią jakgdyby sztuczne żywice, z nich utworzone. Wielką odporność powłoki malarskiej z tych olejów Eibner tłumaczy zawartością tych specyficznych rozтворów koloidalnych. Oddzielenie nisko-spolimeryzowanych i wysokodispersyjnych części koloidu (mikromolekuly) podwyższyłoby jeszcze jakość produktu, gdyż według Eibner'a, obecność ich wpływa na znaczne pogorszenie jakości. Eibner wskazuje na możliwość otrzymania produktu o zawartości 85% wysokospolimeryzowanych niskodispersyjnych koloidów (makromolekul), które w zachowaniu swoim dają dużo lepsze wyniki, aniżeli wprowadzone do lakieru żywice sztuczne. Powłoka malarska z takiego oleju przy wysychaniu i wyschnięciu mniej traci na wadze, aniżeli ze zwykłego oleju w kombinacji z żywicami, a cechuje ją, oprócz wyżej wymienionych własności, mniejsza skłonność do żółknięcia, co zachodzi równolegle ze spadkiem liczby heksabromowej i jodowej. Według Eibner'a zagęszczony olej składa się w przeważnej części z wysoko-polimeryzowanej i niskodispersyjnej fazy. Faza nisko-spolimeryzowana i wysoko-dispersyjna jest produktem ubocznym. Pierwsza z nich charakteryzuje się niską liczbą kwasową, druga z nich, składająca się z mniej nienasyconych glicerydów, posiada wysoką liczbę kwasową, dając przy wysychaniu powłokę z odlepem, co jest przyczyną powolnego wysychania z charakterystycznym lepianiem się farb przez dłuższy okres czasu. Jedna z firm niemieckich opracowała ekstrakcyjną metodę rozdzielania wysoko-spolimeryzowanych i niskodispersyjnych części zagęszczonego oleju, który po wyodrębnieniu i odpowiednim zasykatiwowaniu wysycha w przeciągu 3—4 godzin, dając wysokogatunkowe powłoki malarskie. (F-ma Theodor Kothoff).

Z zestawienia dotychczasowych prac, wykonanych przez wielu badaczy, można wyciągnąć wnioski, iż na początku odbywa się proces chemiczny, który jest w następstwie przyczyną powstawania koloidalnych faz o różnej dyspersji. Na ogół można powiedzieć, że procesy zachodzące przy polimeryzacji olejów są natury wybitnie koloidalnej i dotąd są definitywnie niewyjaśnione.

Stosowanie zagęszczonych olejów o tak wysokich własnościach lakierniczo-malarskich, a posiadających dużą lepkość, daje również w tym przypadku dużą oszczędność w gospodarce olejem lnianym, a sięga ona od 25—30%.

Przystępując do podania wyników oraz zilustrowania doświadczeń, związanych z termiczną polimeryzacją oleju lnianego, poświęcę parę uwag aparaturze, w której przeprowadziłem wszystkie próby w temperaturze 290°C. Oleje polimeryzowałem w kociołku aluminiowym, pojemności 25 litrów, skonstruowanym i wykonanym specjalnie dla większych prób laboratoryjnych (Rys. 2).



Budowę swoją jest on zbliżony do systemu Sommer'a—Schmidding'a i zmodyfikowany przeze mnie w konstrukcji pierwszej przestrzeni kondensacyjnej (deflegmacyjnej), umożliwiającej w wysokim procencie zestalanie i zwracanie do mieszaniny reagentów wysublimowanego kwasu ftalowego, przy otrzymywaniu miękkich żywic z zawartością olejów typu „Alkydali” i „Beckosoli” oraz pentaerytrytu przy estryfikacji naturalnych żywic. Przy tego rodzaju konstrukcji deflegmatora, produkty te można z łatwością mechanicznie w pewnych odstępach czasu zwracać do kotła. Wydmuchiwanie bezwodnikiem kwasu węglowego gotowego już produktu w stanie płynnym, jest przy tego rodzaju konstrukcji bardzo ułatwione, co daje się już skutecznie przy niskim bardzo ciśnieniu CO₂. Tak zmodyfikowany konstrukcyjnie kocioł estryfikacyjno-polimeryzacyjny, pojemności 1.100 litrów, zainstalowany jest przeze mnie w fabryce lakierów „PORSÄ” w Radomiu, gdzie pracuje bez zarzutu.

Polimeryzowane oleje podczas doświadczeń były mieszane bezwodnikiem kwasu węglowego i znajdowały się w jego atmosferze.

Jako pierwszą i wzorcową próbę, wykonałem zagęszczanie czystego oleju lnianego w temperaturze 290°C. z mieszanym w atmosferze CO₂. Ilość zagęszczonego oleju sięgała ilościowo zawsze 10 kg, do której przy wszystkich próbach dodawano po 0,15 kg pentaerytrytu dla obniżenia

nia wzrastającej liczby kwasowej. Polimeryzację zwykle prowadziłem do uzyskania oleju o lepkości, mającej zastosowanie do produkcji lakierów, a sięgającej wartości w granicach od 80 do 200 sekund. Czas polimeryzacji wyniósł przy tej próbie (5 próba) 6 godzin. Polimeryzowany olej otrzymałem o zabarwieniu średniojasnym. Wydajność procesu wyniosła 97,2%;

Tabela 4.

czas polimeryzacji termicznej oleju lnianego w godz		typu olej lniany	olej lnian- ny + katali- zator	2g	4	5	6	
Liczby	Bez katalizatora	2,86	—	8,69	11,00	13,40	15,18	5 próba
kwasowe	Katal. Mn. 0,0284% + Pb 0,0483% (Licząc na olej)	2,86	4,95	6,87	8,25	9,35	—	6 ..
Liczby	Bez katalizatora	154,1	—	123,6	111,9	96,6	91,2	5 ..
jodowe wg Hanusa	Katal. Mn. 0,0284% + Pb 0,0483% (Licząc na olej)	153,0	150,4	105,1	104,2	96,9	—	6 ..
Wiskozę wg Frenkela	Bez katalizatora	3sek	—	8	27	54	76sek	5 ..
(43,5mm, temp200°)	Katal. Mn. 0,0284% + Pb 0,0483% (Licząc na olej)	3sek	3,1	12,5	61,0	150,0	—	6 ..

Próby pobierane były ilościowo przed polimeryzacją, po 2, 4, 5 i 6-ciu godzinach, a badałem je na lepkość, kwasowość oraz liczbę jodową

polimeryzacji oleju, odpowiada liczba kwasowa 15,18 oraz liczba jodowa Hanusa — 91,2.

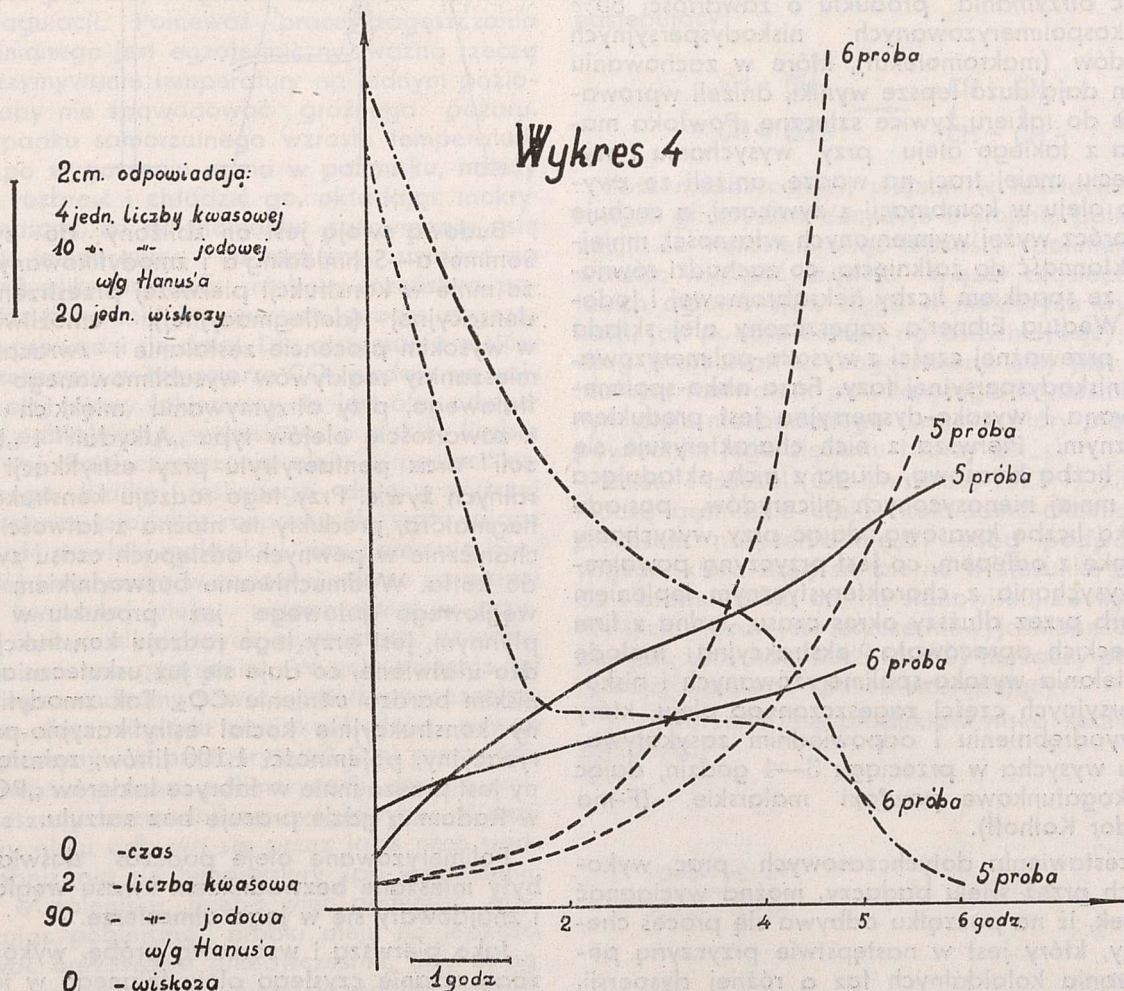
Niezmiernie ciekawe wyniki otrzymałem z próby 6 (Tab. 4; wykres 4), w której poddałem polimeryzacji olej lniany w tych samych warunkach próby 5, z tą różnicą, że zawierał on katalizator, składający się z dwóch metali Mn i Pb o stężeniu na olej:

Mn — 0,0284%
Pb — 0,0483%,

jak przy procesach utleniania, pod postacią żywiczianów o składzie podanym na stronie niniejszej pracy.

Próby, pobierane ilościowo bardzo dokładnie, poddano tym samym badaniom laboratoryjnym, jak w 5 próbie, z tą tylko różnicą, że prób zeroowych przed ogrzewaniem było dwie: bez katalizatora i po jego dodaniu w 120°C. (Tab. 4, wykres 4; próba 6, patrz wyżej).

Analizując dane cyfrowe próby 6, otrzymujemy niezmiernie ciekawe spostrzeżenia. Po upływie 5 godzin polimeryzacji oleju lnianego wobec katalizatora, otrzymujemy jego wiskozę 130" sek



metodą Hanusa. Liczby zawarte w tabeli 4, próby 5 mają wszystkie wartości wahające się w normalnych granicach: lepkości 76" sek., po 6 godz.

(w próbie 5—54" sek), liczba kwasowa w próbie 6 posiada wartość tylko 9,35, w próbie zaś 5-tej 13,4 przy tak niskiej wiskozie. Bardzo ważną

w tym wypadku jest wartość liczby jodowej, która po upływie 5-ciu godzin polimeryzacji ma wartość prawie jednakową w obu próbach i wynosi około 96-ciu. Wydajność procesu polimeryzacji dla próby 6-iej równa się 97,01%; polimeryzacja wobec katalizatora przebiega w przybliżeniu 4 godz. 13 minut, zamiast 6 godz. 10 minut, co stanowi 2/3 normalnego czasu polimeryzacji.

Ważnymi cechami oleju próby 6-iej jest jego klarowność (brak opalescencji), bardzo jasna barwa o odcieniu lekko cytrynowym, stosunkowo niska liczba kwasowa oraz krótszy czas polimeryzacji.

Dość znaczna różnica w viskozach próby 5-tej i 6-iej, po upływie 5 godzin trwania procesu, na korzyść ostatniej ze znacznie niższą wartością liczby kwasowej przy jednakowych wartościach liczb jodowych, wskazały nową drogę przeliczeń stechiometrycznych w celu wyciągnięcia odpowiednich wniosków, które udowodniły istnienie w znacznym procencie reakcji odwodnienia pomiędzy wolnymi grupami karboksylowymi reszt kwasowych, a wodorami łańcucha tych kwasów oraz grupami karboksylowymi pomiędzy sobą, przy zagęszczaniu termicznym oleju lnianego pod wpływem katalitycznym metali Mn i Pb. Przeliczenia będą oparte o wyniki prób: 5-tej i 6-tej.

Przeliczenia stechiometryczne:

- A) Wzrost liczby kwasowej oleju lnianego po wprowadzeniu do niego katalizatora: Mn i Pb w postaci żywicianów (próba 6):

$$\begin{array}{r} 4,9503 \\ - 2,8602 \\ \hline 2,0901 \end{array}$$

- B) Obliczenie wzrostu globalnej liczby kwasowej przy jego polimeryzacji termicznej bez udziału katalitycznego metali (próba 5 i 6):

$$\begin{array}{r} 13,4009 \\ - 2,8602 \\ \hline 10,5407 \\ + 2,0901 \\ \hline 12,6308 \end{array}$$

- C) Całkowity wzrost liczby kwasowej oleju lnianego przy polimeryzacji termicznej wobec katalizatorów: Mn i Pb (próba 6):

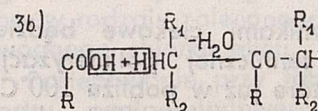
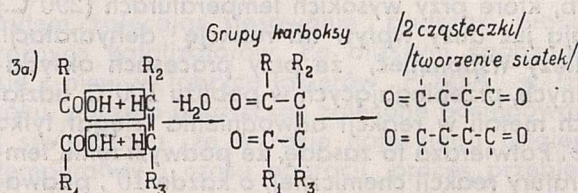
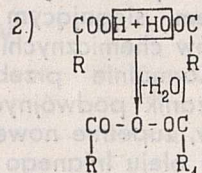
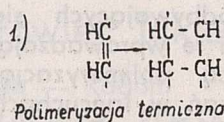
$$\begin{array}{r} 9,3506 \\ - 4,9503 \\ \hline 4,4003 \end{array}$$

- D) Obliczenie liczby kwasowej, odpowiadającej reakcji dehydratacji pod wpływem katalitycznym Mn i Pb:

$$\begin{array}{r} 12,6308 \\ - 4,4003 \\ \hline 8,2305 \end{array}$$

Jednakowa liczba jodowa równa około 96, w 5-tej godzinie procesu polimeryzacji oleju lnianego bez katalizatora i z katalizatorem (próby 5 i 6), wobec znacznie wyższej wartości viskozy oleju w próbie 6-tej (130" sek), udowadnia obecność reakcji odwodnienia wobec katalizatorów, pomiędzy uwalniającymi się i wolnymi grupami COOH kwasów tłuszczowych, a wodorami ich łańcucha intramolekularnie i ekstramolekularnie oraz grupami COOH między sobą.

Wyższa wartość viskozy oleju próby 6-tej (130" sek) przy tej samej wartości liczby jodowej po 5 godz. próby 5-tej, a viskozie tylko 54" sek., nie może być tłumaczona zanikaniem zróżnicowanych wiązań łańcuchów pomiędzy sobą, a więc drogą normalnej polimeryzacji, lecz tylko i jedynie reakcją odwodnienia wyżej wymienionych grup, w rezultacie czego powstają duże skupienia cząstek (kodensacja).



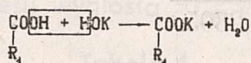
Dehydratacja grup karboksy oraz grup karboksy zH z łańcuchów

- E) Obliczenie udziału reakcji dehydratacji przy polimeryzacji termicznej oleju lnianego wobec katalizatora Mn i Pb:

$$\begin{array}{r} 12,6308 - 100\% \\ 8,2305 - \text{udziału reakcji dehydratacji} \end{array}$$

Udział reakcji dehydratacji wobec Mn i Pb, jako kataliz. = 65,16%;

- F) W celu potwierdzenia zachodzącej reakcji odwodnienia obliczyłem ilość wody, która może wywiązać się podczas odwodnienia przy zobojętnieniu globalnej liczby kwasowej równej 8,2305:



$$56,1038 \longrightarrow 18,0156$$

$$8,2305 \longrightarrow X \text{ mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$X = 2,6429 \text{ mg H}_2\text{O} / \text{odpow. 1 gr. oleju}$$

Ilość wywiązującej się H_2O z reakcji odwodnienia, licząc na polimerizowany olej = 0,26%

Zestawiając liczby wydajności procentowych prób 5-tej i 6-tej stwierdzamy, że w ostatnim wypadku (próba 6), przeprowadzonym wobec katalizatorów Mn i Pb, mamy wydajność procesu polimeryzacji mniejszą o 0,28%

$$(97,29\% - 97,01\% = 0,28\%),$$

co potwierdza z małym odchyleniem od liczb rzeczywistych wywiązywanie się wody z reakcji dehydratacji.

Na podstawie wyników dwóch ostatnich prób stwierdzamy przy polimeryzacji termicznej oleju lnianego wobec katalizatora Mn i Pb, obecność reakcji odwodnienia pomiędzy wolnymi grupami karboksylowymi, a wodorami z łańcucha kwasów tłuszczowych (patrz str. 29) oraz pomiędzy samymi wymienionymi grupami, z tak znacznym udziałem sięgającym 65% odbywających się procesów chemicznych. Wyniki te wprowadzają, poza normalnie przebiegającą polimeryzacją przez zanik podwójnych wiązań w łańcuchach kwasów, zupełnie nowe ujęcie polimeryzacji termicznej oleju lnianego wobec katalizatorów Mn i Pb, które przy wysokich temperaturach (290°C.) mają już duży wpływ na reakcję dehydratacji. Należy wspomnieć, że przy procesach oksydacyjnych, przebiegających w pobliżu 100°C, udział tych metali w reakcji odwodnienia sięgał tylko 5%. Potwierdza to zasadę, że podwyższenie temperatury reakcji chemicznej, o każde 10°, podwaja jej szybkość.

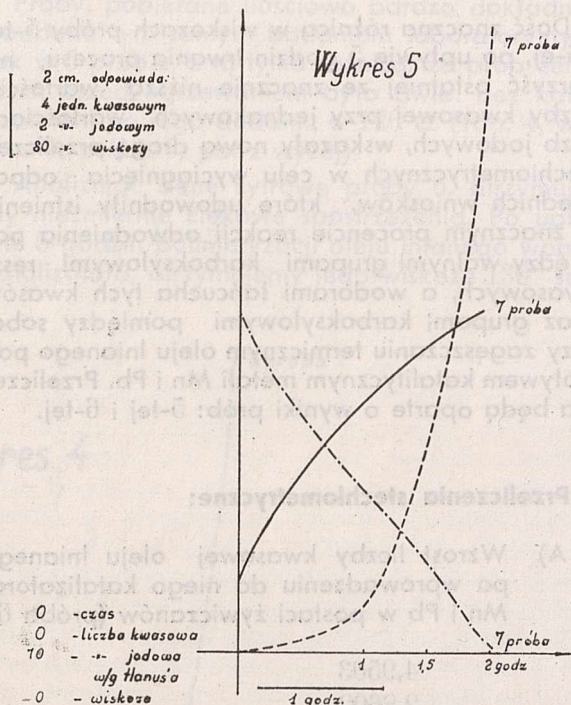
W związku z tymi wynikami ciekawe będzie zachowanie się przy termicznej polimeryzacji metalicznego żelaza, które już w pobliżu 100°C. przy procesach oksydacyjnych miało 66% udziału w reakcji dehydratacji.

W celu zbadania tego wpływu, przeprowadziłem polimeryzację termiczną oleju lnianego w 290°C., wobec katalizatora Fe, zastosowanego w postaci pyłku w ilości 0,1%, licząc na olej, którego wzięto do próby 10 kg oraz pentaerytrytu 0,15 kg. Doświadczenie wykonane było w atmosferze CO_2 , które zarazem mieszało olej. Próby pobrano po 1,5-ej oraz 2 godzinach procesu (Tabela 5, wykres 5, próba 7). Przypuszczenia, dotyczące bardzo silnego katalitycznego wpływu Fe na reakcję odwodnienia przy polimeryzacji termicznej w wysokiej temperaturze, bo

w 290°C., okazały się słuszne. Wiskoza oleju tak szybko wzrasta, że już po upływie 90 minut procesu polimeryzacji, sięga ona 170" sekund, a po 2 godzinach 570" sekund.

Tabela 5.

czas polimeryzacji termicznej oleju lnianego w godzinach wobec katalizatora Fe 80/833%	0 godz.	1 godz.	1,5 godz.	2 godz.	
Liczby kwasowe	2,86	12,65	14,57	16,50	7 próba
Liczby jodowe u/g Hanusa	150,2	110,8	93,8	74,7	7 - "
Wiskoza u/g Frenkela (43 mm, t. 20°C)	3 sek.	42 sek.	170 sek.	570 sek.	7 - "



Proces polimeryzacji przez odwodnienie, pod wpływem katalitycznym Fe tak szybko przebiega, że w oleju już po upływie 90 minut procesu, przy lepkości 170" sek. tworzą się małe kłaczkowate galaretki — ośrodki koagulacji, które uwidaczniają się w niespokojnym spływaniu spolimerizowanego oleju. Na dowód bardzo energicznej reakcji dehydratacji wobec katalizatora Fe może służyć liczba jodowa oleju po 90 minutach procesu, która wynosi 93,8 przy wiskozie 170" sek. (próba 7) w zestawieniu z tymi samymi charakterystycznymi liczbami próby 6, z katalizatorem Mn i Pb, po 5 godzinach polimeryzacji (liczba jodowa 96,9 przy wiskozie 130" sekund). Wartości liczb jodowych są prawie jednakowe, lepkość zaś próby 7 ma wartość znacznie większą. Należy podkreślić, że charakterystyczne liczby polimerizowanych olejów próby 5-tej, wobec katalizatora Mn i Pb, otrzymano po upływie 5 godzin polimeryzacji, co osiąga się przy katalitycznym wpływie Fe już po 90 minutach procesu. Znacznie wyższe wartości liczb kwasowych próby 7, pomimo energicznie przebiegającej reakcji

dehydratacji, tłumacząc wybuchowym wprost przebiegiem w temperaturze 290°C. procesu odwodnienia, prowadzącego do rozrywania łańcuchów kwasów tłuszczowych, oraz katalitycznym wpływem Fe na rozszczepienie estrów olejowych. Wykonana próba 7 nie ma większego znaczenia praktycznego, gdyż spolimeryzowany olej lniany jest bardzo ciemny przez zreagowanie z metalicznym Fe, lecz jest w swoich liczbowych wynikach bardzo ważna dla przesłanek teoretycznych polimeryzacji termicznej oleju lnianego, stwierdzających nową reakcję odwodnienia.

Ogólny wniosek z drugiej części pracy (dotyczącej polimeryzacji termicznej oleju lnianego):

1. Wpływ katalityczny Mn i Pb na przyspieszenie procesu polimeryzacji termicznej oleju lnianego jest dodatni. Gęstnienie oleju następuje w czasie krótszym, bo już po upływie 2/3 części normalnego czasu, potrzebnego dla spolimeryzowania oleju; jako wynik otrzymujemy, bardzo jasny klarowny i o niskiej liczbie kwasowej spolimeryzowany olej lniany.
2. Katalityczny wpływ Mn i Pb przy procesie polimeryzacji termicznej oleju lnianego uzewnętrznia się w reakcji dehydratacji wolnych grup karboksylowych między sobą

oraz tychże grup z wodorami, zawartymi w łańcuchach kwasów tłuszczowych intramolekularnie i ekstramolekularnie, zachodzącej w 65%.

3. Katalityczny wpływ żelaza na procesy polimeryzacji termicznej oleju lnianego jest bardzo znaczny, czego wynikiem jest gwałtownie przebiegająca reakcja dehydratacji.
4. Wpływ katalityczny metali na reakcję odwodnienia potęguje się ze wzrostem temperatury:
 - a) Udział w reakcji odwodnienia Mn i Pb w 100°C. wynosi 5%, w 290°C — 65%;
 - b) Udział w reakcji odwodnienia Fe w 100°C. wynosi — 66%, w 290°C. — bardzo silny.

Summary: The author describes the influence of catalysts (Fe⁺⁺⁺, Mn and Pb) on the process of oxydation and thermal polymerisation of the linseed oil: Mn and Pb have oxydation effect, while Fe⁺⁺⁺ has mainly dehydration effect. In higher temperatures (290°) Mn and Pb react like Fe⁺⁺⁺:

Résumé: L'auteur décrit l'influence des catalyseurs (Fe⁺⁺⁺, Mn et Pb) sur le procédé de l'oxydation et de la polymérisation thermique d'huile de lin. Mn et Pb catalysent l'oxydation pendant que le Fe⁺⁺⁺, démontre la propriété de la déhydratation. En hautes températures Mn et Pb ont une influence analogue de celle de Fe⁺⁺⁺:

Pentaerytryt, jako surowiec lakierniczy

Mieczysław Sałuda — Radom

Laboratorium Fabryki Lakierów „PORSa”
w Radomiu

Myśl wykorzystania czterowartościowego alkoholu $C \equiv (CH_2OH)_4$ — pentaerytrytu, jako materiału pomocniczego przy wyrobie lakierów, jest względnie nowej daty, gdyż znalazła zastosowanie na skalę techniczną zaledwie piętnaście lat temu. Pierwsze urzeczywistniły ją, na podstawie patentu amerykańskiego zakłady „Hercules powder Co.”, wytwarzając ester żywiczny-pentaerytrytowy, znany w Ameryce pod nazwą Pentalin. W okresie wojny podjęły produkcję estru żywiczny-pentaerytrytowego wytwórnie Abshagen et Co. pod Hamburgiem, wypuszczając produkt zwany Acopentrosin.

Ester żywiczny-pentaerytrytowy jest wynikiem badań w kierunku uszlachetnienia żywic naturalnych przez nadanie im odporności na wilgoć, czego nie posiadały dotychczas stosowane żywiczany wapnia lub cynku, oraz osiągnięcia wyższej temp. mięknięcia, niż wytworzony od dłuższego już czasu ester żywiczny-glicerynowy.

Dostawcą pentaerytrytu do Polski podczas wojny był Koncern I. G. On też podawał recepty na wykonywanie estyfikacji kalafonii pentaery-

trytem, zalecając stosowanie podczas procesu różnych katalizatorów. Po bliższym zapoznaniu się z nimi, w fabryce lakierów „PORSa” w 1941 roku, poczęto upraszczać zalecone postępowanie i stwierdzono, że w razie należytego ustalenia temperatury i czasu operacji, proces przebiega gładko i z pominięciem stosowania dodatków, np. w rodzaju zaleconego kwasu bornego i bezwodnego chlorku glinu.

Postępowanie przy fabrycznym wytwarzaniu estru pentaerytrytowego kalafonii w fabryce „PORSa” jest następujące:

Do krytego kotła glinowego, systemu Sommer'a — Schmidding'a, posiadającego wymienną dennicę z elektrolitycznej miedzi, ładowano szarżę kalafonii, wynoszącą 400 lub 800 kg (w zależności od pojemności kotłów) i podgrzewano. Po uzyskaniu temperatury 180°C. dodawano porcjami odważoną ilość pentaerytrytu w ilości ca 12% i po zamknięciu kotła, podnoszono wolno temperaturę do 200°. W tej temperaturze na skutek intensywności reakcji wydziela się znaczna ilość pary wodnej, powstałej z połączenia hydroksylowych

grup pentaerytrytu z grupami karboksylowymi kwasów α i β abietynowych kalafonii. Woda z reakcji była odprowadzana do kondensatora. Temperaturę ustalano na 305°C. i proces wykańczano, badając liczbę kwasową estru, która w gotowym produkcie wynosi 8—12. W czasie estryfikacji przez kocioł przepuszczano CO₂ dla uniemożliwienia dostępu powietrza, przez co uzyskiwano jasny końcowy produkt.

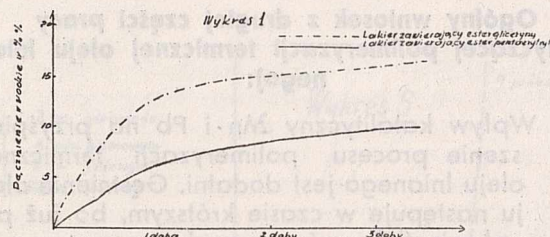
Po przeprowadzeniu szeregu badań porównawczych, w tablicy Nr 1 zamieszczam dane, charakteryzujące pentaerytrynowy ester kalafonii w porównaniu z takimiż danymi dla estru glicerynowego.

Tablica Nr 1.

Własności	Ester kalafoniowy z	
	pentaerytrytem	gliceryną
Temp. rozmiękania (Kroemmer — Sarnow)	90° C	75° C.
Liczba kwasowa	8 — 13	8 — 13
Barwa	jasna	jasna
Rozpuszczalność	w węglowodarach alifatycznych i aromatycznych, terpeny, estrach, ketonach, dekalinie, tetralinie	w węglowodarach alifat. i aromat., terpeny, estrach, ketonach, dekalinie, tetralinie.
Możliwość mieszania i stapiania z olejem lnianym	w każdym stosunku	w każdym stosunku
Połysk	bardzo dobry	bardzo dobry
Odporność na alkalia (1% NaOH) w czasie 1 godz. i temp. 20°C	dobra	znacznie mniejsza, niż estru pentaerytrytowego
Twardość powłoki malarskiej	duża	znacznie mniejsza, niż estru pentaerytrytowego
Lepkość w aparacie Frenkla (ϕ 2,5 mm — temp. 20°C) (66% roztw. w benz. lak.)	29"	7"
Odporność na wodę	duża	mniejsza niż estru pentaerytrytowego
Wsiąkliwość wody w procentach na wagę wyschniętej powłoki malarskiej (3-dniowe moczenie w wodzie dest.)	9,8%	15,6%

Wykres Nr 1 podaje krzywą pęcznienia badanych estrów kalafoniowych w wodzie. Szybki o wymiarach 10×15 cm malowano lakierem, przyrządzonym z estru pentaerytrytowo-kalafoniowego i oleju lnianego, zagęszczonego termicznie w stosunku 1:1, z dodatkiem odpowied-

niej ilości benzyny lakierniczej i sykatywy, celem uzyskania dobrej rozprzewadzalności pod pędem oraz odpowiedniego czasu schnięcia. Po 5-dniowym schnięciu szybki zanurzano do wody destylowanej, po uprzednim określeniu wagi wyschniętej powłoki lakieru, badając następnie po wyjęciu z wody i przeważeniu na wadze analitycznej ilość wody wchłoniętej przez powłokę lakierową. Równocześnie w tych samych warunkach poddano badaniu lakier o tej samej zawartości zagęszczonego oleju lnianego, lecz zrobiony z zastosowaniem estru glicerynowego.



Dane liczbowe, zamieszczone na tym wykresie, są liczbami średnimi z wyników, otrzymanych z równoległego badania 3-ch jednakowych prób każdego z lakierów.

Uwidocznione w tablicy Nr 1 oraz wykresie Nr 1 różnice wykazują korzyści, wynikające z zastosowania do wyrobu lakierów estru pentaerytrytowego kalafonii; różnice uwidaczniają się we wszystkich możliwych kombinacjach z różnymi spoiwami, mając zdecydowaną przewagę pod względem lakierniczo-malarskim nad estrem glicerynowym.

Znacznie wyższa temperatura rozmiękania estru pentaerytrytowego powoduje, iż powłoka malarska, zbudowana w oparciu o ten ester, wykazuje dużą twardość i nie mięknie przy nieznacznie podwyższonych temperaturach oraz daje wymalowania o większej odporności na mechaniczne uszkodzenia. Roztwory estru pentaerytrytowego, posiadając znacznie większą lepkość od estru glicerynowego, dają się rozrzedzać większą ilością tanich rozpuszczalników oraz posiadając lepszy połysk, umożliwiają wprowadzenie do emalii większego procentu farb suchych — pigmentów, w porównaniu z estrem glicerynowym, co również i ze względów kalkulacyjnych posiada duże znaczenie. Dość znaczna odporność na alkalia (zmydlenie) estru glicerynowego w swoim odpowiedniku pentaerytrytowym występuje w stopniu jeszcze wyższym. Najcenniejszą jednak z cech estru pentaerytrytowego jest jego duży stopień odporności na działanie wody.

Rezultaty badań, uwidocznione przeze mnie w tabelach 1 i 2, pokrywają się wynikami, otrzymanymi przez Th. Creberl'a (Farben-Ztg. 44 — 1939, 1051), który podkreśla korzyści płynące z zastosowania do lakierów estru pentaerytrytowego, a przede wszystkim wysoką temp. topliwości, znaczną szybkość podsychania i przesy-

chania oraz jasny kolor, nadający się do wyrobu białych emalii.

W „Paint Oil Chem. Rev.” z 1940 r., Nr 12, 14 i 18 podkreśla się przede wszystkim przewagę estru pentaerytrytowego nad estrem glicerynowym co do odporności na działanie wody i alkalia oraz twardość i połysk wymalowań.

Obok estru żywiczno-pentaerytrytowego, w fabryce „Porsa” wytwarzano szereg estrów mieszanin, otrzymywanych przy zastosowaniu pentaerytrytu. Produkty te stanowią różnorodny i cenny materiał wyjściowy dla produkcji lakierów. Wspomniane estry wysychają na wolnym powietrzu lub w piecu, w zależności od rodzaju i ilości przyłączonych do pentaerytrytu kwasów. Dla celów, które nie wymagają dłuższej trwałości, wiążemy większy procent grup hydroksylowych z kwasem abiefynowym, obok równoczesnego wiązania kwasów: naffowego, arachinowego, kwasów tłuszczowych olejów schnących, lub mieszaniny tych kwasów. W miarę wzrostu wymagań, wzrasta procent wprowadzonych do reakcji kwasów tłuszczonych i oleju lnianego.

Estry mieszane wykazały w lakierach swe dodatnie cechy, uwidaczniające się lepszym połyskiem większą zdolnością schnięcia i wyższą odpornością na działanie wody, niż lakiery oparte na estrach oddzielnie przygotowanych, a następnie mieszanych.

Opierając się na wynikach, otrzymanych przy badaniu wytworzonych estrów kalafoniowych, rozpocząłem pracę w celu zbudowania żywicy alkidowej, opartej na pentaerytrycie, zamiast dotychczas stosowanej gliceryny.

Żywice alkidowe, stosowane do wyrobu lakierów, są produktem kondensacji kwasów jedno- i dwukarbonowych, zarówno tłuszczowych jak i żywicznych z polialkoholami. Gliptal, otrzymywany na drodze kondensacji bezwodnika kwasu ftalowego z gliceryną (ester gliceroftalowy), wobec braku zdolności łączenia się z olejami, jak również wobec łatwego ulegania działaniu wody oraz wpływów atmosferycznych, nie znalazł zastosowania w lakiernictwie.

Natomiast przodującą pozycję wśród żywic sztucznych zajęły modyfikowane żywice alkidowe, wytwarzane pierwotnie w Stanach Zjednoczonych A. P., następnie od roku 1931 — w Niemczech. Świadczyć o tym może fakt, iż w Stanach Zjednoczonych A. P. w roku 1935 na 20.500 ton wyprodukowanych żywic sztucznych dla przemysłu lakierniczego, około połowy stanowiły żywice alkidowe (Ellis, Chemistry of synthetic resins, New York 1936) oraz, jak podaje Fonrobert (Albertschriff Nr 30, 1937), z 30.000 ton światowej produkcji żywic sztucznych dla przemysłu lakierniczego — 12.000 ton przypadło na żywice alkidowe.

Obok bezwodnika kwasu ftalowego podstawowymi składnikami przy wyrobie modyfikowa-

nych żywic alkidowych są kwasy tłuszczowe olejów schnących lub też nieschnących (w zależności od przeznaczenia żywicy), kwasy żywiczne oraz polialkohole, przy czym z tych ostatnich gliceryna jest stosowana najczęściej.

W procesie kondensacji żywic alkidowych, pierwszą fazę stanowi działanie bezwodnika kwasu ftalowego na glicerynę, przy czym wprowadzamy taką ilość bezwodnika kwasu ftalowego, by w glicerynie pozostały jeszcze wolne grupy hydroksylowe, dla dalszego kondensowania otrzymanych estrów z dodanymi następnie kwasami tłuszczowymi lub żywicznymi, albo też mieszaniną tych kwasów.

O gatunku otrzymanego kondensatu decyduje rodzaj wprowadzonego kwasu tłuszczowego oraz stosunek tych kwasów do wytworzonego, jako część żywicy, gliptalu. Żywice alkidowe modyfikowane dzielą się na 3 zasadnicze grupy:

- 1) zawierające kwasy tłuszczowe olejów nieschnących;
- 2) zawierające kwasy tłuszczowe olejów schnących;
- 3) zawierające kwasy żywiczne i ewentualnie jednocześnie oleje schnące.

Do typu żywic niewysychających używane są wolne kwasy tłuszczowe oleju rycynowego i kokosowego, oleinowy, stearynowy i palmitynowy; żywice te charakteryzuje duża miękkość. Używane są one przede wszystkim do lakierów nitrocelulozowych, zaś w kombinacji z żywicami mocznikowymi znajdują zastosowanie przy wyrobie lakierów piecowych.

Do gatunków żywic alkidowych, schnących na powietrzu, używane są kwasy tłuszczowe olejów: lnianego, drzewnego, Oiticica, Perilla, słonecznikowego, palmowego i synurynowego.

Żywice ponad to rozróżnia się według procentowej zawartości kwasów tłuszczowych:

- 1) żywice tłuste, z zawartością 70 — 80% związków kwasów tłuszczowych, jako schnące na powietrzu, o dużej odporności na wpływy atmosferyczne (Alkydharz 2.521 oraz Alkydharz 2.527, wytwarzane przez firmę Louis Blumer, Zwickau).
- 2) Żywice średniośluziste, zawierające w swym składzie żywicę ftalową i olej w stosunku 1:1, będące samodzielnym spoiwem dla lakierów schnących na powietrzu oraz lakierów piecowych. (Alkydal T, Alkydal U 50/S, Alftalat 222 A, Alkydharz 2.889, Beckosol 1, Beckosol 6, Duxalkyd A II).
- 3) Żywice chude o zawartości 30—40% składników olejistych, mające zastosowanie do wyrobu lakierów piecowych oraz lakierów nitrocelulozowych. (Alkydal TT, Alkydal RD 25, Beckosol 4, Beckosol 13).

Podczas kondensacji ważną rzeczą jest przeprowadzenie reakcji w kierunku jaknajwiększego obniżenia liczby kwasowej, by zapobiec tworzeniu się w emaliach zgęstnień, o charakterze my-

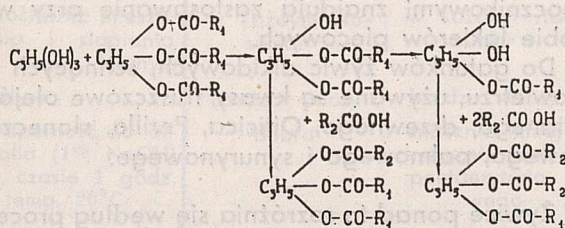
deł, z pigmentami zasadowymi. Również ważne jest należyte wyliczenie polialkoholi, jakie mają wejść w reakcję i nieużywanie ich w nadmiarze, gdyż alkohole te nie wszedłszy w reakcję, jako ciała hygroskopijne i rozpuszczalne w wodzie, ujemnie odbiłyby się na trwałości wymalowań.

Duże znaczenie posiada stopień polikondensacji żywicy, w zależności od którego otrzymuje się produkt końcowy o z góry zaprojektowanej twardości powłoki lub lepkości roztworu żywicy.

Należy tu podkreślić, iż żywice alkidowe wykazują znacznie lepszą elastyczność, niż zwykłe lakiery olejne o równych procentowo zawartościach oleju. Tym sposobem przy zastosowaniu lakieru z żywicy alkidowej mamy możliwość zaoszczędzenia cennego oleju w ilości około 30% (Scheiber).

W ostatnich czasach ominięto stosowanie wolnych kwasów tłuszczowych w procesie kondensacji żywic alkidowych, posługując się wprost olejami. W celu otrzymania żywicy alkidowej z zastosowaniem olejów zamiast kwasów tłuszczowych, w pierwszej fazie należy dążyć do otrzymania monoglicerydów kwasów tłuszczowych z dwu- i trójglicerydów, działając odpowiednim nadmiarem gliceryny, celem przesunięcia równowagi w pożądanym kierunku.

Schematycznie, reakcje możnaby ująć w sposób następujący:



Ilość wprowadzanego następnie do reakcji bezwodnika kwasu ftalowego winna wynosić tylko tyle, aby zestryfikować wyłącznie jedną grupę hydroksylową gliceryny i aby powstał mieszany gliceryd. Trzecia grupa hydroksylowa pozostaje wówczas wolna i służy do procesów dalszej kondensacji przez tworzenie się estrów lub dehydratacji ektramolekularnej.

Istnieje szereg chronionych patentami metod, zalecających dla utworzenia w pierwszej fazie procesu niezbędnych monoglicerydów, posługiwanie się szeregiem katalizatorów, jak glicerynian sodu, NaOH, CaO i PbO w granicach temperatur 230 — 280°. Zaleca się też działania wodą w temp. powyżej 260°C, który to proces przeprowadza się w autoklawach pod zwiększonym ciśnieniem.

Opracowane przeze mnie żywice alkidowe, oparte na czterowartościowym alkoholu, pentaerytrycie, wymagają (w porównaniu ze swymi odpowiednikami glicerynowymi), stosowania

w poszczególnych fazach reakcji wyższych temperatur, co ma swoje uzasadnienie w charakterze użytego polialkoholu.

W pierwszej fazie procesu, dla wytworzenia z użytego oleju lnianego niezbędnych monopentaerytrytów dla dalszej kondensacji, nie posługiwałem się katalizatorami; stosowałem jedynie wyższą temperaturę, niż to ma miejsce w wypadku posługiwania się gliceryną.

Następny proces reagowania bezwodnika kwasu ftalowego (ewentualnie z późniejszym wprowadzeniem do reakcji kwasów żywicznych) musi być przeprowadzony z zachowaniem ściśle określonych temperatur, gdyż w przeciwnym razie kondensacja nie pójdzie w pożądanym kierunku, co w końcowym efekcie może doprowadzić do szybkiego powstania żelu i grozić nawet uszkodzeniem reaktora.

W zależności od celu i warunków, jakim winien odpowiadać lakier, przyrządzony na żywicy alkidowo-pentaerytrytowej, wiązałem z pentaerytrytem szereg olejów oraz kwasów tłuszczowych i żywicznych, a mianowicie: olej lniany, olej rycynowy, kwasy z oleju arachinowego, kwas abietynowy z kalafonii oraz kwasy żywiczne z kopalu „Kongo”. Do żywicy alkidowo-pentaerytrytowej wprowadzałem również specjalnie spreparowany olej rycynowy. Olej ten pochodził z partii około 3.000 kg oleju rycynowego surowego, który przetworzyłem moją metodą w fabryce „Porsa” na olej wysychający, posiadający wyjątkowo dodatnie cechy wysychania i odporności na wodę; bardzo zbliżone do oleju drzewnego.

Ustalenie szeregu typów żywic alkidowych, w zależności od procentowej zawartości wprowadzonych olejów, kwasów żywicznych lub wytworzonego, jako część składowa żywicy, estru pentaerytrytowo-ftalowego jest bardzo zależne, gdyż stwierdzono, że w wypadku chemicznego związania w jedną molekułę wszystkich składników mających tworzyć powłokę lakierową, otrzymujemy żywice, odznaczające się lepszymi własnościami malarsko-lakierniczymi, jak połysk i rozlewność, oraz wykazujące większą odporność na wodę i alkalia, niż typy żywic alkidowych, które zostały kombinowane przez mieszanie z oddzielnie przygotowanymi estrami żywicznymi, czy też olejami.

W tablicy 2 przedstawiam dane, charakteryzujące żywicę alkidowo-pentaerytrytową o zawartości 50% związanego chemicznie oleju lnianego, w porównaniu z żywicą alkidowo-glicerynową o takiej samej zawartości oleju lnianego.

W tablicy Nr 3 oraz w wykresie Nr 2 uwidoczniłem kilka typowych żywic alkidowo-pentaerytrytowych w porównaniu z odpowiednimi żywicami alkidowo-glicerynowymi, zaś na tablicy Nr 4 oraz wykresie Nr 3 żywice alkidowo-pentaerytrytowej w porównaniu z oddawna stosowanymi w lakiernictwie olejami: lnianym, lnianym polimeryzowanym oraz z olejem rycynowym wysy-

chającym, odnośnie odporności na wodę ich wyschniętych powłok lakierowych, utworzonych z wyżej wymienionych spoiw.

Do badania użyłem płytek szklanych o wymiarach 10×15 cm, które (po przeważeniu) pomalowano przy pomocy pędzla lakierami, zrobio-

nego oraz o stosunku estru pentaerytryto-ftalowego do pentaerytryto-abietynowego jak 7:3.

P r ó b a 2 — odpowiednia próbie 1 żywica alkidowo-glicerynowa.

P r ó b a 3 — żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 33% związanego oleju lnia-

TABLICA NR 2.

Własności	Żywica alkidowa	
	z pentaerytrytem	z gliceryną
Liczba kwasowa	11,2	12,4
Barwa	jasna	jasna
Lepkość roztw. 1:1 w benzynie lakierniczej	wiskozymetr Frankla Ø 3,5 mm; t. 20°C; 35"	wiskozymetr Frankla Ø 3,5 mm; t. 20°C; 6"
Rozpuszczalność	benzyna, terpentyna, dekalina, tetralina, rozpuszczalniki aromatyczne, estry, ketony.	jak obok
Zdolność łączenia (stapianie lub mieszanie)	olej lniany, oleje polimeryzowane, modyfik. żywice fenolowe, estry żywiczne.	jak obok
Połysk	bardzo dobry.	znacznie gorszy, niż z pentaerytrytem.
Odporność na alkalia 1% roztw. NaOH w ciągu 1 godz. temp. 20°C.	bez zmian.	całkowite zmatowienie powłoki
Twardość powłoki	bardzo duża	dość znaczna
Odporność na wodę (wsiąkliwość wody w proc. na wagę suchej powłoki malarskiej po 3-dniowym moczeniu w wodzie destylowanej)	8,8%	16,5%
Zdolność mieszania z zasadowymi pigmentami	dobra	dobra

nymi z niżej podanych żywic alkidowych i olejów oraz po dodaniu potrzebnej ilości rozpuszczalnika, benzyny lakierniczej oraz sykatywy Mn — Pb, dla uzyskania dobrej rozprowadzalności pod pędzlem oraz odpowiedniego czasu schnięcia. Po 5-dniowym wysychaniu w temperaturze pokojowej, szybko powtórnie przeważylem na wadze analitycznej, dla dokładnego określenia ciężaru wyschniętych powłok, po czym zanurzyłem je do wody destylowanej o temperaturze pokojowej.

Co 24 godziny w ciągu 3-ch dni sprawdzałem różnice wag, wyniki z pęcznienia powłok lakierowych w wodzie. Każdy z gatunków lakierów został wymalowany na 3-ch szybkach, dla uzyskania dokładniejszej liczby przeciętnej, która w tabeli wyraża procentową wsiąkliwość wody w powłokę lakierową, w stosunku do wagi tejże powłoki przed moczeniem w wodzie.

P r ó b a 1 — żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 50% związanego oleju lnia-

nego oraz o stosunku estru pentaerytryto-ftalowego do pentaerytryto-abietynowego jak 4:6.

P r ó b a 4 — odpowiednia próbie 3 żywica alkidowo-glicerynowa.

P r ó b a 5 — żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 50% związanego oleju rycynowego wysychającego oraz stosunku estru pentaerytryto-ftalowego do pentaerytryto-abietynowego jak 4:6.

P r ó b a 6 — odpowiednia próbie 5 żywica alkidowo-glicerynowa.

P r ó b a 7 — żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 12% związanego oleju lniatego i 44% kwasu oleju arachinowego oraz stosunku estru pentaerytryto-ftalowego do pentaerytryto-abietynowego jak 4:6.

P r ó b a 8 — Alkydal U 50 S — żywica alkidowa I. G. Farbenindustrie, Frankfurt n/M. (z zawartością gliceryny, jako polialkoholu).

TABLICA Nr 3.

Pęcznienie powłok lakierowych w wodzie destylowanej wyrażone w % wchłoniętej wody w stosunku do wagi suchej powłoki lakierowej. % wzrost wagi powłok po moczeniu w wodzie w ciągu:

% wzrost wagi powłok po moczeniu w wodzie w ciągu:

	1 doby	2 doby	3 doby
Próba 1	5,3	8,2	8,8
Próba 2	12,0	15,2	16,5
Próba 3	6,6	7,4	7,9
Próba 4	13,1	14,2	15,2
Próba 5	3,1	4,0	4,3
Próba 6	8,1	10,4	11,1
Próba 7	5,6	8,0	10,2
Próba 8	11,3	16,1	17,8

Wykres 2

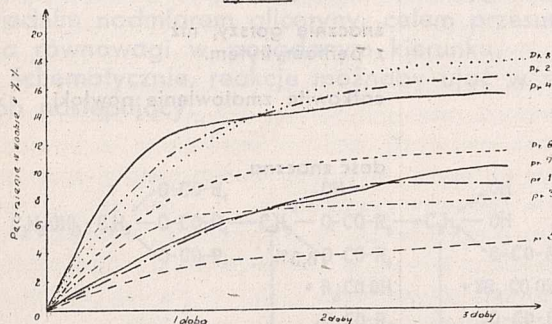


TABELA Nr 4

Pęcznienie w wodzie powłoki lakierowej żywicy alkiido-pentaerytrytowej w porównawczym badaniu z powłokami pokostowymi olejów.

Próba 1 — żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 50% związanego oleju lnianego oraz o stosunku estru pentaerytryto-ftalowego do pentaerytryto-abietynowego jak 7:3.

Próba 9 — pokost lniany zwykły.

Próba 10 — pokost z oleju lnianego spolieryzowanego termicznie w CO_2 .

Próba 11 — pokost z oleju rycynowego wysychającego.

% wzrost wagi powłok po moczeniu w wodzie w ciągu:

	3 doby	1 doby	2 doby
Próba 1	6,6	7,9	8,8
Próba 9	82,6	124,1	136,3
Próba 10	21,4	31,9	35,5
Próba 11	9,7	10,5	10,8

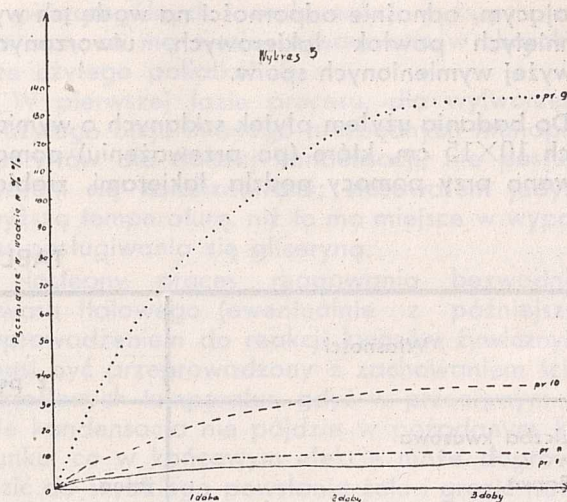


TABELA Nr 5.

	Połysek wyschniętej farby składającej się z: 60% czerwiieni żelazowej i 40% spoiwa	Odporność na alkalia 1% NaOH w ciągu pół godz. temp. 20°C.
Próba 1	duży	bez zmian, połysek w całości zachowany.
Próba 2	bardzo mały	mała zmiana w połyску
Próba 3	duży	bez zmian, połysek w całości zachowany.
Próba 4	bardzo mały	mała zmiana w połyску
Próba 5	duży	bez zmian, połysek w całości zachowany.
Próba 6	bardzo mały	bez zmian, połysek w całości zachowany.
Próba 7	duży	bardzo mała zmiana w zmniejszeniu połyску
Próba 8	bardzo mały	mała zmiana w połyску
Próba 9	mały	rozpuszczenie, zmydlenie powłoki miejscami do blachy, przy czym farba schodzi pod strumieniem wody
Próba 10	mały	Dość duże zmatowienie oraz rozmiękanie powłoki
Próba 11	mały	bardzo mała zmiana w zmniejszeniu połyску

Otrzymane wyniki badań żywic alkidowo-pentaerytrytowych, zamieszczone w tabelach 2, 3, 4 i 5 oraz wykresach 2 i 3, udowadniają, że w żywicach tych przemysł lakierniczy posiada pełnowartościowy surowiec lakierniczy, wykazujący zarówno takie zalety jak: duża rozlewność, szybkie podsychanie i przesychanie, brak odle-

pów, wysoki połysk, jak również odporność na czynniki destrukcyjne, a więc przede wszystkim wodę i alkalia oraz mechaniczne uszkodzenia. Tym wszystkim wymaganiom czyni zadość nowa żywica alkidowo-pentaerytrytowa, swymi zaletami przewyższając znacznie zapisaną chlubnie w historię lakiernictwa żywicę alkidowo-glicerynową. Większa odporność wobec wody, przewyższająca dotychczas stosowane żywice alkidowe (Alkydal U 50 S), gwarantuje dłuższą trwałość wymalowań, zawierających żywicę alkidowo - pentaerytrytową, ze względu na mniejszą wrażliwość na wilgoć, tlen i promienie słoneczne. Dalsze możliwości przedłużenia trwałości powłok malarskich, opartych na żywicy alkidowo-pentaerytrytowej; leżą w możliwościach kondensowania olejów nieschnących lub ich kwasów, łącznie z olejami schnącymi, wiążąc je w połączonych stosunkach z bezwodnikiem kwasu ftalowego i pentaerytrytem, celem uzyskania żywic wysychających na powietrzu. Charakter otrzymanej żywicy, tj. jej zdolność wysychania i trwałość, są ściśle zależne od rodzaju i stosunku olejów, wprowadzonych do molekuly żywicy.

Zjawiska utleniania, zachodzące w powłokach malarskich, zawierających oleje schnące, przede wszystkim w miejscach podwójnych wiązań, prowadzą do zbyt szybkiego niszczenia wymalowań. Dzięki wyjątkowo dużej zdolności wysychania żywicy alkidowo-pentaerytrytowej, po wprowadzeniu do niej nasyconych kwasów tłuszczowych obok oleju lnianego w stosunku 1:1 (a w innym wypadku nawet w stosunku 2:1), otrzymywałem schnięcie zupełnie wystarczające, bo wynoszące (po zastosowaniu sykatyw Mn — Pb) okres 10 godzin w temperaturze pokojowej. Powłoka utworzona z wyżej omówionej żywicy wykazuje większą trwałość jako posiadająca mniejszy procent miejsc, które są łatwo atakowane przez tlen, w połączeniu z dużą odpornością na wodę. Wytworzone żywice możemy zaliczyć do grona najcenniejszych składników powłok dla wymalowań rdzochronnych. Lakiery na tych żywicach wykazują również mniejszą skłonność do żółknięcia.

Doniosłe znaczenie dla trwałości malarskich powłok ochronnych posiada umiejętnie dozowa-

nie sykatyw, które już wkrótce po wyschnięciu wymalowania rozpoczynają swą niszczytelką działalność. Żywice alkidowo - pentaerytrytowe cechuje bardzo znaczna zdolność wysychania. Pozwala to na wybitne zmniejszenie ilości sykatyw, a w niektórych typach otrzymałem należyte wysychanie i bez stosowania sykatyw. Żywica alkidowo-pentaerytrytowa o zawartości 33% związanego oleju lnianego, poddana kondensacji, a w końcowej fazie procesu daleko posuniętej polimeryzacji, posiada zdolność normalnego wysychania w temperaturze pokojowej, bez sykatyw.

Przy dużym stopniu polimeryzacji tej żywicy, co można prowadzić prawie aż do granicy żelu, wymalowania dokonane tą żywicą wysychają bez sykatyw. Wystarcza w danym wypadku mały bodziec tlenu powietrza, by wystąpiły zjawiska natury koloidalnej, powodując bardzo szybkie wysychanie. Na terenie fabryki „Porsa” przeprowadziłem w skali fabrycznej kondensację żywicy alkidowo - pentaerytrytowej, która posiada zdolność wysychania bez sykatyw.

Bardzo ważną sprawą przy układaniu recepty jest właściwe ustalenie najkorzystniejszego stosunku spoiwa do suchej farby, co posiada duże znaczenie, jeżeli chodzi o odporność na wodę. Często spotykane zjawisko bezkrytycznego ustalania tego stosunku według nieokreślonych kryteriów, najczęściej kierując się chęcią zyskania jak najwyższego połysku — daje w efekcie wymalowania o mniejszym stopniu odporności w pierwszym rzędzie na wodę, a w związku z tym i szybsze zniszczenie powłoki.

Jeżeli za podstawowe części składowe powłoki przyjmujemy pokost i farbę suchą, stwierdzimy, że pierwszy ze składników, jako ciało organiczne i ulegające znacznym wpływom wody, będzie ulegać większym zmianom i zniszczeniu, niż względnie odporna farba sucha. Stąd też farba olejna i szereg innych, podobnych w zachowaniu się spoiw, stanie się tym odporniejsza na wodę, im mniej będzie zawierać pokostu.

W tabeli 6 i na wykresie 4 wykazują zależność odporności na wodę od zawartości farb suchych.

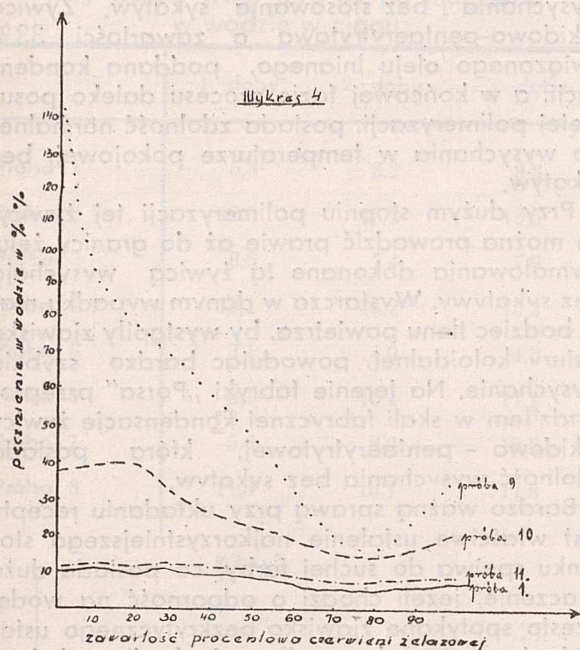
Do badania użyłem omawiane już wyżej spoiwa, wykazane jako próby Nr 1, 9, 10, 11.

TABELA Nr 6.

Pęcznienia pigmentów powłok malarskich w wodzie destylowanej wyrażone w %% wchłonięte; wody w stosunku do wagi suchej powłoki.

	Procent zawartości czerwieni żelazowej								
	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %
Próba 1	10,3	9,6	11,2	10,0	9,5	9,0	8,0	8,2	9,3
Próba 9	82,6	71,3	63,9	54,6	43,4	29,8	18,3	16,9	26,6
Próba 10	36,2	36,7	30,1	24,8	22,3	18,5	16,8	16,0	17,9
Próba 11	11,2	11,3	11,3	11,0	11,2	9,8	8,3	8,4	9,6

Użyte do wymalowań spoiwa z czerwieni żelazowej, były malowane i suszone w warunkach jednakowych, jak to miało miejsce przy badaniach nad lakierami bezbarwnymi. Moczenie w wodzie destylowanej trwało 3 dni w temperaturze pokojowej.



Reasumując wyżej opisane wyniki badań nad powłokami malarskimi, jakie można otrzymać na podstawie żywic alkidowo - pentaerytrytowych, czy to wziętych indywidualnie, czy też łącznie z barwidłem (farbą suchą), należy stwierdzić, że wspomniane żywice stanowią cenną odmianę spoiw lakierowych.

Cechy otrzymywanych z nich błon ochronnych przewyższają bowiem nawet własności wymalowań na powszechnie wyróżnianych żywicach alkidowo-glicerynowych, zwłaszcza gdy chodzi o odporność na wodę, znoszą się dobrze z innymi spoiwami, a w zależności od wymagań mogą być dostosowane do wysychania zarówno w temperaturze zwykłej, jak i do prac piecowych.

Summary: The author describes the results of the research in point sheets made from alkyd-pentaerythrite resins and confirms the waterproof qualities and quick drying power of this varnish.

Résumé: L'auteur décrit les recherches sur les films de peinture recus sur la base des résines alkyd-pentaerythrite et constate que les résines mentionnées sont une précieuse matière pour les vernis possédant une grande résistance à l'eau et une grande siccativité.

Lakiernicze żywice syntetyczne

inż. L. Nowak

Mniej więcej do 1920 r. oleje schnące i żywice naturalne były najważniejszymi surowcami lakierniczymi. Nie ulega wątpliwości, że lakiery i oleje, oparte na żywicach naturalnych są wartościowszymi produktami przemysłu lakierniczego, ale ich otrzymywanie nieraz bywa kłopotliwe i długotrwałe.

Zarówno surowe oleje schnące, jak i żywice naturalne już od dawna znajdowały szerokie zastosowanie malarskie, lecz jednocześnie z biegiem czasu zapoznano się z ich wadami. Celem usunięcia tych wad, zostały opracowane rozmaite metody, zmierzające do uszlachetnienia tych surowców w sensie lakierniczym.

Mimo, iż z uszlachetnionych surowców otrzymywano lakiery o wysokich zaletach malarskich, lakiery te nie mogły nadążyć za wymaganiami technicznymi, jakie im stawiano, tylko z tego względu, że były oparte na surowcach, których zasadnicze właściwości chemiczne i fizyczne kładły tamę dalszemu ich uszlachetnianiu.

Dopiero ukazanie się żywic syntetycznych umożliwiło dalszy postęp w tej dziedzinie. Wraz z rozwojem metod otrzymywania mas plastycznych, rozwijały się metody otrzymywania t.zw. żywic syntetycznych, specjalnie przystosowanych do celów lakierniczych. Żywice syntetyczne mają tę przewagę nad żywicami naturalnymi, że ich syn-

teza może być prowadzona w określonych warunkach i w określonym kierunku, skutkiem czego otrzymujemy produkty o równomiernej strukturze i znacznej czystości w sensie chemicznym.

Żywiotowy rozwój dziedziny lakierniczych żywic syntetycznych, który rozpoczął się zaraz po pierwszej wojnie światowej, jest tak olbrzymi, że samo śledzenie literatury patentowej wymaga znacznego nakładu czasu i nie dla wszystkich fachowców lakierników jest dostępne. Wydaje się, że pobeżny, lecz systematyczny przegląd najważniejszych żywic syntetycznych, używanych do celów lakierniczych w wielu przypadkach może oddać pewne usługi.

Wszystkie żywice syntetyczne możemy podzielić na dwie wielkie grupy:

- A) żywice, będące produktami polikondensacji i
 - B) żywice polimeryzowane
- A. Do żywic, będących produktami polikondensacji, zaliczamy:

1. Żywice fenolowe:

1. Utwardzalne: rezole:

- a) rozpuszczalne w spirytusie i utwardzalne na ciepło lub na zimno wobec katalizatorów,

- b) rozpuszczalne w benzenie i utwardzalne,
- c) rozpuszczalne w benzenie, uplastycznione i utwardzalne.
- 2. Nieutwardzalne żywice fenolowe, typu „Nowolak”
- 3. Żywice alkilofenolowe.
- 4. Żywice terpenofenolowe.
- 5. Modyfikowane żywice fenolowe.
- II. Żywice karbonylowe: produkty kondensacji aldehydów i ketonów.
- III. Żywice mocznikowe.
- IV. Żywice alkidalne (żywice estryfikowane).
- 1. Czyste żywice gliptalne.
- 2. Żywice alkidalne, modyfikowane nieschnącymi kwasami tłuszczowymi.
- 3. Żywice alkidalne, modyfikowane schnącymi kwasami tłuszczowymi.
- 4. Żywice alkidalne, modyfikowane żywicami, kwasami żywicznymi i kwasami tłuszczowymi.
- V. Mieszane estry żywic fenolowych.
- VI. Żywice maleinowe (estry kombinowane)

B. Żywice polimeryzowane

- I. Żywice kumaronowe
- II. Żywice polistyrenowe
- III. Żywice poliwinylowe (produkty polimerizacji octanu winylu, chlorku winylu, alkoholu i eteru winylowego)
- IV. Żywice, będące produktami polimerizacji estrów kwasu akrylowego lub estrów kwasu metakrylowego.
- V. Pochodne butadienu, polimery oleinów i pochodne węglowodorów kauczukowych.

A. Żywice polikondensowane.

Żywice fenolowe rozpuszczalne w spirytusie i utwardzalne.

Pierwszymi żywicami syntetycznymi były żywice fenolowe, otrzymywane przez kondensację fenolu względnie krezolu z aldehydem mrówkowym w środowisku alkalicznym. Kondensacja fenolu z aldehydem mrówkowym może być przeprowadzona w 3-ch stadiach, przy czym stadium A, czyli t.zw. rezol — stanowi produkt płynny, stadium B, czyli t.zw. rezitol — stanowi produkt o kondensacji pasty i wreszcie stadium C, czyli t.zw. rezit — stanowi produkt twardy i nie dający się już uplastycznić. Roztwory rezolu w miarę utraty rozpuszczalnika i ogrzewania przechodzą w stadium B, a następnie w stadium C, dając produkty twarde i nie mięknące w podwyższonej temperaturze. Spirytusowe roztwory rezoli znalazły zastosowanie jako lakiery izolacyjne, względnie jako spoiwa do mas izolacyjnych, twardych papierów i tektur. Lakiery spirytusowe pod wpływem ciepła dawały twarde powłoki, odznaczające się znaczną odpornością na wpływy chemiczne i pod względem wyglądu przypominały powłoki z szelaku naturalnego. Żywice miały te wady, że wykazywały nieprzyjemny zapach surowców wyjściowych (fenolu wzgl. krezolu), dawały przeważnie ciemne powłoki, które były dość kruche i niezbyt mocno przylegające do podłoża. Poza tym, podczas wygrzewania lakieru otrzymywano powłoki porowate, zawierające pęcherze względnie wgłębienia. Próby usunięcia tych wad przy pomocy odpowiednich pigmentów i napelnaczy, względnie nakładanie lakieru fenolowego na grunt olejowy dawały dobre rezultaty. Jak dotychczas nie usunięto jednak najważniejszej trudności, jaką stanowi brak odpowiedniego zmiękczacza, któryby w utwardzanej powłoce zachował swą rozpuszczalność względnie łączył się chemicznie z żywicą na produkt elastyczny. Mimo tych braków, żywice te dotychczas znajdują zastosowanie do pokrywania nimi powierzchni metalowych, gdzie wymagana jest znaczna twardość powłoki i odporność na wpływy chemiczne. Dodatek do lakieru niewielkich ilości wyższych alkoholi, jak butanol lub cykloheksanol korzystnie wpływa na przebieg procesu utwardzania powłoki i jednocześnie nadaje lakierowi większą rozlewność.

Lakiery rezolowe możemy utwardzać nie tylko przez wygrzewanie, lecz i przy pomocy katalizatorów — na zimno. Jako katalizatory możemy stosować substancje o charakterze kwaśnym lub zasadowym, lub też substancje, których produkty rozkładu posiadają pewien zdecydowany charakter, a więc zasadowe węglany i fosforany, względnie kwaśne chlorki itp. Do lakierów rezolowych nie nadają się techniczne żywice fenolowe, ze względu na swe ciemne zabarwienie i nieodpowiedni przebieg procesu utwardzania. W handlu występują specjalne rezole do celów lakierniczych, które dają powłoki możliwie jasne i odporne na działanie światła. Jako lakiery katalizowane dość szybko ulegają utwardzaniu, dając powłoki jednolite, twarde, odporne na działanie wody i czynników chemicznych, oraz nadające się do polerowania. Lakiery rezolowe zwłaszcza nadają się do pokrywania drzewa i znajdują szerokie zastosowanie przy wykańczaniu wnętrza wagonów tramwajowych i kolejowych. W handlu znajdują się rezole, rozpuszczalne w spirytusie i utwardzane w temp. 100 — 150°, znane pod nazwami: Bakelit A i R, Diphen W oraz rezole, rozpuszczalne w spirytusie i utwardzane na zimno — pod nazwą: Durophen 70 U, 71 V, 77 B, 127 B, 168 U i 263 V.

Rezole, utwardzane na zimno, posiadają tę ważną wadę, że dodanie katalizatora winno nastąpić w stosunkowo krótkim czasie przed użyciem lakieru, gdyż lakier katalizowany dość szybko zaczyna gęstnieć i w krótkie stać się niezdolny do użytku.

Żywice fenolowe, rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych i utwardzalne.

Żywice fenolowe tego typu powstają przez kondensację fenolu i aldehydu mrówkowego w środowisku alkalicznym wobec alkoholi; produkty początkowej kondensacji ulegają dalszej kondensacji w obecności wyższych alkoholi, podczas gdy reszty alkoholowe są wiązane przez kompleksy żywicy fenolowej. Otrzymane pro-

dukty tym różnią się od rezoli spirytusowych, że ich zdolność rozpuszczania się w spirytusie jest cofnięta, natomiast na pierwsze miejsce wybija się zdolność rozpuszczania w węglowodorach aromatycznych — szeregu benzenowego; roztwory benzenowe dają się dalej rozcieńczać spirytusem. Właściwość ta pozwala na stosowanie tego typu żywic analogicznie do zwykłych olejnych, gdyż istnieje możliwość takiego doboru rozpuszczalników, aby uzyskać pożądaną szybkość schnięcia powłoki lakieru fenolowego zarówno na powietrzu, jak i podczas wypalania. Otrzymane powłoki pozbawione są pęcherzyków i wgłębień, odznaczają się dużym połyskiem i twardością oraz posiadają znaczną elastyczność i przyczepność do podłoża. W zależności od podstawowego składnika fenolowego i sposobu kondensacji, otrzymujemy żywice o rozmaitych właściwościach użytkowych, różniących się czasem i temperaturą wypalania (w lakierach), elastycznością powłoki i lepkością roztworów. W technice lakierniczej żywice fenolowe tego typu cieszą się dobrą opinią i w handlu występują pod nazwami: Bakelit OOH 1116 oraz Durophen 219 W.

Żywice fenolowe, uplastycznione, utwardzalne i rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych.

Żywice tego typu otrzymujemy przez kondensację fenoli z aldehydami w alkalicznym środowisku, przy czym produkty początkowej kondensacji (związki meylowe) poddajemy dalszej kondensacji wobec wysokocząsteczkowych kwasów tłuszczowych nasyconych lub nienasyconych. Końcowy produkt kondensacji, dzięki obecności tańcuchowych reszt kwasów tłuszczowych, obok wykazywania zasadniczych właściwości żywic fenolowych posiada zdolność przyswajania w lakierze zwykłych dodatków zmiekczających, dając powłoki elastyczne i twarde, najbardziej zbliżone do powłok szelaku naturalnego. W zależności od rodzaju surowca wyjściowego, otrzymujemy żywice fenolowe tego typu o rozmaitych właściwościach lakierniczych. Ogólną cechą tych żywic jest tworzenie twardych powłok, posiadających wysoką odporność żywic fenolowych na rozmaite czynniki chemiczne obok zachowania znacznej elastyczności i przyczepności do podłoża. Wraz z otrzymaniem tego typu żywic fenolowych, uczyniono pierwszy krok w kierunku otrzymania surowca lakierniczego, o niemal uniwersalnym zastosowaniu. Obecnie występujące na rynku żywice tego typu istnieją w odmianach: a) żywice o bardzo dobrej ogólnej odporności na czynniki zewnętrzne, zachowujące znaczną elastyczność i przyczepność do podłoża; b) żywice specjalne, odznaczające się odpornością na działanie pospolitych rozpuszczalników, benzyny i alkali; c) żywice o wysokiej odporności ogólnej na czynniki zewnętrzne i odznaczające się zachowaniem długotrwałej elastyczności wobec czynników chemicznych i termicznych.

Żywice tego typu znajdują zastosowanie przy sporządzaniu lakierów, służących do pokrywania nimi powierzchni metalowych, jak żelazo, glin i jego stopy. Lakier te znajdują przede wszystkim zastosowanie przy lakierowaniu sprzętu wojskowego, sprzętów kuchennych, zbiorników na środki pędne, samochodów, instrumentów optycznych, reflektorów, przewodów elektrycznych, rur itp. Możliwości użycia tych lakierów wzrastają przez zdolność ich mieszania z innymi lakierami, jak np. z lakierami olejnymi, alkidalowymi i n-celulozowymi.

Najważniejsze odmiany tego typu żywic występują na rynku pod markami: Bakelit 1003 oraz Durophen 195 V i 218 V.

Nieutwardzalne żywice fenolowe, typu „Nowolak”

Żywice te są otrzymane przez kondensację fenolu i aldehydu mrówkowego w środowisku kwaśnym; nie posiadają one zdolności utwardzania się przez wygrzewanie i głównie znajdują zastosowanie, jako namiastka szelaku naturalnego do sporządzania lakierów spirytusowych, lub też jako dodatek do zwykłych wyrobów bakelitowych, celem nadania tym wyrobom połysku i uniknięcia przylegania bakelitu do formy podczas wygrzewania. Roztwory żywicy fenolowej tego typu dają się przerabiać razem z lakierami acetylo-celulozowymi, lakierami spirytusowymi, opartymi na żywicach naturalnych lub na żywicach syntetycznych. Z punktu widzenia lakierniczego żywice te posiadają o wiele mniejsze znaczenie, niż żywice fenolowe, poprzednio opisane.

Na rynku żywice te występują pod markami: Bakelit R i 01 70125, Durophen 2634, Alnowol 35K, 41Q, K6S, 159K, 208K i 320R, Laccain, Diphen, Resinol i Celloresen.

Żywice alkilofenolowe. W ostatnich latach na rynku pojawiły się tzw. „100%-we” żywice fenolowe, które są produktami alkalicznej kondensacji alkilowanych fenoli (butylo-, amylo-, heksylo-, benzylofenolu) z aldehydem mrówkowym. Pod względem swej zdolności do utwardzania stoją one pomiędzy rezolem i nowolakami, mianowicie podczas ogrzewania ulegają zagęszczeniu i stają się mniej topliwe, jednak nie ulegają przemianie na nietopliwe rezole. Najważniejszą właściwością tego typu żywic fenolowych jest ich rozpuszczalność w olejach schnących i w węglowodorach. Po rozpuszczeniu w oleju drzewnym dają wysokowartościowe lakiery, odporne na działanie wody, alkali i kwasów. Żywice te jednak nie nadają się do przerobu z olejem lnianym ze względu na to, że obecność fenolu względnie jego związków działa przeciwutleniająco na olej i przeciwdziała jego całkowitemu przeschnięciu. Odwrotnie, — jego właściwości przeciwutleniające wywołują dodatni wpływ na przebieg parowania lakierów na oleju drzewnym, gdyż obecność żywic fenolowych działa hamująco na procesy koagulacji składników tego oleju, wskutek czego otrzymujemy lakiery zupełnie wolne

od występowania tzw. „kwiatów”, jakie zwykle wywołuje olej drzewny.

Na rynku żywice te występują pod markami: Super-Bekacit 1001, 1004 i 3000, Alresen 142 R i 260 R, Albertol 326 R, Diphen 2083 i Alkyphen.

Żywice terpenofenolowe. Żywice te powstają przez kondensację węglowodorów terpenowych, jak olej terpentynowy, limonen, karwen itp. z fenolem, wobec kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora. Prócz tego, kondensację tę możemy prowadzić wobec formaliny i otrzymywać produkty, zdolne do dalszej kondensacji z amylo- lub butylofenolem. Pod względem wyglądu zewnętrznego i twardości żywice te wykazują podobieństwo do kalafonii, będąc jednocześnie pozbawione wszelkiej kwasowości.

Żywice te są rozpuszczalne w spirytusie, eterach, ketonach, węglowodorach aromatycznych oraz olejach i służą przeważnie do otrzymywania wartościowych lakierów na oleju drzewnym. Przerabianie tych żywic z olejem lnianym jest utrudnione z tych samych względów, jakie podano przy żywicach alkilofenolowych. Żywice terpenofenolowe nie posiadają dużego zastosowania lakierniczego i jedynie służą jako przykład przeprowadzania węglowodorów terpenowych w postać żywicy syntetycznej.

Największe zastosowanie znajduje produkt, znany pod nazwą „Super-Bekacit 2000”.

Modyfikowane żywice fenolowe. Jednym ze sposobów otrzymywania żywic fenolowych, rozpuszczalnych w olejach schnących, jest przerabianie tych żywic z żywicami naturalnymi o mniejszej wartości lakierniczej (np. kalafonia), a raczej z kwasami żywicznymi. Przerabianie to może polegać na zwykłym stapianiu żywic fenolowych z kwasami żywicznymi, lub też na prowadzeniu kondensacji fenolu z aldehydem mrówkowym wobec kwasów żywicznych. Jakkolwiek mechanizm reakcji chemicznych, jakie tu mają miejsce, nie jest dokładnie poznany, otrzymujemy nader wartościowe produkty końcowe, w których rezole fenolowe uległy połączeniu z kwasami żywicznymi. Chcąc dać temu wyraz, że podwójne wiązania w kwasie żywicznym odegrały zasadniczą rolę w przyłączeniu cząsteczek rezolu i że otrzymujemy jakby pewne indywidua chemiczne, produkty te nazwano kwasami albertolowymi. Rezole te możemy kondensować również z kwasami tłuszczowymi, jak kwas searynowy, palmitynowy, oleinowy itp. względnie z olejami roślinnymi.

Rezole fenolowe zdolne są do związania nie tylko jednej cząsteczki kwasu żywicznego, lecz dwu i więcej — wobec czego istnieje możliwość otrzymania wysokocząsteczkowych kwasów polikarbonowych, które w dalszym ciągu możemy estryfikować polialkoholami.

W ten sposób otrzymane produkty posiadają zdolność rozpuszczania się w zwykłych rozpuszczalnikach lakierniczych i olejach schnących, dając powłoki, dorównujące powłokom lakierów

kopalowych. Modyfikowane żywice fenolowe odznaczają się znaczną czystością i jasnością, dobrym schnięciem w lakierach olejnych, odpornością na wpływy zewnętrzne i zdolnością przerobu nie tylko w olejach, ale i w lakierach n-celulozowych oraz spirytusowych. Obok oleju lnianego i drzewnego, przy pomocy modyfikowanych żywic fenolowych możemy dzisiaj przerabiać oleje mniej schnące lub półschnące, które w połączeniu z modyfikowanymi żywicami fenolowymi dają wysokowartościowe powłoki malarskie.

Na rynku żywice te występują pod markami: Albertol 82G, 88N, 61L, 93S, 116Q, 117R; 118S; 137M, 209L, 259Q, 277L, 299L, 343L, 326R; Bekacit 1000, 110G, 120, 130 i Beckopol.

Żywice karbonylowe. Znana jest już od dawna skłonność aldehydów i ketonów do samokondensacji. Zwłaszcza niższe aldehydy, jak aldehyd octowy, odznaczają się wielką skłonnością do tworzenia dwu- i trójmerów. Od czasów rozwoju chemii acetyleny i otrzymania aldehydu octowego na skalę techniczną, powstała możliwość produkowania żywic syntetycznych przez kondensację aldehydu w środowisku alkalicznym. Kondensacja aldehydu octowego prowadzi do otrzymywania twardych żywic, które są mniej lub więcej zabarwione. Początkowo słaba odporność na działanie wody została usunięta przez odpowiednie zabiegi.

Inne właściwości, jak elastyczność i rozpuszczalność w boraksie lub sodzie, osiągnięto drogą stosowania odpowiednich zabiegów, lub przez dodanie wosków, oleju rycynowego i wolnych kwasów tegoż oleju. Pod względem przerobu żywice te wykazują duże podobieństwo do szelaku naturalnego, nie dorównując mu swą jakością. Żywice te znajdują zastosowanie przy wyrobie politur, kitów, lakierów izolacyjnych i lakierów do gruntowania. Na rynku żywice te występują pod nazwą sztucznych szelaków: ECW, EW 120, B i KR.

Produkty kondensacji ketonów, a zwłaszcza żywice cykloheksanonowe odznaczają się znaczną jasnością, odpornością na działanie światła, bezbarwnością podczas wygrzewania, obojętnością odczynu i rozpuszczalnością w zwykłych rozpuszczalnikach lakierniczych i olejach schnących, wskutek czego nadają się do przerobu z olejami oraz estrami celulozy. Ze względu na pewną lotność w wyższej temperaturze żywicy tych nie możemy gotować z olejami, lecz jedynie rozpuszczać w olejach przy miernym ogrzewaniu. Na rynku żywice te występują pod nazwą sztucznych żywic: AW2 i 26M.

Żywice mocznikowe. Żywice mocznikowe przez długi czas przeważnie znajdowały zastosowanie do wyrobu lanych i prasowanych przedmiotów, zaś roztwory wodne lub uwodnione odmiany żywic znajdowały zastosowanie w przemyśle tekstylnym i klejarским. Żywice te odznaczają się twardością, jasnością, odpornością na działanie

światła i bezbarwnością podczas wygrzewania, a więc posiadają szereg zalet, pożądanych z lakierniczego punktu widzenia. Mimo tych zalet, żywice mocznikowe przez długi czas nie znajdowały zastosowania w przemyśle lakierniczym głównie z tego powodu, że wykazywały zbyt znaczną kruchość, słabą odporność na działanie wody i alkali oraz ograniczoną rozpuszczalność, uniemożliwiającą przerób tej żywicy z innymi surowcami lakierniczymi.

Usiłowanie otrzymania żywicy mocznikowej w postaci nadającej się dla celów lakierniczych, zostało uwieńczone powodzeniem dopiero wtedy, gdy kondensację zaczęto prowadzić w środowisku bezwodnym. Lakiernicze żywice mocznikowe otrzymujemy przez dalszą kondensację niskocząsteczkowych produktów połączenia mocznika i aldehydu mrówkowego w środowisku alkoholowym (alkohole wielowartościowe). W ten sposób otrzymane żywice mocznikowe, w przeciwieństwie do produktów wyjściowych, odznaczają się rozpuszczalnością w węglowodorach aromatycznych i zdolnością przerobu z innymi surowcami lakierniczymi. Niskocząsteczkowe produkty początkowej kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym możemy również dalej kondensować z bezwodnikiem kwasu ftalowego, z żywicami fenolowymi, alkidalowymi itp.

Lakiernicze żywice mocznikowe jeszcze obecnie posiadają dość ograniczone zastosowanie (w porównaniu z innymi żywicami), co jest związane z pewnymi trudnościami, jakie nastroczą rozpuszczalność tej żywicy i łączenia jej roztworów z innymi surowcami lakierniczymi. Żywice te znajdują zastosowanie w tych przypadkach, gdy pożądane jest osiągnięcie powłoki o znacznej twardości, odporności na działanie światła i czynników mechanicznych. Również elastyczność powłok z żywicy mocznikowej pozostawia wiele do życzenia, gdyż właściwie nie posiadamy jeszcze odpowiedniego zmiękczacza dla tych żywic. Wrażliwość żywic mocznikowych na działanie wody została usunięta przez dodanie do produktów kondensacji pewnych amin. Żywice mocznikowe nie stanowią samodzielnego surowca lakierniczego i raczej są używane jako dodatki w połączeniu z innymi żywicami syntetycznymi.

Na rynku spotykamy marki: Plastopol H, W, CB, AT, AW, Resamin 204F, 316F, 155F i 227 F.

Żywice alkidalowe. Żywice te należą do jednych z ważniejszych surowców lakierniczych i w zasadzie są to mieszane estry kwasów dwukarbonowych, monokarbonowych (jak kwasy tłuszczowe i żywiczne) i alkoholi wielowartościowych, przy czym z tych ostatnich największe zastosowanie znalazła gliceryna. Produkty kondensacji bezwodnika kwasu ftalowego i gliceryny, czyli tzw. „gliptale” nie znalazły zastosowania w technice lakierniczej z tego względu, że są zbyt wrażliwe na działanie wody i alkali oraz nie dadzą łączyć się z olejami schnącymi. Rozwój lakierniczych żywic ftalowych przez długi

czas był hamowany zbyt wysoką ceną kwasu ftalowego oraz brakiem właściwej metody łączenia tych żywic z kwasami tłuszczowymi i żywicznymi.

Dalsze badania wykazały jednak, że produkty estryfikacji kwasów dwukarbonowych szeregu alifatycznego, jak kwas bursztynowy, adypinowy, jabłkowy, winowy, maleinowy, cytrynowy, sebacynowy itp. nawet bez kwasów tłuszczowych i żywicznych dają cały szereg żywic odznaczających się znaczną elastycznością, jasnością (a nawet bezbarwnością), odpornością na działanie światła i wyższej temperatury oraz dają się przerabiać z innymi surowcami lakierniczymi, jak n-celuloza, żywice naturalne i syntetyczne. Ich główną zaletą jest znaczna przyczepność (w lakierach) do podłoża i zdolność zachowania elastyczności w niższej temperaturze, co w połączeniu ze znaczną odpornością na działanie czynników utleniających oraz małą lotnością czyni je doskonałymi żywicami uplastyczniającymi powłoki, otrzymywane przy pomocy innych surowców lakierniczych. Są to tak zwane „gliptale lakiernicze”, które swego czasu znajdowały dość znaczne zastosowanie przy wyrobie lakierów n-celulozowych, gdzie odgrywały rolę czynnika zmiękczającego (obok innych — właściwych zmękczaczy).

Dzisiejsze żywice alkidalowe są produktami estryfikacji, kwasu ftalowego i innych kwasów dwukarbonowych z polialkoholami w obecności kwasów tłuszczowych, otrzymywanych ze schnących i nieschnących olejów roślinnych, oraz kwasów żywicznych.

Nieschnące żywice alkidalowe stanowią produkty połączenia właściwych żywic ftalowych z kwasami tłuszczowymi, otrzymanymi z oleju rycynowego, bawełnianego i kokosowego, względnie z kwasem oleinowym, stearynowym i palmitynowym. W ten sposób powstają miękkie żywice, przypominające konsystencją balsamy żywiczne i pod nazwą „żywic zmękczających” znajdują zastosowanie przy wyrobie lakierów celulozowych. W połączeniu z żywicami mocznikowymi dają powłoki elastyczne, twarde i odporne na działanie wyższej temperatury.

Żywice alkidalowe, modyfikowane schnącymi kwasami tłuszczowymi, zawierają w swym składzie przeważnie kwasy tłuszczowe z oleju lnianego i, praktycznie biorąc, można je traktować jako całkowicie mieszane estry ftalowo-glicerynowe. W tego typu żywicach alkidalowych występują również kwasy tłuszczowe z oleju drzewnego, słonecznikowego, palmowego, Oilicica, perilowego, talowego, z tranów, olejów rybnych itp. Prócz kwasu ftalowego mogą występować inne kwasy dwukarbonowe, jak kwas maleinowy, adypinowy, tereftalowy itp., zaś prócz gliceryny — glikole, pentaerytryt i alkohole jednowartościowe. Główna wartość tych żywic polega na obecności w cząsteczce reszt schnących kwasów tłuszczowych, przy czym zawartość tego składni-

ka w niektórych żywicach dochodzi do 80% ogólnego składu, co upadabnia je niemal do zagęszczonych olejów schnących. Wraz ze wzrostem składnika tłuszczowego wzrasta skłonność żywicy do żółknięcia pod wpływem światła i temperatury, co jednak zależne jest również od natury składnika tłuszczowego. Twardość schnących żywic alkiдалowych oraz lepkość roztworów jest zależna nie tylko od zawartości procentowej składnika tłuszczowego, ale i od stopnia kondensacji żywicy. W technice lakierniczej rozróżnia się tzw. „tłuste” żywice alkiдалowe, o zawartości 70—80% składnika tłuszczowego, „średnio tłuste” — 40—70% składnika tłuszczowego i „chude” — 30—40% składnika tłuszczowego. Żywice alkiдалowe, modyfikowane kwasami z tranów lub oleju talowego, odznaczają się długotrwałą elastycznością powłoki.

Żywice alkiдалowe, modyfikowane kwasami żywicznymi, są analogami alkiдалowych żywic tłuszczowych, gdzie miejsce kwasu tłuszczowego zajmuje kwas żywiczny (przeważnie abietynowy). Tego rodzaju produkty posiadają mniej lub więcej rozwiniętą rozpuszczalność w olejach schnących i pod względem jakości nie wiele przewyższają kalafonię estryfikowaną. Większą wartość przedstawiają odmiany, będące kombinacjami olejowo-żywicznymi, lecz odmiany te właściwie już niewiele mają wspólnego z żywicami syntetycznymi.

Na rynku żywice alkiдалowe występują pod markami: Alkydal L, L ekstra, ST, T, T ekstra, TT; TT spec., TK, NT, R, RD18, RD25; Rozkydal; L 200 i L 300, Beckosol 1, 3; 4, 5, 6, 7, 13, 14, 15, 31, T30, Beckolin D, Alftalat 198Z, 22 A, 246 B, 248 D, 251G spec., 252 H, 268B, Dorophthal 179E; Alkydharz 2521 i 2527, Aceplast, Poliplast N, Resenoplast, Tallalkyd O, Duxalkyd 1, 2, 3, 4; 1768, 2959III, V, HV, 1951 II oraz Superduxalkyd 1, 2 i 3.

Mieszane estry fenolowe. Duże znaczenie posiadają mieszane produkty kondensacji, otrzymane z monoestrów glicerynowo-ftalowych, estryfikowanych kwasami żywicznymi i fenolami. Do tej samej klasy żywicy należą produkty kondensacji mieszaniny kwasu ftalowego, bursztynowego i maleinowego z fenolami, kwasami tłuszczowymi i żywicznymi. Żywice te posiadają pod względem lakierniczym duże podobieństwo do żywicy alkiдалowych, odznaczają się dobrym schnięciem w lakierach olejnych, znaczną odpornością na wpływy atmosferyczne i stanowią jeden z cenniejszych surowców lakierniczych.

Na rynku występują pod markami: Alphenat 322 M i 345 Nr oraz Tallphenat 193T.

Żywice maleinowe. Szereg żywicy kondensowanych możemy zakończyć żywicami maleinowymi, które są produktami kwasu maleinowego lub fumarowego i kwasów α i β abietynowych, estryfikowanych polialkoholami. Przykładem może służyć produkt przyłączenia kwasu maleino-

wego do kwasu abietynowego, rezultatem czego jest wysokocząsteczkowy kwas trójkarbonowy o 24 atomach węgla; produkt ten, posiadając trzy czynne grupy kwasowe, bardzo łatwo łączy się z gliceryną, tworząc żywice dość trudno topliwe. Żywice łatwiej topliwe otrzymujemy przez łączenie żywicy trójkarbonowo-glicerynowej z jednokarbonowymi kwasami żywicznymi, przez co jednocześnie uzyskujemy żywice rozpuszczalne w benzynie i olejach schnących oraz odznaczające się niewrażliwością na działanie światła. Z wyjątkiem jednej żywicy „KM-spec.,” która jest rozpuszczalna w spirytusie, pozostałe żywice maleinowe są nierozpuszczalne w spirytusie, natomiast doskonale rozpuszczają się w zwykłych rozpuszczalnikach lakierniczych i olejach. Ze względu na swą twardość, jasność i odporność na działanie światła, żywice maleinowe służą do otrzymania szybko schnących, połyskliwych i odpornych na czynniki mechaniczne białych emalii olejnych oraz są cenione, jako jedne z najlepszych żywicy syntetycznych, nadających się do przerobu w lakierach celulozowych.

Na rynku występują pod markami: Alresat 177C, 201C, 313C, Beckacit K 105, 125, Makopal; KM-Harz. spec. (rozp. w spirytusie).

Żywice kumaronowe. Historycznie biorąc, żywice kumaronowe należą do pierwszych żywicy syntetycznych, otrzymywanych przez polimeryzację kumaronu i indenu pod wpływem kwaśnego czynnika. Żywice te jednak nie są produktem celowej polimeryzacji związków wyjściowych, lecz raczej produktem pobocznym, otrzymywanym podczas oczyszczania węglowodorów aromatycznych - benzenowych. Początkowo otrzymywano żywice ciemne i miękkie, które pod względem lakierniczym nie przedstawiały prawie żadnej wartości praktycznej; później poznano metody, pozwalające na otrzymywanie odmian zupełnie jasnych i twardych. Będąc produktem polimeryzacji węglowodorów (inden), względnie ich ftlenowych pochodnych (kumaron), żywice kumaronowe posiadają charakter zupełnie obojętny i nie podlegają zmydleniu, co pozwala wykorzystywać je do pewnych specjalnych celów lakierniczych, jak np. do otrzymywania lakierów izolacyjnych i zapraw do bronzów metalicznych. Wrażliwość na działanie światła, pod którego wpływem żywice kumaronowe żółkną, nie pozwala ich używać do przyrządzania białych farb i lakierów kryjących, co jednocześnie jest powodem, że żywice kumaronowe są traktowane, jako mniej wartościowe surowce lakiernicze. Największe zastosowanie znajdują w technice graficznej, gdzie służą do przyrządzania sztucznych pokostów do farb drukarskich.

Żywice poliwinylowe i poliakrylowe. W przeciwieństwie do żywicy kumaronowych, żywice tego typu, otrzymywane przez polimeryzację chloru winylu, octanu winylu, alkoholu i eteru winylowego, estrów kwasu akrylowego i metakrylowego, są zupełnie niewrażliwe na działanie

światła i czynników utleniających. Żywice poliwinylowe, nadające się do przerobu w lakiernictwie, muszą odznaczać się rozpuszczalnością w lotnych rozpuszczalnikach, względnie muszą ulegać zemulgowaniu w lotnych cieczach. Proces tworzenia się powłoki jest więc podobny do procesu tworzenia się powłoki z lakieru n-celulozowego, spirytusowego itp., polegającego na odparowaniu rozpuszczalnika, bez występowania zmian chemicznych w substancji powłoki. Jednak własności fizyczne powłoki z żywicy poliwinylowej są tym bardziej wartościowe, im wyższy jest stopień polimeryzacji żywicy, czemu towarzyszy większa twardość, zwartość, elastyczność, niewrażliwość na czynniki chemiczne i trwałość powłoki żywicznej. Wynika z tego, że im wyższy stopień polimeryzacji, tym trudniej żywica poliwinylowa daje się przerabiać w lakierach. Teoretycznie biorąc, odpowiednie właściwości powłoki można by otrzymać wtedy, gdybyśmy pewne podłoża pokrywali substancjami wyjściowymi w stanie monomerycznym i w tej postaci przeprowadzali polimeryzację tak daleko, jak tego wymagają określone przez nas właściwości. Ten sam rezultat moglibyśmy osiągnąć, posługując się zemulgowanymi produktami początkowej polimeryzacji surowców wyjściowych. Jednak procesy polimeryzacji (mimo wielostronnego opracowania) są tak skomplikowane, że do pewnego czasu musimy się posługiwać gotowymi żywicami poliwinylowymi. W praktyce lakierniczej największe trudności napotykamy przy opanowaniu stosunków rozpuszczalności żywic poliwinylowych, gdyż większość z nich na ogół źle rozpuszcza się w zwykłych rozpuszczalnikach lakierniczych, względnie są zupełnie nierozpuszczalne. W tych warunkach łączenie żywic poliwinylowych z innymi surowcami lakierniczymi jest bardzo ograniczone i raczej musimy posługiwać się takimi roztworami tych żywic, jakie wogóle są do osiągnięcia, bez większej możności regulowania szybkości schnięcia powłok, ich twardości, elastyczności itp. Niektóre z tych żywic dają się łączyć z n-celulozą lub kauczukiem chlorowanym i w tej postaci są używane do celów lakierniczych.

Produkty polimeryzacji chlorku winylu, mimo zawartości około 60% chloru, są całkowicie obojętne, nie ulegają zmydleniu i są zupełnie odporne na działanie alkali, kwasów itp. Rozpuszczają się w ketonach, estrach i w pewnych mieszanych rozpuszczalnikach, jak E13 i E14; w węglowodorach benzenowych pęcznieją, względnie rozpuszczają się częściowo. Jako zmiękczacze nadają się: trójkrezylofosforan, palatinole; Clophen A60. Na rynku występują marki: Vinoflex MP400, nadająca się częściowo do przerobu z olejami i żywicami alkiдалowymi; Vinoflex NS, nadająca się do przerobu z żywicami estryfikowanymi, żywicami maleinowymi i alkiдалowymi.

Produkty polimeryzacji octanu winylu rozpuszczają się prawie we wszystkich zwykłych rozpusz-

czalnikach lakierniczych, za wyjątkiem benzyny i wyższych alkoholi. Z n-celulozą i kauczukiem chlorowanym dadzą się przerabiać tylko typy niskowiskozowe. Jako zmiękczacze można stosować przy tych żywicach zwykłe zmiękczacze do n-celulozy, za wyjątkiem olejów roślinnych, nie wyłączając oleju rycynowego. Na rynku występują pod markami: Mowilith HX 115, H, N; NN oraz Vinnapas B i U.

Produkty polimeryzacji estrów kwasu akrylowego pod względem swych właściwości są podobne do polimerów octanu winylu, przewyższając te ostatnie pod względem odporności na działanie wody. Rozpuszczają się w ketonach, estrach, rozpuszczalniku E13 i E14, częściowo rozpuszczają się w benzonie, lecz ksylen znoszą tylko w postaci rozcieńczalnika. Dają przerabiać się z n-celulozą, kauczukiem chlorowanym i większością żywic syntetycznych. Na rynku występują pod markami: Acronal D, B, A, P, N; M i L oraz Plexigum KD.

Produkty polimeryzacji styrenu, występujące pod marką: Ronilla L, znajdują dość ograniczone zastosowanie w lakiernictwie. Na przeszkodzie stoi ich mała podatność do przerobu z innymi surowcami lakierniczymi, zwłaszcza z olejami schnącymi. Do pewnego stopnia wady te usunięto w Styresin'ie H, który rozpuszcza się w większości rozpuszczalników (za wyjątkiem alkoholu), daje się przerabiać z eterami celulozy, alkiдалami, żywicami maleinowymi, kauczukiem chlorowanym i olejem drzewnym. Łączenie z poliwinylowymi żywicami, estrami celulozy i pewnymi typami alkiдали nie zawsze się udaje.

Otrzymane lakiery odznaczają się jasnością powłoki, znaczną odpornością na działanie światła, wody i chemikali.

Pochodne kauczuku, podobnie jak i sam kauczuk, znajdują małe zastosowanie w lakiernictwie. Natomiast kauczuk chlorowany znajduje wielostronne zastosowanie, gdyż odznacza się odpornością na kwasy, alkalia i inne czynniki chemiczne. Mimo tych zalet nie bywa stosowany samodzielnie, gdyż podczas schnięcia daje powłoki porowate i źle trzymające się podłoża. Jako dodatek do innych surowców lakierniczych, jak np. do pokostów, lakierów olejnych, żywic syntetycznych itp. oddaje dość duże usługi; nie nadaje się do przerobu z n-celulozą i żywicami fenolowymi.

Na rynku kauczuk chlorowany występuje pod markami: Dartex, Tegofan, Tornesit, i Pergut.

Summary: The author mentions and characterises the synthetic resins used in the paint and varnishes industry.

Résumé: L'auteur énumère et caractérise les résines synthétiques appliquées dans l'industrie des peintures et vernis.

Lakiery olejne

Dr Inż. Zygmunt Klonowski

Podczas pierwszej wojny światowej w Ameryce rozwinęła się znacznie wytwórczość różnych odmian bawełny nitrowanej. Pragnąc wykorzystać posiadane instalacje i w okresie pokojowym, podjęto wysiłki w kierunku rozszerzenia zakresu stosowania lakierów nitrocelulozowych, tym bardziej, że w tymże czasie rozwijał się na olbrzymią skalę przemysł samochodowy. Lakiernie Forda i jego konkurencji wymagały materiałów malarskich o możliwie najszybszym schnięciu, mających, twardą, gładką powierzchnię o należytej przyczepności do podłoża i elastyczności. W latach dwudziestych obecnego stulecia wymaganiom tym najlepiej mogły sprostać lakiery nitrocelulozowe o niskiej wiskozie, stanowiące wówczas pewnego rodzaju rewelację.

Uznanie, jakie te nowe materiały malarskie zdobyły sobie w przemyśle samochodowym, poczęto a priori uogólniać, przypuszczając (bez uprzedniego sprawdzenia), że lakiery nitrocelulozowe z taką łatwością i dodatnim wynikiem znajdą zastosowanie i w innych dziedzinach przemysłu. Jednocześnie zapowiadano zmierzch lakierów olejnych. To ostatnie przypuszczenie sprawdziło się o tyle, że częściowemu wyparciu z obiegu, aczkolwiek nie na korzyść lakierów nitrocelulozowych, uległy tylko materiały malarskie na zwykłym pokoście lnianym, tj. najdawniejsza odmiana lakierów olejnych.

System pracy na taśmie niebawem został przeszczepiony z zakładów produkujących samochody do niektórych innych fabryk mechanicznych. W związku z tym stanem rzeczy dla zakładów tak zmodernizowanych sprawa przyspieszenia schnięcia lakierów, używanych przez nie dotychczas, stała się nader aktualną. Wydatnie pomógł tu rozwój produkcji żywic syntetycznych które poczęto wprowadzać w skład lakierów w coraz to znaczniejszym stosunku procentowym. Niebawem jednak przekonano się, że należy zachować w tym pewien umiar. Jednocześnie podjęto próby, zmierzające do zmodyfikowania naturalnych własności oleju lnianego, w kierunku uzyskania z niego produktu, bardziej odpowiadającego podstawowym wymaganiom, stawianym względem składników nowoczesnym lakierom. Wysiłki teoretyków i praktyków, którzy się zajęli realizacją tego zagadnienia, doprowadziły niebawem do opracowania nowych odmian pokostu lnianego, pozbawionych danych braków. Nie pozostali na uboczu również i ci badacze, którzy prace swoje koncentrowali na odcinku syntezy żywic. Niektórym odmianom tych nowych wyrobów nadali oni cenne własności lakiernicze przez wprowadzenie do żywic sztucznych tych samych kwasów tłuszczowych, które wchodziły w skład oleju lnianego lub drzewnego. Ostatnio wymienionym pracom zawdzięczamy

zaopatrzenie przemysłu lakierniczego w bodaj najbardziej obecnie cenione i pożądane materiały, jakimi są żywice ftalowe, modyfikowane olejami roślinnymi. Ilość odmian tych produktów stale rośnie. W zależności od rodzaju użytego oleju żywice te mogą służyć jako spoiwo samo, bądź też jako część składowa lakierów, opartych zasadniczo na innych spoiwach, nie wyłączając lakierów celulozowych.

Dążąc do polepszenia własności zwykłego pokostu lnianego, opracowano szereg metod przerobu surowych olejów roślinnych, zmierzających do spotęgowania dodatnich cech malarskich tych surowców i możliwego przytłumienia ich stron ujemnych. Własności nowoczesnych pokostów na preparowanym oleju lnianym umożliwiają otrzymanie farb i emalii, nadających się nie tylko pod pędzel, lecz i do pistoletu natryskowego, używanego dawniej jedynie w warsztatach, przerabiających lakiery nitrocelulozowe. Szybkość zasychania nowoczesnych spoiw na preparowanym oleju lnianym jest tak znaczna, że po nałożeniu jednej warstwy, nałożenie następnej może nastąpić już po upływie godziny (zamiast dopiero nazajutrz, jak to miało miejsce w wypadku stosowania materiałów malarskich na pokoście lnianym dawnego typu). Nowoczesne spoiwa olejne odznaczają się znaczną rozlewnością, zapewniającą gładkość powierzchni i jej połysk. Otrzymywane z nich błony wyróżniają się twardością, elastycznością i znacznie mniejszą możliwością na wodę, alkalia, promienie pozafioletkowe i zmiany temperatury.

Fakty te pozwalają stwierdzić, że postęp, jaki osiągnięto przy pomocy preparowanych pokostów przy przyrządzaniu lakierów olejnych, zbliżył ich własności techniczno-malarskie do takichże własności lakierów nitrocelulozowych lub lakierów na żywicach syntetycznych. Z innej strony, praktyka, którą zdobyto przy stosowaniu dwóch ostatnio wymienionych odmian lakierów, ujawniła pewne ich wady, co umożliwiło przeprowadzenie należytej i wszechstronnej oceny porównawczej tych trzech zasadniczych odmian lakierów, przy której to sposobności wyróżniła się korzystnie trwałość i znaczna bardzo elastyczność spoiw na spreparowanym oleju lnianym.

Dlatego też nie wspomina się już dziś o zmierzchu spoiw olejnych. Przeciwnie, wyszły one z walki konkurencyjnej o tyle zwycięsko, że stanowisko w szeregu najważniejszych surowców lakierniczych jest zapewnione.

Dla Państwa Polskiego, które nawet po znacznym uprzemysłowieniu pozostanie nadal państwem rolniczym, lakiery olejne będą zawsze przedstawiać typ wymalowań, zasługujący na uwagę i rozpowszechnienie go, ze względu na całokształt naszej narodowej gospodarki. Ra-

cjonalnie prowadzona plantacja lnu nasienne- go stanowi rentowną imprezę agrarną. Poza ole- jem, olejarnie dostarczają krajowi makuchy, któ- re są bardzo cenną paszą dla zmałego wsku- tek wojny pogłowia bydła rogatego. Po powro- cie do warunków normalnych, makuch stanowić będzie poważniejszą pozycję zarówno w ekspor- cie jak i na użytek wewnętrzny.

Kładzenie specjalnego nacisku na rozwój produkcji lakierów, opartych na oleju lnianym, wynika stąd, że kraj nasz nie posiada przemysłu żywicz sztucznych dla celów lakierniczych (za wyjątkiem nikłej bardzo w rozmiarach fabryka- cji żywic fenolowych), że powołanie do życia takiej produkcji stanowi imprezę skomplikowaną, trudną i mocno kosztowną i że import asor- tymentu wartościowych żywic syntetycznych natra- fiać będzie jeszcze przez czas dłuższy na po- ważne trudności. Znacznie łatwiejsze, prostsze i szybsze w wykonaniu będzie rozszerzenie upra- wy lnu nasiennego na Ziemiach Odzyskanych, gdzie są ku temu specjalnie sprzyjające warun- ki. Aparatura, wymagana dla uszlachetniania surowego oleju lnianego, jest nader prosta i mo-

że być łatwo wykonana w kraju, nie powodując znaczniejszych kosztów.

Rozrost krajowej uprawy lnu nasiennego do rozmiaru 35—40 tys hektarów umożliwiłby prze- znaczenie większych partii oleju lnianego do uszlachetnienia, przez co uzyskalibyśmy nie tylko cenny surowiec dla naszego przemysłu lakierów lecz i artykuł eksportowy.

Przytoczone wyżej szczegóły przemawiają za koniecznością rozszerzenia tak zmałej po woj- nie powierzchni zasiewu lnu nasiennego w na- szym kraju. Pożądane jest, aby poprawa pod tym względem nastąpiła możliwie szybko, gdyż zapotrzebowanie na olej lniany do celów la- kierniczych gwałtownie wzrasta.

Summary: The author describes the development of linseed-oil varnish and suggest to greater cultivation of flax.

Résumé: L'auteur décrit le développement de l'industrie des vernis à base d'huile de lin préparée et exige l'accroissement de la plantation du lin.

Lakiery nitrocelulozowe

Mgr. Tym. Kowalewicz

Pierwowzorem lakierów n-celulozowych, były tzw. lakiery zaponowe, czyli roztwory nitrocelulo- zy w acetonie, octanie etylu, czy amylu z dod- atkiem oleju rycynowego, jako środka uplastycz- niającego. Lakiery zaponowe wysychały szybko, tworząc film giętki, połyskliwy, dostatecznie przy- czepny. Większemu ich zastosowaniu stała na przeszkodzie mała grubość suchej powłoki, co było związane z wysoką lepkością ówczesnych gatunków nitrocelulozy.

Lakiery nitrocelulozowe, zwane też nitrolakie- rami, zaczęto produkować w USA wkrótce po pierwszej wojnie światowej. Dwie okoliczności złożyły się na to: wprowadzenie w rozwijają- cym się przemyśle samochodowym systemu pra- cy na taśmie i rozbudowa fabryk nitrocelulozy w czasie wojny. Fabryki te z nastaniem pokoju zaczęły poszukiwać nowych i wielkich rynków zbytu.

Przemysł samochodowy wymagał lakierów przede wszystkim szybko schnących w zwykłej temperaturze, odpornych na wpływy atmosferyczne i mechaniczne, prostych w zastosowaniu, i posiadających dobry połysk. Laboratoria fa- bryk nitrocelulozowych dały podstawowy su- rowiec do tych lakierów—nitrocelulozę niskowisko- zową.

Wprowadzenie nitrolakierów do przemysłu sa- mochodowego było początkiem nowej ery, nie tylko w przemyśle lakierniczym, ale i w samej technice lakierowania. Miejsce pendzla zajęł pi-

stolet natryskowy. Natrysk dawał powłokę **nad- zwyczaj równej grubości**, a tempo pracy i wy- dajności wielokrotnie przewyższały pracę pen- dzlem. Przekonano się, że nitrolakiery ze wzglę- du na czas schnięcia, i co ważniejsze, na łatwość i szybkość napraw uszkodzonej powłoki lakiero- wej, są niezastąpione i jedyne **przez zachowanie swego wyglądu w miarę używania samochodu. Mianowicie lakiery olejne wskutek wycierania i czyszczenia fracją polysk, połysk nitrolakierów** natomiast zwiększa się przez wycieranie. Nitro- lakiery nie miękną w wyższej temperaturze, co było cenne przy eksporcie samochodów do kra- jów tropikalnych. Prócz tego posiadały one znaczną odporność na wodę, kwasy z wyjątkiem octowego, ługi, spirytus, benzynę, benzen i sma- ry.

Przemysł samochodowy w USA zapoczątko- wał więc olbrzymi później rozwój nitrolakierów. Prowadzone na szeroką skalę badania, w kie- runku przydatności nitrolakierów do ochrony róż- nych tworzyw, wykazały zarówno zalety jak i wady tych lakierów. Pozwoliło to na jeszcze większe wykorzystanie ich dodatnich właściwoś- ci i zapobiegano stosowaniu ich tam, gdzie poza szybkością lakierowania i ładnym wyglądem, nie dawały ochrony dla tworzywa, co jest pierw- szym i istotnym celem prawie każdego rodzaju lakieru.

Oczywista, że podobnie, jak swego czasu w USA, wzrost przemysłu samochodowego w An- glii, Francji, Niemczech i Rosji pociągał za sobą

rozbudowę, a często i przebudowę przemysłu lakierowego.

Produkcję nitrolakierów rozpoczęto we wszystkich bardziej cywilizowanych krajach. Intensywność badań, wyścig wynalazków, ulepszeń i pomysłów, zarówno w sposobie fabrykacji nitrolakierów, jak i w wynajdywaniu coraz lepszych, doskonalszych surowców, przyczynił się do ogólnego uprzemysłowienia wielu państw i rozwinęcia przemysłu nitrolakierów.

Dzięki nowym i nieznanym przed tym rozpuszczalnikom można było regulować czas ich wysychania od dostownie kilku minut do paru godzin. Możliwość uelastyczniania w szerokich granicach pozwoliła wyprodukować nitrolakiery do skór na teczki, kurtki, obuwie. Pewne właściwości nitrolakierów, odpowiednio wykorzystane, stały się podstawą lakierów dekoracyjnych, lub o szczególnym wyglądzie powierzchni.

Doskonałe wyniki otrzymano również, stosując nitrolakiery i w innych gałęziach przemysłu. Zastosowanie lakierów zaczęło się rozpowszechniać, a warunki techniczne, stawiane nitrolakierom, do tego stopnia były różne, że powstała specjalizacja produkcji, jak lakiery do samolotów, do skór, do samochodów.

Nitrolakiery stosują do lakierowania następujących przedmiotów:

- motocykle,
- tramwaje,
- wagony kolejowe,
- autobusy,
- meble różnego rodzaju,
- stacje benzynowe,
- łodówki,
- gaśnice,
- motopompy,
- głośniki,
- latarki,
- sztuczna biżuteria,
- abazury z drzewa i metalu,
- wentylatory,
- laski,
- tablice rozdzielcze.

Lakiery nitrocelulozowe nie są uniwersalne, gdyż nie nadają się do prac zewnętrznych na drzewo; do lakierowania wyrobów gumowych, z miedzi, cyny, cynku i niektórych stopów metali. Zasięg ich stosowania jest, w porównaniu z wieloma innymi rodzajami lakierów, dość wąski.

Nie trzeba dodawać, że ostatnia wojna przyniosła nowe zdobycze w postaci udoskonalonych sposobów badań lakierów i surowców do nich, przyspieszając wiele prac wynalazczych i tworząc dalsze możliwości w zastosowaniu nitrolakierów.

J. B. Wiesel w „Future uses of nitrocellulose lacquers” przewiduje zwiększenie zużycia nitrolakierów przez stosowanie natryskiwania podgrzanym lakierem (fiver coats). Zmniejsza to znacznie czas i koszt lakierowania i nadaje la-

kierowi większą wytrzymałość. Ten typ nitrolakierów, w odmiennym zestawieniu tych samych składników, produkowany jest przez przodujące firmy USA i Anglii.

Nitrolakiery są nieodzownie potrzebne w przemyśle każdego mniej lub więcej uprzemysłowionego Kraju. Korzyści, jakie przynoszą, chroniąc tworzywa przed przedwczesnym zniszczeniem, są aż nadto oczywiste.

W Polsce produkcję nitrolakierów rozpoczęto mniej więcej w 1930 roku. Początkowo natrafiała ona na trudności z braku fachowców i urządzeń. Lakiernicy niechętnie brali do ręki te „nowe” lakiery. Nie znali techniki lakierowania, tak innej niż dotychczas, pewną rolę odgrywał tu koszt urządzenia natryskowego. Jednak rozwijający się i u nas przemysł samochodowy, przeważnie montaż zagranicznych wozów, zmusił do rozwinięcia polskiej produkcji nitrolakierów i zapoznał majstrów lakierniczych z pistoletem natryskowym.

Lata 1937, 8, 9, były latami rozkwitu stałe i szybko wzrastającej produkcji. Import w tym czasie był znikomy. Wyroby polskie, chociaż ustępowały amerykańskim, to jednak pod względem jakościowym dorównywały dobrym wyrobom niemieckim i francuskim. Mieliliśmy fabryki, wyspecjalizowane w produkcji lakierów na samoloty i na samochody.

Poza przemysłem samochodowym, dużymi odbiorcami był przemysł meblowy, elektrotechniczny, kolejnictwo oraz wiele większych warsztatów z różnych gałęzi przemysłu. Produkcja polska opierała się na surowcach krajowych i zagranicznych. Nitrocelulozę, octan etylu, butylu, amylu, metylu, propylu, butanol, aceton, ksylen, toluen, alkohol etylowy 100%-wy, biel cynkową, niektóre barwniki organiczne — wyrabialiśmy w kraju. Z zagranicy sprowadzano plastyfikatory, żywice naturalne i sztuczne, barwniki organiczne i specjalne rozpuszczalniki oraz preparaty.

Straty, poniesione na skutek wybuchu wojny, są duże. Częściowe lub całkowite zniszczenie paru fabryk lakierów oraz fabryk produkujących surowce, grabież urządzeń technicznych i nadmierne zużycie szczęśliwie pozostałych maszyn, śmierć lub zaginięcie na skutek okupacji i wojny kilku z małej garstki polskich fachowców odbiły się fatalnie na przemyśle lakierniczym.

Dziś przemysł ten dźwiga się, walcząc z brakiem surowców, ludzi i maszyn. Poprawa jest jednak stała i widoczna. Zniszczone fabryki są w odbudowie, a ocalałe są czynne. Fabryka nitrocelulozy w Pionkach, mająca świetną przedwojenną tradycję, rozpoczęła produkcję. Na razie wyrabia się tylko jeden typ BK₂Z, potrzebne są jeszcze typy BK₂U do lakierów na meble i urządzenia biurowe i BK₂W na nitrogrunty. Jest nadzieja, że w przyszłym roku wyrabiane będą w Polsce maszyny, potrzebne do fabrykacji lakierów.

Produkcja octanów, jak dotychczas, nie stoi na poziomie, nie mogąc podołać zapotrzebowaniu. Przyczyna leży prawdopodobnie w braku kwasu octowego. Nie jest jeszcze rozwiązana sprawa żywic sztucznych i plastifikatorów. Te niedomagania, jako warunkujące wogóle dalszą produkcję, winny być jak najprędzej usunięte.

Nitrolakiery są obecnie potrzebne i dostarczane do fabryk mebli stalowych, Państw. Fabryki Wagonów we Wrocławiu i Kolejnictwa, Odbudowy Węzła Warszawskiego, Państw. Komunikacji Samochodowej Stoczni Polskich (wnętrze M/S Sobieski wylakierowano lakierami nitro), Przemysłu Meblowego, Państw. Warsztatów Samochod. Wojskow. Parków Samochod. i dla wielu Zrzednoczeń.

Summary: The author describes the production of nitrocellulose varnishes and their uses in the motor furniture and other industries in the USA and European countries, he sketches the history of their technique in Poland.

Résumé: L'auteur décrit la production des vernis de nitrocellulose et leur application dans l'industrie des autos, des meubles et autres à USA et en Europe et l'histoire du développement de cette industrie en Pologne.

Literatura.

Protective and Decorative Coatings J. Mattiello Brooklyn, 1946.

Pigment-Functions, Classification and Preparation R. S. Radcliffe, Cleveland, 1940.

At the National Paint Varnish and Lacquers Assn. Convention, New Jersey, November, 1946.

Racjonalizacja przemysłu przetwórczego Cynku

Inż. B. Cyter, Huta „Marta”.

Polska jest jednym z najpoważniejszych producentów cynku w Europie. Produkcja krajowa jest znacznie wyższa od zapotrzebowania wewnętrznego, przez co siłą rzeczy wyłania się zagrożenie eksportu. W interesie naszym leży by po zaspokojeniu naszych potrzeb krajowych sprzedać zagranicę jak najwięcej produktów pochodzących z dalszego uszlachetnienia, względnie dalszej przeróbki cynku, przez co rozbudujemy nasz przemysł przetwórczy i co umożliwi nam sprzedaż cynku w postaci tych czy innych przetworów po znacznie korzystniejszych cenach. Możliwości ku temu mamy wielkie, a mianowicie:

- 1) Biel cynkowa.
- 2) Tlenek cynku najczystszy, farmaceutyczny (zincum oxyd. puriss.).
- 3) Chlorek cynku.

1) **Biel cynkowa:** Znamy dwie metody produkcji: piec mufłowy i piec rotacyjny; specjalne gatunki, używane do wysoko gatunkowej gumy i przemysłu chemicznego, produkuje się na mokro przez wytrącanie, jest to tzw. biel aktywna. Piece mufłowe są stosowane od zarania produkcji, mają one tę znaczną zaletę, że cynk nie styka się bezpośrednio z płomieniem i gazami spalinyowymi, co ogromnie wpływa na jakość, wadą natomiast są straty w paliwie — piece mufłowe zużywają znacznie więcej węgla aniżeli produkcja bieli w piecach rotacyjnych, co się jednak częściowo rekompensuje przez smołę gazową, otrzymywaną z filtru gazowego, względnie płuczki.

Piec rotacyjny natomiast jest znacznie prostszy i bardziej ekonomiczny, niż piec mufłowy. Biel z pieca rotacyjnego nie dorównuje pod względem chemicznym i fizycznym bieli, pochodzącej z pieca mufłowego, niemniej jednak jest z powodzeniem stosowana w przemyśle gumowym i lakierniczym.

W przyszłości, w miarę nasycania się rynku zagranicznego, będziemy musieli się liczyć z silną konkurencją i w tym celu należy biel z poszczególnych fabryk odpowiednio dysponować, uwzględniając cel, do jakiego ma służyć i związane z tym wymagania klienta.

Obecnie produkujemy około 1.100 ton bieli cynkowej, miesięcznie, jest to jednak znikoma ilość w stosunku do produkcji przedwojennej, która się wyraża cyfrą ponad 2.000 ton miesięcznie.

Głównymi rynkami zbytu zagranicznego były: Brazylia, Argentyna, Indie Bryt. i kraje skandynawskie. Jeśli chodzi o USA, to importowały one z Polski biel w gatunkach najprzędniejszych — przeważnie „pieczęć złotą” i farmaceutyczną. Produkcja bieli farmaceutycznej wynosiła w okresie przedwojennym około 500 ton rocznie i była wytwarzana w jednej fabryce.

Biel farmaceutyczna jest najdalej posuniętym produktem uszlachetniania cynku. Koszty produkcji są około 15—20% wyższe, niż koszty produkcji bieli zwykłej, natomiast cena sprzedaży zagranicą o kilkaset % wyższa. Cena ta jednak w stosunku do ceny bieli Merckowskiej jest znacznie niższą, choć nasza biel nie ustępuje jej w jakości.

Dalszym krokiem, prowadzącym do racjonalizacji przemysłu przetwórczego cynku, jest produkcja **chlorku cynku**. Przy produkcji bieli i przy procesie cynkowania blach i innych wyrobów metalowych, otrzymujemy produkt odpadkowy w postaci tzw. popiołów, grzybków i pozostałości mufłowych lub piecowych, (zawierających Zn, Pb, ZnO, ZnS lub Zn₂C — według monografii cynku Gmelinsa, formuła molekularna bliżej nieustalona) w ilości około 7%, w niektórych fabrykach bieli — nawet więcej. Odpadki, o których powyżej mowa, były dotychczas prawie niewykorzystywane; przesyłano je na ogół do hut cyn-

kowych, gdzie przechodziły proces hutniczy celem otrzymania z powrotem cynku; metaliczny ołów natomiast po większej części ginął w dalszych popiołach.

Przy racjonalnej produkcji, odpadki będą przerabiane na chlorek cynku, przy czym ołów pozostałby w postaci metalicznej — przetopiony w bloki. Chlorek cynku jest dalszym produktem uszlachetniania cynku (w tym wypadku połączonym z wykorzystaniem odpadków).

W latach przedwojennych zapotrzebowanie krajowe chlorku cynku w postaci ługu stężonego (o stężeniu 45—50° Bé) wynosiło 7—10.000 ton rocznie, przeważnie do celów impregnacyjnych (pokłady kolejowe, słupy telegraficzne itp.), zaś chlorek cynku suchy, poza eksportem, miał wielkie zastosowanie w kraju do wyrobu węgla aktywowanego, w przemyśle elektrotechnicznym i tworzyw sztucznych. Jedynym surowcem, niezbędnym do wyrobu chlorku cynku, poza odpadkami, jest kwas solny.

Ołów odpadkowy: Cynk hutniczy zawiera 3—4% ołowiu. Przy produkcji bieli, polegającej na destylacji cynku, ołów w znikomej ilości przedostaje się do bieli (około 0,1—0,15%), reszta pozostaje w postaci metalicznej, stopiona wraz z grzybami cynkowymi. Po wytrawieniu cynku oraz ZnO i ZnC przez kwas solny, pozostały ołów metaliczny poddaje się rafinacji najprostszą metodą, polegającą na odparowaniu resztek cynku, po czym może on być w zupełności stosowany do produkcji mini ołowianej.

Wnioski:

1) Należy w najkrótszym czasie podwoić produkcję bieli cynkowej; bez specjalnych inwestycji możemy osiągnąć przy dzisiejszym stanie fabryk około 1.800—2.000 ton miesięcznie. Jedyną trudnością jest dostawa mufl, co w żadnym wypadku nie powinno i nie może wpłynąć tamująco na wzrost produkcji bieli.

2) Należy przystąpić do produkcji bieli farmaceutycznej, która przez swą ogromną rentowność wniesie do budżetu fabryk Zjednoczenia poważne pozycje.

3) Konieczne jest jak najszybsze nastawienie się na masową produkcję chlorku cynku wobec wielkiego zapotrzebowania zagranicznego i krajowego, które prawdopodobnie wzrośnie w najbliższym czasie przez uruchomienie fabryki syntetycznej benzyny, która będzie masowo stosowała węgiel aktywny.

Przez realizację powyższych wniosków, przemysł przetwórczy cynku stanie się poważnym czynnikiem w racjonalizacji gospodarczej, przewidzianej w planie 3-letnim.

Summary: The author outlines the possibilities of the zinc derivatives in respect to the export of white zinc and zinc chloride.

Résumé: L'auteur considère le développement de l'industrie des composés de zinc en rapport à l'exportation du blanc de zinc et de chlorure de zinc.

Rozwój produkcji ultramaryny w Polsce

Inż. Jan Nadolski

Jednym z ważnych zagadnień rozwoju przemysłu chemicznego, zwłaszcza przemysłu farb mineralnych, jest zwiększenie produkcji ultramaryny do stanu przedwojennego. Jest to ważne zagadnienie, gdyż produkcja ultramaryny jest na razie niewielka, zapasy, jakie dotychczas były na rynku, zostały wyczerpane, a obecne zapotrzebowanie przemysłu i wsi jest b. duże. Zanim zacznę opisywać obecne możliwości produkcyjne i co mamy osiągnąć wg. planu trzyletniego, należy rzucić okiem wstecz i zobrazować przedwojenny stan oraz wielkość przemysłu ultramaryny w Polsce.

Przed wojną w 1939 r. w dawnych granicach Polski były czynne 4 fabryki ultramaryny, a mianowicie:

- 1) Fabryka Ultramaryny „Setzer i Werner” w W-wie z Oddziałem w Stachowie pod Pruszkowem o zdolności produkcyjnej max 60—70 t miesięcznie.
- 2) Pruszkowska Fabryka Ultramaryny „Sommer i Nower” w Pruszkowie o zdolności produkcyjnej 40—50 ton miesięcznie.

3) Fabryka Ultramaryny „Płocki i Wasserman” w Kaliszu o zdolności produkcyjnej ca 30—40 ton miesięcznie.

4) Fabryka Ultramaryny we Lwowie o zdolności ca 10 ton miesięcznie.

Łączna wydajność ultramaryny (wszystkich fabryk) wynosiła 140—170 ton miesięcznie. Według rocznika statystycznego z 1938 r., wielkość produkcji ultramaryny wszystkich gatunków wynosiła 1.900 ton rocznie o wartości ca 45 milionów złotych.

Z wyżej wymienionych fabryk najlepiej i najracjonalniej była urządzona fabryka w Warszawie, która mogła produkować ultramarynę w najwyższych gatunkach handlowych. Ultramaryna produkowana w kraju była gatunkowo trochę niższa od zagranicznej, niemieckiej, importowanej częściowo przez przemysł cukrowniczy i papierniczy. Podczas okupacji oraz w czasie działań wojennych przemysł ultramaryny został całkowicie zniszczony. Fabryka w Warszawie, która była czynna przez cały czas okupacji do końca lipca 1944 r., została zniszczona cał-

kowie przez spalenie i zbombardowanie podczas powstania warszawskiego; jej oddział w Stachowie pozostał w stanie stosunkowo dobrym. Pozostałe fabryki w Kaliszu i w Pruszkowie okupant zamknął w 1941 r., cenniejsze maszyny z nich zostały wywiezione, pozostałe zaś urządzenia uległy zniszczeniu i dewastacji z braku należytej ochrony.

Po odzyskaniu niepodległości żadna z dotychczas istniejących fabryk nie mogła być natychmiast uruchomiona, bez większego nakładu pracy i pieniędzy.

Po odzyskaniu Dolnego Śląska stan fabryk ultramaryny powiększył się tylko o jedną fabrykę, b. mało zniszczony oddział Ultramaryny w fabryce Silesia w Żarowie, który był najszybciej uruchomiony w okresie powojennym.

W 1946 r. rozpoczęto odbudowę fabryki ultramaryny w Kaliszu i w Pruszkowie.

Fabryki okręgu warszawskiego były zniszczone tak, że samodzielnie żadna z nich nie mogła podjąć produkcji. W fabryce „Setzer i Werner” pozostały jedynie piece do wypalania ultramaryny; natomiast w fabryce w Pruszkowie piece do wypalania ultramaryny były całkowicie zniszczone, pozostałe urządzenia nadawały się jeszcze do remontu.

Po połączeniu obydwu zdewastowanych fabryk w jedną całość rozpoczęto produkcję ultramaryny w miesiącu kwietniu 1946 r.

Produkcja ultramaryny w pierwszych miesiącach była b. mała i wahała się około 5—6 ton miesięcznie. Większy wzrost produkcji nastąpił w styczniu br. i obecnie utrzymuje się na wysokość 25 ton miesięcznie.

Wg. trzyletniego planu gospodarczego produkcja ultramaryny powinna osiągnąć stan przedwojenny, tj. ca 160 ton miesięcznie.

Planowaną produkcję będzie można osiągnąć w okresie stosunkowo krótkim, po przeprowadzeniu kapitalnych remontów istniejących urządzeń. Kredyty na wykonanie kapitalnych remontów urządzeń i ew. ich modernizację, amortyzują się bardzo szybko ze względu na znaczną rentowność produkcji ultramaryny.

Możliwości produkcyjne poszczególnych fabryk ultramaryny po przeprowadzeniu remontów, są następujące:

Oddział fabryki Silesia może dawać przy intensywnej produkcji co najmniej 20 ton miesięcznie.

2) Fabryka w Kaliszu po częściowej odbudowie pieców produkuje ca 15 ton; po przeprowadzeniu remontu drugiego zespołu pieców produkcja zostanie podwojona i osiągnie co najmniej 30 ton miesięcznie.

3) Fabryka w Pruszkowie produkuje obecnie ca 25 ton ultramaryny miesięcznie; zdolna jest wyprodukować 40 ton. Po dalszym uzupełnieniu i remoncie instalacji w ciągu 8—10 miesięcy produkcja może być podniesiona do 60 ton i wyżej.

Jak widać z powyższych danych, łączna produkcja ultramaryny w pierwszej fazie planu trzyletniego osiągnie minimum 110 ton, przy czym może być łatwo zwiększona o dalsze 20—40 ton do 130—150 ton.

Gdyby ten poziom produkcji był jeszcze niewystarczający i nie pokrywał zapotrzebowania krajowego oraz ew. eksportu za granicę, należałoby w fabryce powiększyć ilość pieców z 12 do 16, wskutek czego produkcja wzrosłaby o dalsze 20—30 ton miesięcznie. W tym wypadku potrzebny byłby większy nakład kapitału na wybudowanie i zainstalowanie równoległych urządzeń.

Dotychczas poruszana była sprawa podniesienia produkcji pod względem ilościowym, a nie jakościowym. Ze względu na różnorodność zastosowania ultramaryny w przemyśle, stawiane są jej odpowiednie wymagania, zależne od przeznaczenia.

Ultramaryna stosowana w przemyśle cukrowniczym, papierniczym i włókienniczym winna być w gatunku najwyższym, zaś ultramaryna do wapna — może być gatunkowo niższa. Rodzaj gatunków ultramaryny różni się między sobą nie tylko odcieniem zabarwienia, lecz wielkością cząsteczek i odpornością w stosunku do kwasów i ługu. Obecnie czynne fabryki nie produkują w dostatecznej ilości wyższych gatunków ultramaryny, z braku odpowiednich urządzeń oraz właściwych surowców. Najlepsze urządzenia do gatunkowania ultramaryny posiadała Fabryka w Warszawie, zaś z obecnie pracujących — Fabryka w Pruszkowie i w Kaliszu. Te ostatnie — po przebudowie i rozbudowie odpowiednich urządzeń mogły produkować ultramarynę we wszystkich gatunkach, potrzebnych dla przemysłu i wsi. Jeżeli będą odpowiednie surowce, to fabryki przystąpią do produkcji ultramaryny eksportowej.

W Polsce dotychczas produkuje się ultramarynę w piecach mufowych i tyglowych systemem periodycznym, gdzie proces trwa b. długo. Natomiast ostatnio za granicą rozpoczęto produkcję ultramaryny systemem ciągłym, b. ekonomicznym ze względu na zużycie surowców (siarki) i czasu, gdyż proces trwa 1—2 godz., zamiast dotychczasowego 7—16 dni.

Opracowanie nowej metody jest b. aktualne i ważne i należałoby szybko do niego przystąpić po osiągnięciu projektowanej wielkości produkcji wg. starej metody. Stara, dotychczasowa metoda ma tę złą stronę, że stosuje się w niej b. duży nadmiar siarki.

Nadmiar ten jako dwutlenek siarki uchodzi na zewnątrz z gazami spalinowymi przez komin fabryczny. sprawa regeneracji siarki z gazów spalinowych przy dużej produkcji ultramaryny jest także b. aktualna. Przez regenerację można by otrzymać co najmniej połowę ilości zużywanej siarki, co przy produkcji 60 ton ultramaryny na miesiąc dałoby oszczędności ca 20—25 ton.

Jakość używanych do produkcji surowców (soda, siarka, pak, kaolin i kwarc) jest też b. ważna, gdyż zanieczyszczenia, zawarte w nich, wpływają ujemnie na jakość ultramaryny. Nie wszystkie surowce używane do produkcji są pochodzenia krajowego, np. kaolin. Siarkę sprowadzano przed wojną z Sycylii, względnie amerykańską, kaolin zaś z Czech i Niemiec. Obecnie stosuje się siarkę produkcji krajowej (o niższej czystości), pomimo to nie zauważono z tego powodu żadnych różnic w procesie wypalania ultramaryny. Natomiast jakość kaolinu odgrywa b. ważną rolę.

Przeprowadzono próby stosowania kaolinu o różnej jakości, zawierającego dużo żelaza lub wapniowców.

Woda związana w kaolinie ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), w nieznacznym stopniu wpływa na barwę, natomiast zawartość żelaza i wapniowców powoduje duże zakłócenia w procesie tworzenia się ultramaryny (masa ścina się i nie daje pożądaných efektów ostatecznych).

Na terenie Polski nie mamy kaolinu odpowiadającego tvm wymaganiam, istniejące zaś pokłady w Kieleckim (Suchedniów) i na Dolnym Śląsku zawierają dużo zanieczyszczeń, które możnaby usunąć przez pławienie przy posiadaniu odpowiednich urządzeń. Obecnie nie mamy

żadnych szlamowni na terenie Polski (wg. istniejących planów szlamowania ma być wybudowana w 1948 ew. 1949 r.).

Krajowa produkcja kaolinu, używanego w rozmaitych dziedzinach przemysłu i posiadającego wielorakie zastosowanie, winna powstać jak najszybciej, żeby móc częściowo uniezależnić się od importu zagranicznego, a tym samym oszczędzić pewną ilość dewiz, potrzebnych nam na zakup innych surowców, czy też maszyn.

Reasumując wyżej poruszone problemy, można powiedzieć, że produkcja ultramaryny w kraju stale wzrasta i stosunkowo szybko osiągnie pożądaną poziom pod względem ilościowym i jakościowym.

Obecny poziom produkcji ultramaryny jest uzależniony wyłącznie od ilości i jakości otrzymanego z granicy kaolinu.

Summary: The production of ultramarine in Poland is still growing and in the next three years it will reach its prewar level; the quality of the production depends on the quality of the caolin imported.

Résumé: La production d'ultramarine en Pologne augmente constamment et dans trois années pourra atteindre le niveau d'avant guerre. La qualité de la production dépend de la qualité du caolin importé.

Ulepszanie ochr krajowych

Inż. K. Pajewski

W laboratorium Zjednoczenia Przemysłu Farb i Lakierów została wykonana przez dwóch dyplomantów R. Goworka i A. Trzuszczkę praca, polegająca na zbadaniu krajowych ochr z Końskich.

Poza innymi badaniami, wykonano 18 analiz, w tym 10 analiz surowych ochr i 8 analiz ochr pławionych.

Jeżeli porównywać skład naszych ochr ze składem np. ochr francuskich, to stwierdzić należy, że różnica w zawartości Al_2O_3 i SiO_2 jest stosunkowo tak nieznaczna, iż nie można z tych różnic wyprowadzić wniosku, jakoby przyczyna niezadawalającego gatunku naszych ochr leżała w większej nieco zawartości SiO_2 lub innej zawartości Al_2O_3 . Za dodatnią stronę naszych ochr należy uważać minimalną zawartość CaO i MgO , gdyż tych składników nasze ochry zawierają zaledwie ślady.

Trzeba jednak stwierdzić, że nasze ochry ustępują znacznie ochrom francuskim. Nie mają one tej żywości odcienia, jaką posiadają ochry francuskie, krycie ich jest znacznie słabsze, dlatego też nie mogły one zaspokoić wymagań zarówno przemysłu farb i lakierów, jak i techniki malarzkiej, a głównie lakierniczej. Z tego też powodu bardzo znaczne ilości ochr musieliśmy sprowadzać z Francji. Przed wojną 1939 r. ilość sprowa-

danych do Polski ochr wynosiła przeszło 1.200 ton. Krajowe ochry były używane do ostatnich latunków barwin pokostowych, a do emalii nie nadawały się w ogóle, choć niektóre wytwórnie lakierów stosowały krajowe ochry i do tego celu, co nieraz powodowało nieprzyjemne nie spodzianki.

Jest rzeczą zrozumiałą, że nie wolno nam sprowadzać z zagranicy materiału, który możemy mieć w kraju; chodzi tylko o to, aby ulepszyć nasze ochry tak, aby zaspakajały one wymagania i nie ustępowały w niczym importowanym.

Przyczyną słabszego krycia oraz braku żywości odcienia naszych ochr jest wyłącznie znacznie mniejsza zawartość tlenków żelaza.

Podczas, gdy we francuskich ochrach ilość Fe_2O_3 wynosi 19,52 — 20,7 — 22,40 — 22,70 — 30,68, to w naszych ochrach ilość tych tlenków jest znacznie mniejsza, wynosi bowiem 12,99 — 14,89 — 16,60 — 19,40 (Hołys); tylko ochra jednej kopalni Hołyzik zawiera — 27,40% (Fe_2O_3), lecz z innych względów ochra ta — właściwie już ruda żelazna — trudno nadaje się do przeróbki, nawet do wzbogacenia w tlenki ochr innych kopalń, jak Buku, Paruch, Borowej Góry i Hołysu.

Przez wzbogacenie ochr z tych czterech kopalń, głównie z Paruch (16,60%) i Borowej Góry

(14,89%), można otrzymać ochry o tak wysokiej wartości, że zupełnie zbytecznym będzie sprowadzanie ochr z Francji.

Produkcja ochr wyniosła w Polsce w 1946 r. 2.571 ton, a zapotrzebowanie przedwojenne wynosiło około 4.000 ton; należy przewidywać, że w najbliższych latach, w związku z odbudową, zapotrzebowanie na ochry znacznie wzrośnie. Nie będziemy dalecy od prawdy, jeżeli tę ilość podamy na 4.000 ton.

Aby otrzymać pełnowartościowy materiał, należy liczyć się z tym, że musimy wzmocnić zawartość Fe_2O_3 w ochrach przynajmniej do 22%, do czego potrzeba będzie przeszło 200 ton żółtych tlenków żelaza.

To zagadnienie wzbogacania ochr w żółte tlenki żelaza wiąże się ściśle z innym zagadnieniem, również niezmiernie ważnym dla polskiej gospodarki.

Mamy przy innych produkcjach różne odpadki, które dotychczas są albo zupełnie niewyżytkane, albo też w minimalnym stopniu, a które stanowią niekiedy cenny materiał.

Mam tu na myśli przede wszystkim szlam poredukcyjny z fabryki „Silesia” w Żarowie, z fabryki „Boruta” w Zgierzu oraz siarczan żelazawy, jako odpadowy materiał przy bejcowaniu blach w hutach.

Przede wszystkim omówię sprawę przeróbki szlamu poredukcyjnego.

Ten szlam poredukcyjny może być z łatwością przerabiany na czarną barwinę. Przeróbka tego szlamu na czerń żelazową, cenną barwinę w technice malarskiej, jest bardzo prosta i łatwa i nie nasuwa żadnych trudności technicznych. Stosowanie jej jest bardzo wskazane, szczególnie obecnie, gdy mamy mało oleju lnianego. Podczas gdy sadza wymaga na 20 cz. sadzy od 80 do 100 cz. pokostu, to czerń żelazowa ze szlamu wymaga na 20 cz. czerni nie więcej, jak 8 cz. pokostu, czyli mniej niż 1/10 część ilości, wymaganej przez sadze.

Poza tym sadza z punktu widzenia korozyjnego i racjonalnej walki z korozją żelaza powinna być całkowicie wyeliminowana w technice malarskiej; może ona i powinna być stosowana wyłącznie w technice lakierniczo - zdobniczej i do emalii nitrocelulozowych.

Sadza w technice malarskiej powinna być zastąpiona przez inne czernie, między innymi przez czerń żelazową ze szlamu poredukcyjnego.

Lecz szlam poredukcyjny może być wyzyskany i do innych celów, przede wszystkim zaś do celów wzbogacenia naszych ochr. w żółte, tlenki żelaza. Punktem wyjścia przeróbki czarnego szlamu poredukcyjnego było następujące rozumowanie:

Szlamu poredukcyjnego o składzie sumarycznym Fe_3O_4 nie można upodabniać do magnetytu Fe_3O_4 ; szlam ten należy raczej uważać albo za zespolone tlenki FeO , Fe_2O_3 albo za mieszaninę $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$; osobiście skłaniam się raczej do ostatniej koncepcji; opitki żelazne przy re-

dukcji w znacznej części przechodzą w Fe_2O_3 , częściowo zaś w FeO .

Jeżeli to rozumowanie jest słuszne, to przy dalszym utlenianiu szlamu przez prażenie z dostępem powietrza, FeO powinno się utleniać do Fe_2O_3 i w wyniku dać czerwień żelazową o składzie Fe_2O_3 .

Wykonane próby całkowicie potwierdziły to rozumowanie, ale nie zdołałem otrzymać czerwieni żelazowej o jaskrawym czerwonym kolorze, lecz raczej o czerwono-brunatnym. Analiza wykazała zawartość Fe_2O_3 — 98,03%.

Otrzymana czerwień, nie różniąc się swym zabarwieniem od t. zw. czerwieni hiszpańskiej, naturalnej minii żelazowej lub czerwieni 1056 i 1060 R wytwórni Kali-Chemie A.G., Berlin, może być stosowana do wielu celów, nawet do gruntowania żelaza; z punktu widzenia walki z korozją żelaza posiada dużą przewagę nad czerwień żelazową, otrzymaną przez wypalanie FeSO_4 , posiada wysokie krycie i dużą zawartość tlenków żelaza.

W celu otrzymania żółtych tlenków żelaza, wyszedłem z założenia, aby przede wszystkim ze szlamu selektywnie oddzielić FeO od Fe_2O_3 , mianowicie rozpuścić FeO , jako łatwiej rozpuszczalne, a pozostałość Fe_2O_3 wyprażyć na czerwień żelazową. Otrzymałem przytem zupełnie zadowalające wyniki.

Zrozumiałym jest, że część FeO nie rozpuściła się i częściowo wpłynęła na odcień otrzymanej czerwieni, natomiast pewna część Fe_2O_3 mogła się rozpuścić w H_2SO_4 .

Z analizy i obliczenia wynikało, że na 100 gr. szlamu poredukcyjnego $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, do rozpuszczenia FeO potrzeba użyć 42 gr. H_2SO_4 (66 °Be) w temperaturze 95 — 100°. Po przesączeniu, pozostałość wyprażono i otrzymano 66 gr — czerwień żelazowej o zawartości 98,28% tlenków żelaza.

Tego rodzaju czerwień żelazowa, o doskonałym kryciu i odczynie obojętnym, można uważać za pełnowartościową czerwień i należy dać jej przewagę nad czerwień żelazową, otrzymaną przez wypalanie FeSO_4 , a to głównie z punktu widzenia walki z korozją żelaza. Na przesącz po utlenieniu FeSO_4 na $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (w laboratorium uzyskałem to przy pomocy HNO_3) działało sodą, względnie kwaśnym węglanem sodowym. Otrzymano 28 gr. żółtych tlenków żelaza.

Przy otrzymywaniu żółtych tlenków żelaza można posilkować się pat. niem. 495739, Silesia Alaschewski (czy nie polak Alaszewski) i Koller, aby strącać żółte tlenki żelaza wobec naturalnych ochr.

Przy tej metodzie można otrzymać żółte tlenki żelaza o specjalnie jasnych odcieniach. Nie ma to jednak głębszego znaczenia, gdyż, jeżeli chodzi o wzbogacenie ochr w tlenki to bardziej pożądaną są nieco ciemniejsze odcienie.

Te ostatnie używane być mogą do ochr. podobnych w kolorze do marki francuskiej IFL ES,

kórych w stosunku do jasnej ochry francuskiej marki JOLES należy używać dziesięciokrotnie więcej.

Metodę tę można zastosować w zależności od miejsca, gdzie szlam poredukcyjny będzie przerabiany; o ile szlam ten byłby przerabiany w fabryce Fidor w Końskich, zastosowanie tej metody byłoby wskazane.

Sposób otrzymywania żółtych tlenków żelaza; otrzymanego przy rozpuszczaniu FeO w H_2SO_4 , działanie sodą na siarczan żelazowy, przy jednoczesnym utlenianiu powietrzem, nie był przeze mnie zastosowany, gdyż sposób ten jest uciążliwy, wymaga dużo czasu — prawie dwie pełne doby i dlatego niechętnie jest stosowany w przemyśle. Ponieważ ilość szlamu jest i będzie zawsze ograniczona, a żółtych tlenków żelaza dla wzbogacenia ochr. będzie potrzeba, jak powiedziano wyżej, nie mniej jak 200 ton rocznie, na-

leży zwrócić się do innych odpadków, w pierwszej linii do pozostałości przy bejcowaniu blach w hutach.

Sposób przeróbki tego rodzaju odpadków będzie przedmiotem dalszych badań w najbliższej przyszłości.

W końcu zaznaczyć należy, że dokonane przez wspomnianych dyplomantów pod moim kierownictwem próby ulepszania krajowych ochr przez ich pławienie nie dały pożądanych rezultatów i tej metody, zdaniem moim, nie należy wprowadzać.

Summary: The author describes the method of enriching of polish natural ochr in yellow iron oxide — he proposes for this purpose the use of slush and slag from furnaces.

Résumé: l'auteur considère les méthodes d'enrichissement des ocres polonaises avec les oxydes de fer jaunes en utilisant la boue rouge et les résidus d'usines.

Laboratorium analityczno badawcze Zjednoczenia Farb i Lakierów

Inż. Marian Knopf
Kier. Laboratorium.

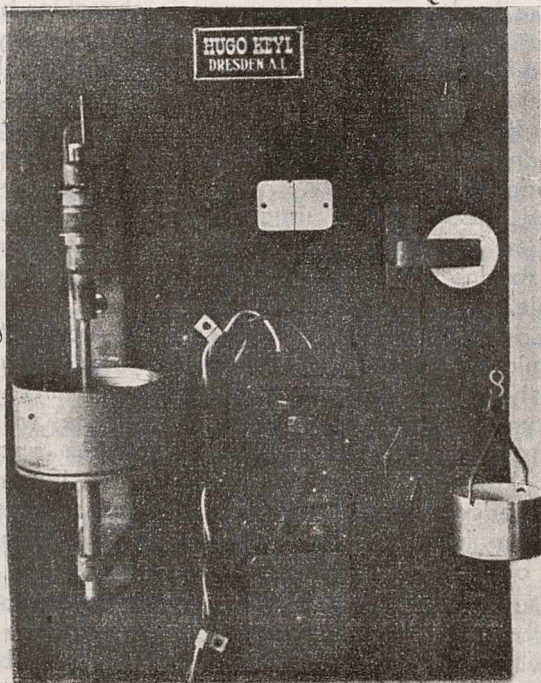
W marcu 1946 r., po dwóch miesiącach wyłączonej pracy uruchomiliśmy laboratorium analityczne, w którym można było przystąpić do pierwszych, z konieczności prymitywnych badań. Mimo skromnych warunków, zakres i ilość wykonanych prac w naszym laboratorium są pokaźne. Zadania, jakie sobie postawiliśmy, szły częściowo w kierunku analitycznym, częściowo w kierunku badawczym.

Zbadaliśmy i rozpoznaliśmy poważne ilości polnieckich remanentów na fabrykach. Pra-

ca ta była częściowo związana z identyfikacją i innych surowców, należących do Fiopzo. Równoległe z rozpoznaniem ich, należało znaleźć dla nich zastosowanie, a to wiązało się już z drugim zadaniem, jakie sobie postawiliśmy: opracowaniem ujednolajnienia receptury dla wszystkich fabryk w oparciu o obecne możliwości surowcowe. Praca ta nie mogła znaleźć dotychczas należytego rozwiązania z powodu trudności w otrzymaniu zasadniczych surowców, z jakimi boryka się nasze Zjednoczenie.

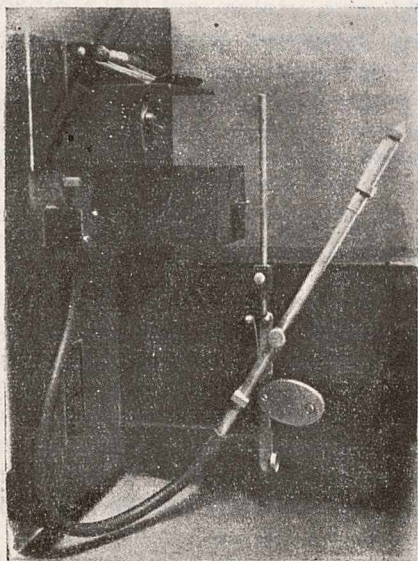
Opracowanie receptury w oparciu o olej lnia-ny, kałafonię i żywicę kumaronową, które stoją do naszej dyspozycji (także w niedostatecznych ilościach) w kraju, miałyby się z zadaniem, jakie ma spełnić w poszczególnych wypadkach powłoka ochronna. Trwałość wyrobów, wytworzonych z powyższych surowców, nie przekracza w wielu wypadkach $\frac{1}{2}$ roku, co stawia wogóle pod znakiem zapytania opłacalność zabiegu konserwatorskiego.

Następnym i bodajże najważniejszym zadaniem było opracowanie receptury na niektóre żywice syntetyczne i farby suche, które postanowiliśmy produkować w naszych fabrykach. Punktem wyjścia tej pracy były obecne możliwości surowcowe. Wychodziliśmy z założenia, że należy opracować recepturę na takie żywice, których własności błonko - twórcze zapewnią powłoce dostateczną trwałość i odporność na poszczególne wpływy fizyczne czy chemiczne. Opracowaliśmy więc recepturę na żywice ftalowe typu alkidali, nie bacząc, że nie mamy do dyspozycji bezwodnika kwasu ftalowego. Podobnie opracowaliśmy recepturę na żywice mocznikowe, kwaso i tógoodporne, do wypalania w pie-



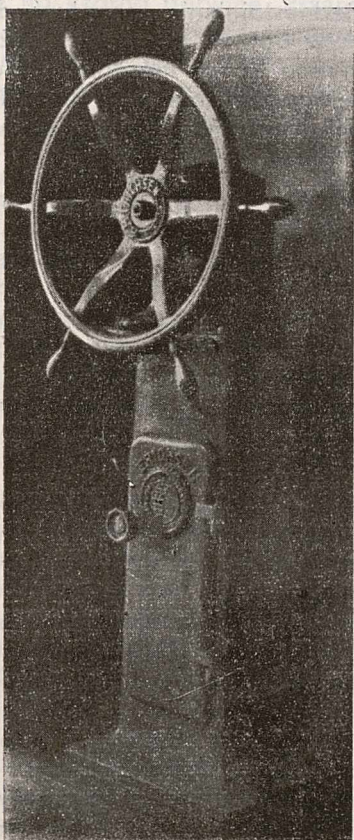
Turbowiskozymetr wg Wolffa

cu. Przeprowadziliśmy cały szereg prób, mających na celu uszlachetnienie kałafonii przez wiązanie jej z żywicami fenolo-formaldehydowymi, co prowadzi do żywicy typu albertoli.



Aparat do badania zapalności powłok malarskich

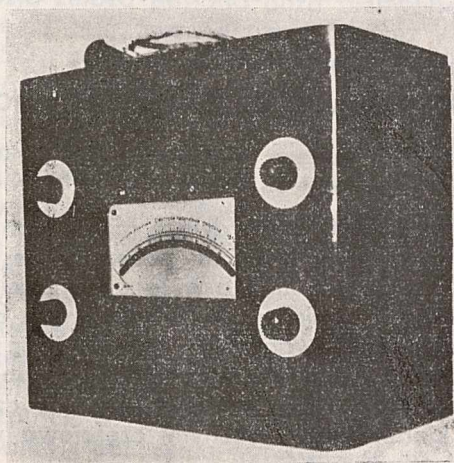
Równolegle laboratorium nasze przystąpiło do opracowania receptury na niezbędne farby suche, których brak daje się szczególnie odczu-



Aparat Erichsena do badania elastyczności powłok malarskich.

wać. Opracowaliśmy recepturę na żółcienie chromowe i błękit paryski, których produkcję zamierzamy uruchomić w Gryfogórze. Uprościliśmy też znacznie metodę produkcji żółcieni i czerwieni żelazowych, tak bardzo potrzebnych dla naszego taboru kolejowego. Usiłujemy pomóc naszym fabrykom ultramaryny przez skompletowanie małej szlamiarni kaolinu, której uruchomienie jest w toku.

Należy stwierdzić, że zarówno praca w kierunku identyfikacji i zastosowania surowców, jak i prace badawcze oddały duże usługi naszemu przemysłowi. W pierwszej fazie uruchamiania przemysłu Farb i Lakierów byliśmy właściwie jedyną placówką, która szybko i praktycznie rozwiązywała trudności, powstałe przy rozpoznaniu i zastosowaniu remanentów niemieckich.



Jonometr

Prace badawcze mają oczywiście charakter bardziej długofalowy, jakkolwiek doraźne korzyści dają się już odczuć przy uruchomieniu produkcji żółcieni chromowej. Uruchomienie produkcji żywic syntetycznych będzie dopiero możliwe, gdy Zjednoczenie zostanie zaopatrzone w odpowiednie półfabrykaty.

W międzyczasie uruchomiliśmy przy laboratorium analitycznym przecieralnię i malarnię, niezbędne do wykonywania prób na małą skalę.

Zdobyliśmy cały szereg cennych aparatów pomiarowych jak maszynę Erichsena do badania elastyczności powłok ochronnych oraz turbowiskozymetr Wolffa do określania krytycznej viskozy spoiw lakierniczych. Posiadamy też aparat do określania zapalności powłok, oraz jonometr do badania wodoodporności i przepuszczalności błon malarskich. Kompletujemy aparat Gardnera do określania ścieralności powłok.

Dużą wagę przyłożyliśmy też do wzbogacenia naszego księgozbioru. Posiadamy już w tej chwili pewną ilość dzieł fachowych, a w najbliższym czasie mamy otrzymać szereg czasopism niemieckich i innych.

Po 14 miesiącach działalności zatrudniamy już dość pokaźny personel: 2-ch wysokowykwalifikowanych chemików, 2-ch laborantów i 2-ich techników malarsko-lakierniczych. Równocześnie wykonują u nas prace dyplomowe studenci Politechniki Śląskiej.

Summary:

The work in the laboratory of Paint and Varnishes Combine depends (according to the author) on the identification of raw materials, receipts for some synthetical

resins and paints, the completion of measuring equipment and a library.

Résumé:

Les travaux du laboratoire de l'Union de l'Industrie des Peintures et Vernis concernent: 1) l'identification des matières premières, 2) la fixation des réceptures pour quelques résines synthétiques et 3) le complètement d'appareils de mesure et de la bibliothèque.

Niebezpieczeństwo przy wytwarzaniu i stosowaniu barwin i lakierów

Inż. K. Pajewski

Wstępne uwagi:

O ile w przemyśle mechanicznym i budowlanym można do pewnego stopnia z góry przewidzieć niebezpieczeństwo, zagrażające życiu i zdrowiu pracowników, to w przemyśle chemicznym, a specjalnie w przemyśle barwin i lakierów, jak również przy stosowaniu tych materiałów, to znaczy w technice malarsko-lakierniczej niebezpieczeństwo to jest często ukryte.

Dlatego przewidywanie, z której strony grozi to niebezpieczeństwo i na czym ono polega, jest niezmiernie trudne. Trzeba bowiem dokładnie znać własności tych materiałów oraz ich skład, aby wiedzieć, w jakim stopniu są one niebezpieczne.

Czyli inaczej — trzeba dobrze znać technologię tych materiałów, co jest trudne tym bardziej, że przemysł w tej dziedzinie usiłuje okrywać wyroby swoje pewną tajemnicą.

Rzadko jednak — tylko w wyjątkowych okolicznościach — są te materiały analizowane; zresztą, nawet przy przeprowadzonej analizie, nie wszyscy są zorientowani w szkodliwości lub nieszkodliwości poszczególnych składników danego materiału.

Poza tym analiza zawsze ma inne cele: zbadać trwałość, wytrzymałość na różne wpływy itp.

Zresztą, może poszczególny materiał nie być szkodliwy, w pewnych natomiast okolicznościach może być odwrotnie, czego przykłady będą przytoczone dalej.

Tymczasem na wstępie damy tylko jeden charakterystyczny przykład: o konieczności wody dla zdrowia i czystości nie trzeba nikogo przekonywać, ale ta woda, pozornie zupełnie czysta, może być zarodkiem zaburzeń chorobowych, może zawierać i zawiera często miliony bakterii, szkodliwych dla zdrowia.

Dalej, woda używana w bardzo znacznych ilościach przy produkcji, daje się dotkliwie bardzo odczuwać.

Pławienie (szlamowanie) barwin wymaga użycia znacznej ilości wody. Wyrób wszystkich barwin strącanych wymaga jeszcze większej ilości wody. O ile nie ma odpowiednio urządzonych ścieków, robotnik ma zawsze przemoczony obu-

wie, nawet przy obecności spadków i ścieków w pomieszczeniach, gdzie odbywa się pławienie i wyrób barwin strącanych; praca w tych pomieszczeniach jest bardzo przykra i niezdrowa.

Dlatego też zwrócenie uwagi na te okoliczności ma istotne znaczenie.

Przytoczywszy ten charakterystyczny przykład, przejdziemy do omówienia niebezpieczeństwa, zachodzącego przy wyrobie barwin z natury swojej nieszkodliwych, jednak nawet te nietrujące barwiny przy braku odpowiednich urządzeń podczas niektórych zabiegów produkcji mogą fatalnie odbijać się na zdrowiu robotników.

Zabiegi, przy których są one najbardziej niebezpieczne, to mielenie barwin i przesiewanie ich.

Przemysł wielki, a często i średni zabiega o to, aby mieć nowoczesne maszyny i urządzenia, z jednej strony rentujące się, z drugiej strony zabezpieczające zdrowie robotników.

Przeróbka ochr i umbr.

Jeżeli wziąć pod uwagę przemysł bardzo u nas rozpowszechniony, przeróbkę ochr i umbr, to z małymi wyjątkami jest to przemysł drobny i praca tam odbywa się na niezmiernie prymitywnych i przestarzałych maszynach; wystarczy wejść do takiej wytwórni i natychmiast rzuca się w oczy swoisty obraz: wszyscy pracujący tam są całkowicie jakby pomalowani na żółto.

Autor zlustrował, z tytułu swoich obowiązków, wszystkie tego rodzaju wytwórnie, nie stwierdził jednak nigdzie, aby pomyślano tam o jakiejś prawidłowo działającej wentylacji, czy o zabezpieczeniu pracowników w maski. Za wyjątkiem dwóch wytwórni, gdzie praca jako tako jest możliwa.

Ponieważ przy przesiewaniu ochrę otrzymuje się bardzo miłąk, robotnik siłą rzeczy wchłania ją w płuca.

Że ciągłe i systematyczne wchłanianie tego rodzaju pyłu jest bardzo przykre i szkodliwe dla człowieka, zbyt jest dowodzić.

Dlatego też wszystkie tego rodzaju wytwórnie poza zabezpieczeniem przesiewników, odsiewaczy i innych maszyn, służących do rozdrabniania i rozcierania, mielenia ochr, jak gniotowniki, rozdrabniarki, maszyny walcowe i młyny, powinny posiadać dobrze działające wentylatory: poza tym, pracujący tam powinni być zaopatrzeni w maski, zabezpieczające przed wchłanianiem w płuca barwiny.

Minia żelazowa.

To samo niebezpieczeństwo wchłaniania barwinek w płuca, jak przy ochrze i umbrze, ma miejsce przy mieleniu i przesiewaniu czerwieni żelazowych i minii żelazowej, lecz w nieco mniejszym stopniu, gdyż barwiny te, posiadające większy ciężar właściwy, łatwiej odpadają; tym niemniej niebezpieczeństwo jest zawsze duże.

Czerwień żelazowa, oprócz mielenia i przesiewania podlega zawsze poza tym wypalaniu, które jednak nie przedstawia już żadnego niebezpieczeństwa dla zdrowia.

Suszenie wspomnianych barwin jest również połączone z pewnym, nieznacznym zresztą ryzykiem dla zdrowia robotników. Suszarnie, w których przebywa robotnik nie cały dzień, lecz tylko w okresie załadunku i rozładunku, powinny mieć wygodny dostęp i dobrze urządzone wentylację również dlatego, że temperatura w suszarniach jest dość wysoka, dochodzi od 40—60°, a przebywanie w takiej temperaturze nawet dwie godziny dziennie nie może pozostać bez wpływu na zdrowie robotników, tym bardziej, że znajdujące się obok pomieszczenia, gdzie odbywają się inne zabiegi, miewają znacznie niższą temperaturę.

Kreda.

Przeróbka kredy, odbywająca się zawsze w miejscu znajdowania się pokładów, to znaczy zawsze w najbardziej zdrowych warunkach, w porze przeważnie letniej i polegająca głównie na pławieniu jej, nie przedstawia niebezpieczeństwa i dlatego więcej o tym nie wspominamy.

Gips.

Również nie wymaga specjalnego omówienia sprawa przeróbki gipsu, który podlega mieleniu i niezawsze wypalaniu, a ze względu na swoją tanią, nie podlega prawie przesiewaniu, co mogłoby być połączone z pewnym niebezpieczeństwem dla zdrowia.

Szpat ciężki.

Przeróbka szpatu ciężkiego (ciężar właściwy od 3,9 do 4,53), a jednocześnie bardzo ciężkiego jest już bardziej uciążliwą, Lecz ze względu na brak jakiegokolwiek niebezpieczeństwa dla zdrowia pracowników, omówienie dalsze uważamy za zbędne.

Biel cynkowa.

Przy wyrobie bieli cynkowej niebezpieczeństwo tkwi w pierwszej linii przy załadunku retort cynkiem; poza tym, pomimo starań, aby piece płomienne, w których są obmurowane retorty, były szczelne i dokładnie obmurowane, nie da się nigdy osiągnąć zupełnej szczelności i dlatego z reguły atmosfera hali, w której umieszczone są piece, jest zawsze w znacznym stopniu nasycona parami cynku. Trzeba tu zaznaczyć, że przy wyrobie bieli cynkowej pierwszy okres polega na przejściu cynku w parę i dopiero w drugim okresie ma miejsce utlenienie cynku na tlenek cynku, to jest na biel cynkową, przez przepuszczanie w odpowiednim momencie strumienia przegrzanego powietrza.

Zrozumiałym jest, że te pary cynku są bardzo szkodliwe dla zdrowia robotników. Jakkolwiek hale, w których odbywa się wyrób bieli cynkowej, są zawsze obszerne i wysokie, tym nie mniej wymagają one koniecznie wentylacji.

Osadzanie się wytworzonej bieli cynkowej w komorach zagęszczających i stożkowych skrzyniach, zaopatrzonych w worki, nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa. Dopiero przy opróżnianiu tych worków, robotnik narażony jest siłą rzeczy na wchłanianie w płuca pyłu bieli cynkowej. Wchłanianie to ze względu na mały ciężar właściwy bieli cynkowej jest nieuniknione, dlatego też zaopatrzenie robotników przy tym zabiegu w maski jest sprawą dużej wagi.

Do 1937 roku nie było ani jednej wytwórni bieli cynkowej, któraaby miała mechaniczne urządzenie do mieszania bieli cynkowej z alpelem. Wszędzie tam zabieg ten uskuteczniany był ręcznie: że to dobrze nie wpływa na zdrowie robotników, zbytecznym jest dowodzić.

Litopon.

Aby przedstawić, na czym polegać może niebezpieczeństwo dla zdrowia robotników, pracujących przy wyrobie litoponu, przedstawimy w bardzo krótkich słowach jego wyrób.

Najpierw miele się bardzo drobno ciężki szpat, co przedstawia ze względu na jego duży ciężar właściwy małe niebezpieczeństwo. Szpat ten redukuje się w piecach resortowych do siarczku baru. Na otrzymany i wyjęty z retort produkt działa się wodą, przy czym siarczek baru otrzymuje się w roztworze, zadaje się go następnie roztworem siarczku cynku i otrzymuje się osad, składający się z mieszaniny siarczku cynku i siarczku barowego, a ta mieszanina jest już litoponem. Po przemyciu wodą, wysuszeniu i wyprażeniu, ostudzony materiał podlega zmieleniu na mokro na młynach, suszeniu, ponownemu zmieleniu i cały proces technologiczny jest zakończony.

Z tego widzimy, że przy wyrobie litoponu nie ma specjalnego niebezpieczeństwa. Zaczyna się ono dopiero wtedy, gdy do tak otrzymanego litoponu bądź przy wzbogacaniu go w siarczek

cynku, bądź w celu potanienia dodaje się siarczany baru. Niebezpieczeństwo jest takie samo, jak przy mieszanii bieli cynkowej z gipsem.

Biel tytanowa.

Ponieważ bieli tytanowej się u nas nie wytwarza, niebezpieczeństwa, zachodzącego przy tym, nie przytaczamy.

Ultramaryna.

W celu wskazania, jakie zabiegi przy wyrobie ultramaryny mogą zagrażać zdrowiu robotników, przedstawimy, obok b. krótkiego opisu przebiegu wyrobu ultramaryny, to niebezpieczeństwo:

1 z a b i e g: Przygotowanie i zmielenie poszczególnych materiałów, z których wyrabia się ultramarynę. Do wyrobu bierze się zasadniczo: koalinę, sodę, sól glauberską, węgiel i siarkę (z małymi odmianami, stanowiącymi tajemnicę poszczególnych wytwórni). Żaden z tych materiałów nie jest szkodliwy dla zdrowia i samo mielenie ich nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa.

2 z a b i e g: Wypalanie otrzymanej mieszaniny w piecach różnego typu nie przedstawia również specjalnego niebezpieczeństwa.

3 z a b i e g: Przemycanie otrzymanej już ultramaryny. Ma miejsce tutaj jedynie zabrudzenie się, trudne do usunięcia. Urządzenie w pobliżu umywalni wskazane.

4 z a b i e g: również nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa, polega on bowiem na zmieleniu mokrej masy, otrzymanej przy zabiegu trzecim.

5 z a b i e g: prasowanie.

6 z a b i e g: suszenie. Ponieważ wyrób ultramaryny jest zawsze masowy, to i suszenie jest rozwinięte na szerszą skalę; suszarnie zazwyczaj są większe, pracuje tam większa ilość robotników i dlatego uwagi o dobrym przewietrzaniu, przytłoczone wyżej, mają w tym wypadku duże zastosowanie:

7, 8, 9 z a b i e g i: mielenie, przesiewanie i mieszanie suchej ultramaryny.

Wszystkie te trzy zabiegi są specjalnie przykre. I jeżeli widzimy przy przerobie ochr ludzi całkowicie żółtych, to tutaj wygląd wszystkich jest niebieski. Ponieważ ultramaryna jest bardzo drobna, przeto pył ultramaryny jest również łatwo wchłaniany przez pracujących przy tych zabiegach. Tutaj wentylacja, dobrze działająca, i zaopatrzenie pracowników w odpowiednie maski jest rzeczą ważną.

Błękit paryski.

Wyrób błękitu paryskiego nie przedstawia specjalnego niebezpieczeństwa. Odbывается ten wyrób drogą strącania w wodnym roztworze;

poza silnym, dość trudnym do usunięcia zanieczyszczeniem rąk, niczego specjalnego notować nie ma potrzeby. Natomiast uwagi, przytłoczone wyżej, przy suszeniu, przemiale i przesiewaniu ultramaryny, mają tutaj zastosowanie w większym jeszcze stopniu.

Sadza.

Jakkolwiek sadza nie jest również trująca, to jednak praca przy wyrobie sadzy jest specjalnie ciężka, może najcięższa i najbardziej przykra ze wszystkich wyżej wymienionych. Pomijając pracę przy obsłudze samych pieców, specjalnie ciężkim jest opróżnianie komór z nagromadzonej w nich sadzy.

Opróżnianie komór musi być skutecznie możliwie szybko i bezzwłocznie po ugaszeniu palenisk, aby możliwie jaknajmniej ostudzać komory. To szybkie opróżnienie komór musi następować i dlatego, że pracujący nie mogą długo przebywać w nagranych silnie komorach, gdzie o wentylacji nie może być mowy. Zazwyczaj specjalnej odzieży nie noszą.

Zakładanie płaszczy na ubranie jest prawie niemożliwe, z powodu panującego gorąca. W maskach praca niemal niemożliwa. Po wyjściu z komór, robotnicy wyglądają bardziej czarni od murzynów. Jak zabezpieczyć pracowników przed wchłanianiem sadzy i jak zabezpieczyć od tych specjalnie ciężkich warunków pracy, sprawa nie jest rozstrzygnięta.

Czernie.

To samo prawie co o sadzy, można do pewnego stopnia powiedzieć i o różnych czerniach, praca jednak tam jest nieporównanie mniej uciążliwa, niż przy wyrobie sadzy.

Bronzy.

Bronzy (u nas wyrabia się bronz alumiiniowy) których produkcja zaczęła się u nas rozwijać na kilka lat przed wojną, z natury swojej nie przedstawiają niebezpieczeństwa, powodują duże niebezpieczeństwo przy ich wyrobie, tym większe, że wielkość pyłu bronzów jest b. mała np. pył alumiiniowy zawiera cząsteczki od 20 do 50 mikronów, bronz miedziowy tak samo; przy tym bronzy te są bardzo lekkie i wchłaniane łatwo w płuca.

Rozdrabnianie otrzymanych stopów w maszynach rozdrabniających w celu otrzymania pyłu o takim drobnym rozproszkowaniu jest b. przykre dla zatrudnionych przy tym, a jeszcze bardziej przykre, o ile to rozdrabnianie odbywa się drogą rozpylania. Nie można tutaj pominąć niebezpieczeństwa, zagrażającego już nie tylko zdrowiu, lecz i życiu zatrudnionych; to niebezpieczeństwo polega na często zdarzających się przy wyrobie bronzu alumiiniowego pożarach, po-

wstających przez samozapalanie się: (wytwórnie często zupełnie nieprzewidziane stają się pastwą gwałtownych pożarów).

To byłby przegląd niebezpieczeństw przy wyrobie barw z natury swojej nieszkodliwych. Jak widzieliśmy, wyrób tych barw jest szkodliwy tylko w niektórych stadiach. Inaczej przedstawia się sprawa wyrobu barw trujących, tam niebezpieczeństwo czyha na każdym kroku, przy każdym zetknięciu się.

Biel ołowiana.

Na pierwszym miejscu należy postawić wyrób bieli ołowianej i wszystkich związków ołowiu. Niezależnie od metody, jaką przeprowadzany jest wyrób bieli ołowianej (metody: holenderska, francuska, klagenfurcka, niemiecka) pociąga on za sobą zawsze niebezpieczeństwo.

Musimy zaznaczyć, że najbardziej niebezpiecznym jest zabieg zeszkrobrywania i zbierania z płytek ołowianych puszystej masy, wytworzonej na tych płytkach i stanowiącej biel ołowianą.

Do jakiego stopnia praca przy wyrobie bieli ołowianej jest szkodliwa dla zdrowia robotników, niech świadczy informacja, podana w swoim czasie przez długoletniego dyrektora fabryki bieli ołowianej w Rydze, z której wynika, że najdłuższy okres czasu, przez jaki może pracować robotnik przy jej wyrobie, wynosi zaledwie 8 lat, po czym staje się on zupełnym inwalidą, niezdolnym do pracy, o ile oczywiście przeżywa i ten czas. Tę samą ściśle informację autor otrzymał od dyrektora fabryki bieli ołowianej w Tallinie.

Pomimo to przemysł ten znajduje zawsze chętnych do pracy. Przynętą do niej jest wysoka stosunkowo płaca; robotnik dostawał zawsze trzykrotnie wyższą stawkę, niż robotnicy w innych działach tej samej fabryki.

Czy ta trzykrotna stawka jest ekwiwalentem za przedwczesną utratę zdrowia, nie będziemy się tutaj rozводzili, powiemy tylko, że maksymalny okres możliwości pracy, wynoszący 8 lat, mógłby być podwojony, gdyby prawodawstwo ograniczyło czas pracy, np. do 4 godzin dziennie, jak to przewiduje prawodawstwo niektórych państw przy wyrobie i stosowaniu niebezpiecznych dla zdrowia materiałów.

Żółcień chromowa.

Literatura i prawodawstwo dość dużo mówią o szkodliwości bieli ołowianej, jak również minii ołowianej i gleyty, ale literatura i prawodawstwo pomijają daleko bardziej szkodliwe i niebezpieczne barwiny, a tymi są żółcień chromowa, żółcień cynkowe, zielenie chromowe i cynkowe, których wyrób u nas jest bardzo rozpowszechniony.

Jeżeli można mówić o zastępowaniu bieli ołowianej, np. bielą cynkową, to zastąpienie wymienionych rodzajów barw innymi technice do-

tyczczas prawie się nie udało. Dają one niezliczoną ilość odcieni, niezbędnych technice malarско-lakierniczej, są stosunkowo bardzo tanie, odznaczają się wyjątkowo dużą siłą krycia. Dlatego też ze stosowaniem ich w dalszym ciągu trzeba się poważnie liczyć; tym nie mniej, świadomość ich szkodliwości, jako związków ołowiu i chromu, musi być brana pod uwagę. Wszystkie te barwiny otrzymuje się drogą moką.

Do wyrobu żółcień chromowych stosuje się octan ołowiany b. szkodliwy — tzw. cukier ołowowy i dwuchromian potasowy lub sodowy, również szkodliwy.

Zetknięcie się z tymi substancjami już przy ważeniu ich przedstawia dla robotników znaczne niebezpieczeństwo. Niebezpieczeństwo to zachodzi dalej przy wyrobie żółcień chromowych, szczególnie przy zetknięciu się z raną, zadrażnieniem, powodując one bowiem bardzo trudne gojenie się.

Suszenie, mielenie i przesiewanie tych barw powoduje wchłanianie ich w płuća, co już ze względu na składniki—sole ołowiu i chromu — powiększa niebezpieczeństwo, tym groźniejsze, że trzeba, przyznać, zupełnie lekceważone tak przez nadzór, jak i przez robotników i to wyłącznie z powodu nieświadomości.

Jeżeli prawodawstwo przewiduje zabezpieczenia przy wyrobie i stosowaniu bieli ołowianej, nieco zbyt rygorystyczne traktowanie minii ołowianej, to daleko bardziej winno się wglądać w wyrób tych barw, jak również ostrożności muszą być zachowane przy stosowaniu ich, o czym będziemy mówić później.

Do pewnego stopnia zrobiono u nas pewien wyłom: pod wpływem sfer lekarskich zabroniono w niektórych wypadkach stosowania żółcień chromowych do opakowania specyfików; do malowania papieru do tego opakowania na żółty kolor zaczęto stosować żółcień kadmowy.

Żółcień kadmowy.

Żółcień ta, pomimo jej trwałości i pięknych odcieni, nie może znaleźć szerszego zastosowania z powodu wysokiej ceny kadmu.

Żółcień barwa.

W technice malarskiej żółcień barwa nie ma zastosowania, znajduje zaś zastosowanie do podbarwiania na kolor żółty masy zapalnej do zapatek; ze względu na jej trujące własności, uważamy za wskazane wymienienie jej.

Niebezpieczeństwo przy jej wyrobie zachodzi przy suszeniu, mieleniu i przesiewaniu.

Farby miedziowe

Miedziowe barwiny, tzw. bremeński błękit oraz lazuryt, znajdujący zastosowanie przy robotach klejowych i wapiennych, a specjalnie przy robotach dekoracyjnych „fresco”, są również bardzo szkodliwe dla zdrowia, tak przy wyrobie, jak

i przy ich stosowaniu; ze względu na ich małą produkcję dłużej nie będziemy się nimi zajmować.

Biel antymonowa.

O ostrożnościach przy wyrobie bieli antymonowej, niezmiernie trującej, nie będziemy również wspominać, ponieważ u nas nie jest ona wyrobiana, a była zawsze sprowadzana ponieważ zaś stosowanie jej jest coraz szersze, ze względu na jej wyjątkowo dobre własności, poruszymy to w dalszym ciągu, kiedy będziemy mówić o stosowaniu jej.

Minia ołowiana.

W mniejszym stopniu od bieli ołowianej jest niebezpieczna minia ołowiana i glejta. Produkcja jej jest u nas dość znaczna.

Szkodliwość tak minii, jak i glejty, jako związków ołowiu, jest znana.

Przy wyrobie minii ołowianej, jak i glejty największe niebezpieczeństwo grozi przy rozdrabnianiu, wyjmowaniu z pieca, przesiewaniu i pakowaniu; przy tych zabiegach niebezpieczeństwo, zagrażające zdrowiu robotników, jest wyjątkowo duże. I dlatego odpowiednie zabezpieczenie jest rzeczą dużej wagi.

O niebezpieczeństwie przy stosowaniu obydwóch tych barwin powiemy niżej.

Barwiny pokostowe — Lakier — Pokosty.

Skończywszy przegląd suchych barwin, przejdziemy teraz do omówienia niebezpieczeństwa, zachodzącego przy wyrobie barwin olejnych, emalii, lakierów, sykatywów i pokostów.

Jeżeli będziemy porównywać niebezpieczeństwo, zachodzące przy wyrobie barwin suchych, to tutaj niebezpieczeństwo to jest znikome, albo go nie ma wcale.

Jeżeli chodzi o barwiny pokostowe i emalie, to zachodzi ono wyłącznie przy odważaniu, o czym, omawiając suche barwiny, nawet nie wspominaliśmy. Przy wyrobie pokostowych barwin, po odważeniu zalewa się suche barwiny bądź pokostem, bądź lakierem, bądź olejem i poddaje się mieszanii na walcowych czy innych maszynach, wykluczonym jest przeło jakiegokolwiek wchłanianie pyłu itp. Nawet stosowanie w wytwórniach barwin olejnych tak trujących barwin, jak biel ołowiana, biel antymonowa i minia ołowiana, nie przedstawia niebezpieczeństwa.

Lakier olejny.

Wyrób lakierów olejnych nie przedstawia również żadnego niebezpieczeństwa.

Warzelnia sama, zwana kuchnią lakierniczą, może być nawet uważana za sanatorium dla płucno chorych, o ile oczywiście będzie posiadać odpowiednio urządzone i dobrze działające wyciągi. Przy topieniu bowiem kopali wydziela się

b. duża ilość lotnych części, od 25 do 33%. Gdy wyciągi dobrze działają, praca przy topieniu kopali, żywic czy asfaltu bynajmniej nie jest przykry. Znany jest fakt, że w Austrii, a specjalnie w Wiedniu, gdzie zamieszkiwała znaczna ilość Włochów, dla których klimat Wiednia był za ostry, wskutek czego zapadali oni na płuca, było zawsze dużo Włochów, zagrożonych gruźlicą. Chętnych do pracy w fabrykach lakierów, gdzie odyskiwali oni zdrowie.

Zagęszczone oleje.

Przygotowanie zgęszczonych olejów, których każda wytwórnia lakierów potrzebuje zawsze w bardzo dużych ilościach, również nie jest przykre; praca tutaj odbywa się w szczelnie zamkniętych kotłach i wydzielający się na zewnątrz sam przez się przykry zapach lotnych części, wydzielających się przy zagęszczaniu oleju, nie jest przykry.

Rozcieńczanie.

Rozcieńczanie lakierów terpentyną względnie benzyną, o ile odbywa się przy dobrze urządzonych wyciągach, nie jest przedmiotem narzekań ze strony zatrudnionych w gorzelniach — kuchniach lakierniczych.

Zrozumiałym jest, że rozcieńczanie nie powinno mieć miejsca w żadnym wypadku w tym samym pomieszczeniu, co topienie kopali i żywic ze względu na bardzo duże niebezpieczeństwo pożarowe, szczególnie o ile do rozcieńczania używa się benzyny. Najzdrowsze i najbardziej pożądane przez zatrudnionych warunki mają miejsce wtedy, gdy rozcieńczanie odbywa się na wolnym powietrzu, pod daszkiem, obok warzelni.

Wszystkie lepiej urządzone wytwórnie lakierów posiadają dobre urządzenia wyciągowe; oczywiście jest, że „fabrykuje” się lakiery i w rozmaitych suterynach, gdzie o jakimkolwiek bądź zabezpieczeniu nie ma mowy. W swojej praktyce autor miał możność widzieć takie pseudofabryki lakierów, które urągały najprymitywniejszym wymaganiom.

W jednej z takich wytwórni kuchnia, w której gotowano lakiery, niczym nie różniła się od zwykłej kuchni w gospodarstwie domowym, była postawiona bezpośrednio przy jedynych drzwiach wyjściowych. Okna w suterynie były zakratowane. W razie pożaru, (a w danym przypadku wypadkiem byłoby, gdyby pożar nie wybuchł) nie było żadnego wyjścia. Tego rodzaju „fabryki” nie mające żadnej racji bytu, powinny być bezwarunkowo likwidowane, jako urągające najprymitywniejszym wymaganiom pod każdym względem.

Sykatywy.

Wyrób sykatyw, trzeba by tu przyznać, nie wszędzie jest właściwy. Do wyrobu sykatyw obok olejów, żywic, używa się flenków metali, a więc kobaltu, manganu i ołowiu, tzw. glejty.

Stosowanie manganu i kobaltu nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa dla zdrowia robotników.

Inaczej się sprawa przedstawia przy stosowaniu glejty, która jako związek ołowiu przedstawia duże niebezpieczeństwo, o tyle jednak groźniejsze, że wysypuje się proszek glejty do gorącego waru — bądź oleju, bądź żywicy. Zastosowanie innego, właściwego sposobu, mianowicie dodawanie tejże glejty, uprzednio na młynku mielonej z ołowiem, niebezpieczeństwo znacznie zmniejsza, wychodzi zawsze na dobre przy gotowywanej sykatywie, tym więcej, o ile sykatywę robi się na kalafonii (tzw. żywiczany).

Egzema terpentynowa.

Przy wyrobie lakierów zachodzi jednak pewne niebezpieczeństwo, na szczęście groźne tylko dla nielicznych. Chodzi o tak zwaną egzemę terpentynową.

Człowiek, który ma skórę wrażliwą na terpentynę, zasadniczo nie może pracować w wytwórni lakierów. W swojej praktyce autor spotkał tylko 3 podobne wypadki. We wszystkich tych wypadkach robotnicy musieli porzucić pracę.

Pożary. Drugie niebezpieczeństwo, zachodzące stosunkowo często w wytwórniach lakierów, to niebezpieczeństwo pożarowe; zachodzi ono przeważnie przy zagęszczaniu olejów przy dość wysokiej temperaturze, dochodzącej do 305—310°. Pomimo, że pracownik uważa na termometr, to jednak zdarza się niekiedy, że przeoczy dopuszczalną granicę i olej zapala się.

Zrozumiałym jest, że automatycznie następuje wzrost temperatury. Przy dobrej organizacji wytwórni niebezpieczeństwo pożarowe nie jest jednak wielkie, przede wszystkim wytwórnia powinna posiadać i przeważnie posiada butle z kwasem węglowym, który jest niezbędny, np. przy przeróbce kalafonii na estry kalafoniowe i bardzo potrzebny przy gotowaniu oleju.

Intensywny dopływ dwutlenku węgla do kotła, w którym powstał pożar, znacznie zmniejsza niebezpieczeństwo pożarowe i ogień przeważnie zostaje ugaszony.

Szmaty nasyczone lakierami. Drugie niebezpieczeństwo, w lecie bardzo groźne, to pozostawienie w miejscu pracy szmat, służących do czyszczenia maszyn, kotłów i sprzętu. Szmaty te, nasyczone olejem, lakierem i terpentyną, mają własności samozapalania się.

Summary: The author draws attention to the danger to workers through inhaling large quantities of paint finely ground and stresses the necessity of good ventilation and gas-masks. Special attention should be taken by those handle ou white lead and chrom yellow.

Résumé: L'auteur remarque le danger menaçant les travailleurs à cause de l'absorption de grandes quantités des pigments pulvérisés, par ex. ocre, ultramarine, blanc de zinc. Il exige une bonne ventilation des placements du travail et des masques de gaz pour les travailleurs.

L'auteur recommande des précautions spéciales pendant la production du blanc de plomb et du jaune de chrome.

Zadania i potrzeby przemysłu farb i lakierów

Inż. Wacław Sapiński

Zadaniem, jakie ma spełniać przemysł farb i lakierów w ramach ogólnej gospodarki społecznej, jest ochrona najważniejszych tworzyw technicznych, a więc stali, żelaza, innych metali i drzewa przed korozją i zniszczeniem. Celowi temu służą wytwarzane przez nasz przemysł pokosty, lakiery, farby olejne i emalie, będące skomplikowanymi mieszaninami bardzo dużego asortymentu surowców z najróżniejszych dziedzin chemii organicznej i nieorganicznej.

Poza tym do przemysłu farb i lakierów zalicza się produkcję tzw. farb suchych, tj. substancji stałych w stanie bardzo daleko posuniętego rozdrobnienia, posiadających zdolność krycia i nadawania koloru w emaliach i farbach olejnych. Farby suche są więc półproduktami w stosunku do właściwych wyrobów gotowych przemysłu farb olejnych i lakierów, a niezależnie od tego znajdują szereg zastosowań w innych gałęziach przemysłu i w konsumpcji bezpośredniej.

Zgodnie z powyższym dzielimy zakłady, podległe Zjednoczeniu, na dwie grupy:

- 1) wytwórnie bieli cynkowej, ultramaryny, farb strąconych, ziemnych i innych farb suchych,
 - 2) wytwórnie farb olejnych, lakierów i emalii.
- Te dwie grupy zostaną oddzielnie niżej omówione.

W roku 1945, w okresie organizowania Zjednoczenia, objęte przezeń zakłady były częściowo lub całkowicie zniszczone wskutek działań wojennych. Z niektórych wywieziono wszystkie maszyny do Niemiec; urządzenia, ocalałe w innych, były przestarzałe i zużyte. Surowców i półproduktów, poza skromnymi remanentami poakupacyjnymi, brakowało i nie było możliwości ich nabycia zarówno w kraju, wskutek nikłej lub żadnej produkcji, jak i zagranicą, z braku dewiz. W tych warunkach trudno mówić o gospodarce planowej. Panowała wszechwładnie improvisacja, przy czym najtrudniejszym zadaniem było zapewnienie ciągłości zaopatrzenia w surowce. Dopiero powoli przemysł zaczął krzepnąć organizacyjnie, uzyskano kredyty obrotowe przecho-

nano instytucje nadrzędne o konieczności zaopatrzenia w najniezbędniejsze surowce i wreszcie zaczęło je nawet uzyskiwać z przydziałów.

W najtrudniejszym okresie początkowym, który obecnie mamy już za sobą, z konieczności położyliśmy największy nacisk na rozwój produkcji wytwórni grupy pierwszej, które łatwiej można było zaopatrzyć w surowce, tym bardziej, że niektóre wyroby gotowe tej grupy, jak biel cynkowa i minia ołowiana, stanowiły cenny artykuł eksportowy.

Pierwszym przemysłem, który został z całym rozmachem uruchomiony, była produkcja bieli cynkowej i minii ołowianej. Obie wytwórnie: Huta Feniks i Huta Marta zostały w stosunkowo krótkim okresie czasu przy ogromnym wysiłku ze strony załogi i kierownictwa odremontowane, uzupełniono ich wyposażenie techniczne i rozpoczęto normalną pracę. Przez pewne zmiany w organizacji i w technice produkcji podniesiono zdolność produkcyjną bieli cynkowej z przedwojennej, wynoszącej 550 ton miesięcznie do 750 ton miesięcznie, a dalsze usprawnienia pozwalają się spodziewać, że w roku 1948 osiągniemy 1.000 ton miesięcznie. W Hucie Marta oprócz bieli cynkowej produkujemy minię ołowianą (50 ton miesięcznie). Uruchomiono tam również wytwórnię beczek, zaopatrzoną w maszyny częściowo własnej konstrukcji, co pozwoliło na opacowanie istniejących trudności w zakresie opakowań. Wreszcie również w Hucie Marta uruchomiliśmy ostatnio instalację do produkcji chlorku cynku w roztworze (80 ton miesięcznie). Obecnie opracowuje się aparaturę do otrzymywania sproszkowanego chlorku cynku (20 ton miesięcznie), który jest poszukiwanym artykułem eksportowym.

Dużo trudniejszym było uruchomienie przemysłu ultramarynowego, ze względu na bardzo daleko posunięte zniszczenie przejętych przez Zjednoczenie wytwórni (100% w Warszawie, 80% w Kaliszu, 50% w Pruszkowie). Obecnie proces odbudowy wytwórni został ukończony, fabryka kaliska produkuje ponad 20 ton, połączone fabryki pruszkowskie 30 ton, łączna produkcja miesięczna wynosi ponad 50 ton. Po przeprowadzeniu pewnych zmian organizacyjnych i przy niewielkich inwestycjach produkcja będzie mogła wzrosnąć do 80 ton miesięcznie. Dla dalszego wzrostu do 120 ton miesięcznie konieczne są już poważniejsze inwestycje, przewidziane w naszych planach. W chwili obecnej najtrudniejszym, nierozwiązalnym w ramach kompetencji Zjednoczenia problemem dość nieoczekiwane stało się, pozornie proste, zagadnienie ciągłości i równomierności dostaw surowców. W miarę możliwości, po przeprowadzeniu żmudnych i kłopotliwych badań laboratoryjnych i technicznych, z pełnym powodzeniem zastąpiliśmy importowaną dotychczas siarkę i krzemionkę przez produkty krajowe, nie obniżając jakości wyrobu gotowego. Takie same próby w za-

kresie kaolinów krajowych nie dały, jak dotychczas, wyników pozytywnych, wobec czego kaolin musi być importowany z Czechosłowacji.

O ile dostawa surowców krajowych nie napotyka w tym wypadku na poważniejsze trudności o tyle sprawy importowe okazują się tak skomplikowane, że w chwili obecnej grozi całkowite zatrzymanie produkcji z powodu braku tego jedynego surowca.

Farby ziemne, oparte na krajowych glinkach, produkujemy obecnie w jednej fabryce (Fidor), opartej o miejscowe źródła surowców. Produkcja ochr nie nasuwa zasadniczo trudności, jedynie podwyższenie jakości niektórych gatunków wymaga odpowiednich uzupełnień aparatury technicznej. Natomiast produkcja tak zw. laków barwnych, tj. glinek białych, barwionych organicznymi barwnikami zasadowymi, została całkowicie wstrzymana z powodu braku tych barwników, których ani z produkcji krajowej, ani z importu uzyskać nie można.

W okresie powojennym nie istniała zupełnie produkcja tzw. farb strącanych, to jest żółcieni chromowej, błękitu paryskiego i zieleni chromowej. Dla wypełnienia tej luki przestawiliśmy fabrykę farb suchych w Gryfogórze na produkcję farb strącanych i obecnie żółcień chromowa i błękit paryski są już produkowane, pokrywając na razie jedynie potrzeby wewnętrzne drugiej grupy wytwórni Zjednoczenia.

Wreszcie, nie posiadamy obecnie jeszcze w Polsce dostatecznej produkcji farb z tlenków żelaza (żółtych, czerwonych i czarnych), które są specjalnie ważne w związku z dużym zapotrzebowaniem na farby i lakiery do produkcji wagonów kolejowych. Laboratorium Zjednoczenia: opracowało ulepszone metody otrzymywania wysokogatunkowych, strącanych tlenków żelaza, jednak na przeszkodzie do uruchomienia produkcji stoi brak surowca podstawowego, jakim jest siarczan żelazowy. Zjednoczenie podjęło inicjatywę otrzymywania tego związku, jako produktu odpadowego w hutach. Prace przygotowawcze do rozpoczęcia produkcji są w toku.

Produkcja farb suchych wszystkich typów, omówiona wyżej, nie wyczerpuje bynajmniej potrzeb surowcowych dla zasadniczej produkcji Zjednoczenia (zakładów z grupy drugiej). Ponieważ jednak wytwarzanie pozostałych surowców i półproduktów nie wchodzi w zakres programu produkcyjnego Zjednoczenia — zostaną one omówione na innym miejscu.

Druga grupa zakładów wytwórczych obejmuje produkcję o charakterze podstawowym dla realizacji zasadniczych celów Zjednoczenia, a więc, jak już zaznaczono poprzednio, wytwarzanie pokostów, lakierów, farb i emalii na podstawie olejnej, olejno-żywicznej, żywicznej, asfaltowej i pochodnych celulozy.

Z uwagi na wielkie znaczenie tego przemysłu dla ochrony tworzyw przed korozją, metody pro-

dukcji, jakość surowców i półproduktów, ich ilościowy dobór i otrzymywane wyroby gotowe winny być stale kontrolowane przez odpowiednio wyszkolony personel w bogato wyposażonych laboratoriach. Z tego względu jedną z zasadniczych konieczności naszego Zjednoczenia już w pewnym okresie jego istnienia było zorganizowanie własnego laboratorium. Laboratorium to oprócz prac kontrolnych wykonało również cały szereg prac badawczych, opracowując metody produkcji żywic syntetycznych, fenolowo- i krezolowo- formaldehydowych, żywic, opartych na bezwodniku kwasu ftalowego, żywic mocniejszych i innych, wreszcie metody wytwarzania farb suchych, których produkcję już omówiono. Laboratorium badawcze stanowi cenny i wartościowy czynnik w pracy naszego przemysłu.

Dziesięć wytwórni farb olejnych, lakierów i emalii, podlegających Zjednoczeniu, są to zakłady małe, dość równomiernie rozrzucone po całym obszarze państwa z małymi wyjątkami — na dość prymitywnym poziomie technicznym i o zasadniczo uniwersalnym programie produkcyjnym, co z kolei powoduje konieczność posiadania w każdej z nich ogromnego asortymentu surowców. Taki stan rzeczy wymaga przebudowy od podstaw. Już obecnie, przy bardzo ograniczonych możliwościach ze względu na ciasne pomieszczenia i nieodpowiednie warunki lokalne, wprowadziliśmy specjalizację poszczególnych wytwórni w pewnych tylko kategoriach wyrobów gotowych. A więc tylko trzy wytwórnie produkują obecnie wyroby nitrocelulozowe i również tylko trzy — wyroby spirytusowe. Jedną z wytwórni specjalizujemy w masowych wyrobach asfaltowych. Wymaga to z kolei pewnych przesunąć w wyposażeniu wytwórni w aparaturę i urządzenia maszynowe. Tego rodzaju posunięcia stanowią jednak tylko półśrodki. Posiadamy znacznie dalej idący plan przebudowy struktury naszego przemysłu. Przewiduje on budowę jednej wielkiej wytwórni w Gliwicach o produkcji rocznej 5.000 ton i rozbudowę 4 dalszych zakładów, już czynnych, do produkcji 7.000 ton rocznie. W końcowej fazie rozbudowy dysponowalibyśmy zatem pięcioma dużymi wytwórniami o łącznej produkcji 12.000 ton, a zatem przeszło trzykrotnie większej od obecnej. Wytwórnie te związane by zostały terenowo z wielkimi centralami odbiorczymi dla wyrobów gotowych, a więc znajdować się będą w Zagłębiu Węglowym, w rejonie portów ujścia Wisły i w centralnych ośrodkach przemysłu włókienniczego i metalowego.

Jedną z wytwórni przeznaczymy na wytwórnienie tych półproduktów, których nie może nam dostarczyć przemysł zorganizowany w innych Zjednoczeniach branżowych. Specjalnie ważną byłaby w tym wypadku produkcja żywic syntetycznych wszystkich typów. Półprodukty te, będące podstawą nowoczesnych lakierów i emalii,

w pewnym zakresie produkujemy już obecnie w wytwórni w Oliwie, gdzie uruchomiliśmy oddział żywic fenolowo- i krezolowo- formaldehydowych czystych i modyfikowanych. Produkcja Oliwy pokrywałaby nasze zapotrzebowanie w tym zakresie, gdyby nie brak przydziałów podstawowego surowca, jakim jest krezol.

Proponowana przez nas przebudowa struktury przemysłu da wyraźne korzyści w obniżeniu kosztów produkcji przez zmniejszenie kosztów administracyjnych i ogólnych i scentralizowania ośrodków dyspozycyjnych. Wytwórnie małe, z różnych względów nie nadające się do rozbudowy, zostałyby ostatecznie zdemontowane, lub oddane przemysłowi miejscowemu.

Realizacja programu rozbudowy wymaga jednak poważnych kredytów (około półmiliardowych) i kilku lat czasu. W okresie przejściowym rosnące ciągle zapotrzebowanie przemysłów, odbierających nasze wyroby, powoduje konieczność wykorzystania maximum zdolności produkcyjnej tych warsztatów, jakie posiadamy. Pełna realizacja planu trzyletniego spowoduje tak duży wzrost zapotrzebowania na nasze wyroby, iż przypuszczamy, że w okresie przejściowym do wykonania samych zamówień państwowych będziemy zmuszeni wciągnąć do bliższej współpracy również zakłady przemysłu miejscowego i prywatnego.

Naszkicowane niżej ogromne możliwości i plany rozwojowe przemysłu farb i lakierów nie powinny jednak odwracać uwagi od stanu obecnego, który bynajmniej nie przedstawia się różowo. (Walczymy z ogromnymi trudnościami, wśród których niepoślednią rolę grają trudności technicznej natury). Produkcja nasza przewiduje import stosunkowo dużych ilości surowców. Wadliwa i skomplikowana organizacja wymiany z zagranicą uniemożliwia dotychczas jakiekolwiek planowe zaopatrzenie się w nie. Tylko przyznanie określonego kredytu dewizowego, w ramach którego moglibyśmy prowadzić planowe zakupy surowców zagranicznych, nie obciążone zbyt dużym bałastem niekończących się nigdy formalności, ruszyłoby z miejsca sprawę postawienia produkcji na należytych poziomach jakościowym i ilościowym.

Również i w zakresie wewnętrznym rozwój naszej produkcji jest hamowany, tym razem przede wszystkim trudnościami natury finansowej. Mijmy nadzieję, że wprowadzona nowa organizacja finansowania produkcji wprowadzi bardziej prawidłowe stosunki w tym zakresie.

Wreszcie ostatnia i może najpoważniejsza trudność. Produkcja przemysłowa jest wykonywana przez człowieka i dla człowieka. Znane wszystkim braki w wyposażeniu personelu wszystkich typów i na wszystkich szczeblach organizacyjnych powodują, że o wartościowego człowieka do pracy coraz trudniej. Brak wartościowych i wykwalifikowanych robotników, brak specjali-

stów - techników i inżynierów, brak nawet odpowiednich kandydatów na kierowników wytwórni.

Sądźmy, że przyszłość te braki usunie i wówczas wysiłki nasze dla postawienia przemysłu farb i lakierów na poziomie, odpowiadającym stawianym mu przez gospodarkę społeczną wymaganiom, łatwiej i szybciej zostaną uwieńczone pomyślnymi rezultatami.

Summary: The author is discussing the most important post-war tasks of the Union of the Paints and Varnishes

Industry and the difficulties the Union was overcoming in the period of organisation and has to overcome now at the development of polish varnishes industry.

Résumé: L'auteur décrit les problèmes les plus importants que l'Union de l'Industrie des Peintures avait à résoudre après la guerre et les difficultés qu'elle avait à surmonter par rapport à l'organisation et le développement de l'industrie polonaise des peintures et vernis.

Planowanie materiałowe w przemyśle farb olejnych, lakierów i emalii

Inż. ZYGMUNT SŁAWIŃSKI

Szczupłe ramy niniejszego artykułu pozwalają na omówienie jedynie wąskiego fragmentu z bogatej dziedziny zagadnień gospodarki planowej. Dlatego też jako temat wybrana została tylko metoda planowania materiałowego przy produkcji farb olejnych, lakierów i emalii. Celowo pominięto pozostałe artykuły, wytwarzane w ramach Zjednoczenia, tj. biel cynkową, minię ołowianą, ultramarynę i farby suche, ponieważ dla nich planowanie materiałowe jest sprawą bardzo prostą; artykułów produkowanych jest nie wiele, a ponieważ zasadniczo istnieje zależność wprost proporcjonalna między zużyciem surowców a ilością wyprodukowanego wyrobu gotowego, wystarczy pomnożyć planowane cyfry produkcji każdego artykułu przez odpowiednie współczynniki, tak zwane normy zużycia surowców, aby otrzymać potrzebne ilości tych ostatnich.

Inaczej jest w przemyśle farb olejnych, lakierów i emalii. Zarówno charakter wyrobów gotowych, jak i surowców powoduje konieczność planowania nie indywidualnego, lecz grupowego, co zmusza do zupełnie innego podejścia do tematu. Te specjalne cechy charakterystyczne metody planowania grupowego omówione zostaną poniżej.

Produkty, używane przez fabryki farb olejnych, lakierów i emalii, mają charakter mieszanin (głównie roztworów koloidalnych i zawiesin) o określonych własnościach technicznych, uwarunkowanych przez sposób ich stosowania. Wobec ogromnej różnorodności zastosowań we wszystkich niemal bez wyjątku przemysłach i daleko idącej możliwości zmiany składu mieszanin, istnieje bardzo znaczna ilość typów wyrobów gotowych, przyczem zawsze jest możliwość dostosowania się do specjalnych wymagań odbiorcy przez opracowanie nowej recepty technicznej. Taka struktura wytwarzania wyklucza stosowanie w większych rozmiarach produkcji na zapas określonych z góry typów wyrobów, raczej przeciwnie, regułą jest produkowanie na ściśle określone zamówienie odbiorcy.

Przemysł omawiany stosuje bardzo dużą ilość surowców, przyczem bardzo często nie są to określone indywidua chemiczne, lecz produkty

naturalne, (np. oleje schnące, żywice, farby ziemne) o własnościach zmiennych w szerokich granicach. Surowce mogą przytem przynajmniej częściowo zastępować się nawzajem. Można więc np. wyprodukować emalię białą na bieli cynkowej, na litoponie, na bieli tytanowej, na bieli ołowianej itd. Kryterium do stosowania tego czy innego surowca są nie tylko własności techniczne otrzymanego wyrobu gotowego, ale często i cena surowca, a jak obecnie, również i możliwości zaopatrzenia się w niego. Ciasnota surowcowa, która bynajmniej nie maleje, wymaga zastępowania chwilowo brakujących surowców przez inne, będące na razie do dyspozycji (nie zawsze zresztą gorsze).

Nie może zatem być mowy o stałym składzie produkowanych wyrobów gotowych. Przepis, tzw. recepta techniczna ma charakter jedynie orientacyjny, i musi być stale opracowywana na nowo przez kierownictwo techniczne wytwórni w zależności od asortymentu i własności posiadanych surowców oraz od każdorazowych wymagań odbiorców.

Do przyczyn, spowodowanych przez technikę produkcji, dochodzą inne, wynikające ze struktury organizacyjnej tej gałęzi przemysłu.

Przemysł farb olejnych, lakierów i emalii jest u nas zorganizowany w całym szeregu drobnych wytwórni, o ilości pracowników, rzadko przekraczającej cyfrę 50 osób. Kierownictwo techniczne tych zakładów znajduje się na bardzo różnym poziomie, od majstersko-rzemieślniczego ujmowania spraw technicznych aż do bardzo poważnego, naukowo-badawczego ich traktowania. Utrudnia to bardzo jednolite kierowanie całością przemysłu. Najprostszą drogą poprawy istniejącego stanu rzeczy byłoby skomasowanie istniejących wytwórni w dwie lub trzy, o dużej zdolności produkcyjnej, które bylibyśmy w stanie wyposażać w personel techniczny na odpowiednim poziomie. Jednak ciągle jeszcze nieukończony proces upaństwowiania przemysłu zamyka na razie przed nami tę drogę. W obecnej sytuacji prawnej musimy zachować dotychczasowe rozproszenie przemysłu i wobec znanego braku wykwalifikowanych sił technicznych godzić się z ko-

nieczności z bardzo nierównym poziomem kierownictwa i różnorodną techniką produkcji, a w związku z tym i różnorodną recepturą. Omówiona niżej technika i struktura przemysłu utrudnia bardzo stosowanie zasad gospodarki planowej.

Ten typ gospodarowania wymaga w zakresie materiałowym określenia z góry, obecnie — przynajmniej na pół roku naprzód, wyrobów, jakie mają być wytwarzane. Następnie, w zależności od planowanej produkcji — określenia ilości surowców potrzebnych do produkcji i ich minimalnych zapasów. Ponieważ planowanie, przynajmniej w ujęciu obecnie stosowanym, powoduje w odniesieniu do każdego planowanego artykułu konieczność wykonania całego szeregu dość skomplikowanych zestawień i obliczeń, postawiło to nas przed zadaniem skomasowania całego różnorodnego i zmiennego asortymentu wyrobów gotowych i surowców do niewielkiej stosunkowo ilości grup materiałowych, związanych podobieństwem składu, i techniki produkcji i planowania tylko w zakresie tych grup. W braku takiego ujęcia praca planowania wymagałaby wykonania tak wielkiej ilości operacji cyfrowych, że przekroczyłoby to możliwości fizyczne tej niewielkiej ilości personelu, jaką dla planowania możemy przeznaczyć. Poza tym praca ta nie miałaby żadnego uzasadnienia rzeczowego. Produkcja nasza jest przeznaczona dla niemal wszystkich gałęzi przemysłu, przyczem dla każdego z tych przemysłów wyroby nasze stanowią wprawdzie konieczną, ale bądź co bądź uboczną część zaopatrzenia materiałowego. Powoduje to, przy obecnych dość prymitywnych metodach planowania, nieumiejętność sprecyzowania przez odbiorców swoich zapotrzebowań często nawet ilościowo, a tymbardziej jakościowo, zwłaszcza na pół roku naprzód. Zbyt szczegółowe planowanie produkcji poszczególnych wyrobów nie ma więc żadnego sensu gospodarczego, bo zamówienia, które są właściwą podstawą wykonywanej produkcji odbiegają w bardzo szerokich granicach od zgłaszanych zapotrzebowań.

Po odpowiednim ugrupowaniu wyrobów gotowych i surowców należało znaleźć zależność między grupami wyrobów gotowych, a grupami surowców (względnie pojedynczymi surowcami), czyli opracować tzw. normy zużycia sur. Oóż, ponieważ poszczególne surowce są zużywane w różnych i zmiennych proporcjach do wyrobu produktów, należących do różnych grup wyrobów gotowych, nie ma prostej proporcjonalności między zużyciem surowców a produkcją i przemysł nasz nie jest w stanie podać takich norm zużycia surowców, jakie dadzą się w prosty sposób obliczyć dla produkcji artykułów jednorodnych. Nie można ich obliczyć ze stosowanych recept fabrycznych, a wszelkie próby stosowania przeciętnych recept zbiorowych dawały wyniki tak niedostateczne i wymagały w dodatku wykonywania tylu działań arytmetycznych, że musieliśmy ich czymprędzej zaniechać.

Przedwojenny, niezorganizowany przemysł prywatny rozwiązywał to zagadnienie w ten sposób, że przyjmowano zasadę bardzo wysokich zapasów magazynowych, (zwykle na poziomie przypuszczalnego jednorocznego zużycia) uzupełnianych w miarę potrzeby. W tych warunkach oczywiście łatwo było produkować elastycznie to, czego się odbiorcy w danej chwili domagali. Obecnie sytuacja zmieniła się radykalnie. Bogaty ongiś przemysł prywatny został zastąpiony przez przemysł państwowy, cierpiący na chroniczny brak kapitałów obrotowych. Przemysł ten na takie zapasy surowców, już choćby ze względów finansowych, na razie pozwolić sobie nie może. Poza tem notoryczny brak najistotniejszych surowców nie pozwala na prowadzenie takiego rodzaju polityki zaopatrzenia.

Dlatego przyjęliśmy odmienny system planowania zaopatrzenia w surowce, oparty na analizie danych statystycznych rzeczywistego zużycia i dwustopniowym planowaniu, najpierw grupowego zużycia surowców, a następnie poszczególnych surowców.

Przedstawia się on w sposób następujący:

1) **Klasyfikacja, nomenklatura i symbolika surowców i wyrobów gotowych.**

Przyjęta metoda pracy wymagała przede wszystkim możliwie jednolitego i pozwalającego na dokonywanie uogólnień sposobu zbierania danych statystycznych, a do tego pierwszym krokiem było ujęcie zarówno surowców jak i wyrobów gotowych w jednolity system. Przy jego opracowywaniu oparliśmy się na dziesiętnym systemie klasyfikacji Deweya i staraliśmy się ująć go możliwie szeroko, licząc się z tym, że opracowana nomenklatura będzie miała zastosowanie w całej działalności administracyjnej Zjednoczenia i podległych mu wytwórni, a więc przede wszystkim w księgowości i kalkulacji kosztów własnych (projektowanej również jako grupowa), planowania, statystyki, zaopatrzenia i sprzedaży. Z tego względu nawiązaliśmy przy symbolizacji surowców i wyrobów gotowych do obowiązującego nas jednolitego planu kont. Nomenklaturę statystyczną GUS w zakresie wyrobów gotowych staraliśmy się dostosować do naszych celów. W zakresie surowców jest ona bez wartości, dlatego została odrzucona i stosujemy ją jedynie tam, gdzie tego od nas wymagają czynniki nadrzędne (w formularzach statystycznych GUS, ostatnio w planie zaopatrzenia dla Centrali Zaopatrzenia P. Ch.).

Systematyka w zakresie surowców przedstawia się jak następuje:

30 **Surowce lakiernicze**

300 **Surowce do wyrobu i uszlachetniania żywic i olejów**

30000 Gliceryna

30001 Pentaerytryt

30002 Wapno

30003 Chlorek siarki

- 30010 Fenol
 30011 Krezol
 30012 Formaldehyd
 30013 Bezwodnik kwasu ftalowego
 30014 Mocznik
 30019 Inne surowce tego typu.
- 301 Spoiwa**
 3010 Oleje tłuste
 30100 Olej lniany, surowy i rafinowany
 30101 Olej lniany zagęszczony (standoel)
 30102 Olej tungowy (chiński olej drzewny)
 30103 Olej rycynowy
 30109 Inne oleje tłuste
 3011 Żywice naturalne
 30110 Kalafonia
 30111 Kopal Manila
 30112 Kopal Kongo
 30113 Szelak
 30119 Inne żywice naturalne
 3012 Żywice sztuczne (obcej produkcji)
 30120 Sole i estry kalafonii
 30121 Żywice ftalowe schnące
 30122 Żywice ftalowe nieschnące
 30123 Żywice fenolowe, rozpuszcz. w spirytusie
 30125 Żywice fenolowe modyfikowane (rozpuszczalne w olejach tłustych)
 30125 Żywice mocznikowe
 30126 Żywice winylowe
 30127 Żywice kumaronowe
 30129 Inne żywice sztuczne
 3013 Pochodne celulozy
 30130 Nitroceluloza
 30131 Acetoceluloza
 30139 Inne pochodne celulozy
 3014 Asfalty (bitumy)
 30140 Asfalty naturalne
 30141 Asfalty pochodzenia węglowego
 30142 Asfalty pochodzenia naftowego
 30149 Inne asfalty i bitumy
 3015 Chlorokauczuk
 3016 Plastyfikatory (zmiekczacze)
 30160 Fosforan trójkrezylu
 30161 Ftalan dwubutylu
 30162 Plastyfikatory chlorowane
 30169 Inne plastyfikatory
 3019 Inne spoiwa.
- 302 Rozpuszczalniki**
 3020 Rozpuszczalniki pochodzenia naftowego
 30200 Benzyna lakowa
 30201 Nafta
 30209 Inne rozpuszczalniki poch. naftowego
 3021 Rozpuszczalniki pochodzenia węglowego
 30210 Benzol
 30211 Toluol
 30212 Ksylol
 30213 Solwent nafta
 30219 Inne rozpuszczalniki poch. węglowego
 3022 Terpentyny
 3023 Alkohole
 30230 Alkohol metylowy
 30231 Alkohol etylowy
 30232 Alkohole butylowy i amylowy
 30239 Inne alkohole
 3024 Estry i Ketony
 30240 Aceton
 30241 Octan metylu
 30242 Octan etylu
 30243 Octan butylu
 30244 Octan amylu
 30245 Trudnołotne rozpuszczalniki nitrocelulozy
 30249 Inne estry lub ketony
 3025 Chloropochodne węglowodorów
 3029 Inne rozpuszczalniki
- 303 Farby suche, obciążniki i wypełniacze**
 3030 3036 Farby suche nieorganiczne
 3030 Biele mineralne
 30300 Biele cynkowe
 30301 Litopony
 30302 Biele tytanowe
 30309 Inne biele mineralne
 3031 Żółcienie i brunaty mineralne
 30310 Żółcienie chromowe (ołowiowe i cynkowe)
 30311 Żółcienie żelazowe, żółcienie oksydowe
 30312 Ochry
 30313 Umbry
 30319 Inne żółcienie i brunaty mineralne
 3032 Zielenie mineralne
 30320 Zielenie chromowe (ołowiowe i cynkowe)
 30329 Inne zielenie mineralne
 3033 Błękity mineralne
 30330 Ultramaryny
 30331 Błękity paryskie
 30339 Inne błękity mineralne
 3034 Czerwień i oranże mineralne
 30340 Czerwień żelazowa
 30341 Minia ołowiana
 30349 Inne czerwienie i oranże mineralne
 3035 Czernie mineralne
 30350 Sadze
 30359 Inne czernie mineralne
 3036 Inne farby suche mineralne

- 3037 Farby suche organiczne
 - 30370 Żółte
 - 30371 Zielone
 - 30372 Niebieskie
 - 30373 Fioletowe i wiśniowe
 - 30374 Czerwone światłotrwale
 - 30375 Czerwone mniej światłotrwale
 - 30376 Oranż
 - 30377 Czarne
 - 30379 Inne farby suche organiczne

- 3038 Bronzy metalowe
 - 30380 Bronzy srebrne
 - 30381 Bronzy złote

- 3039 Obciążniki i wypełniacze
 - 30390 Szpat ciężki i blanc fixe
 - 30391 Szpat lekki (gips)
 - 30392 Kreda
 - 30393 Kaolin
 - 30394 Mąka sżyłkowa, filling up
 - 30395 Ziemia krzemkowa
 - 30396 Mąka kwarcowa
 - 30399 Inne obciążniki i wypełniacze

304 Surowce do wyrobu suszek

- 30400 Związki kobaltu
- 30401 Związki manganu
- 30402 Związki ołowiu
- 30405 Kwasy naftenowe
- 30409 Inne surowce do wyrobu suszek

305 Suszki

- 30500 Suszki kobaltowe
- 30501 Suszki manganowe
- 30502 Suszki ołowiowe
- 30509 Suszki wielometalowe i inne

308 Woski i parafiny

- 30800 Parafina i cerezyna
- 30801 Woski różne

309 Inne surowce

Systematyka zaś w zakresie półwyrobów i wyrobów gotowych jak niżej:

8) Nomenklatura półwyrobów i wyrobów gotowych lakierniczych (Gr. 81).

S1 Półwyroby i wyroby gotowe lakiernicze

- S10 Półwyroby lakiernicze (produkcji własnej)
 - 8100 Półwyroby z oleju lnian. i innych olej. tłustych
 - 81000 Olej lniany rafinowany
 - 81001 Olej lniany zagęszczony Standoel
 - 81002 Olej lniany dmuchany
 - 81003 Olej tungowy zagęszczony
 - 81009 Inne półprodukty tego typu
 - S101 Półwyroby żywiczne
 - 81010 Kalafonia estryfikowana
 - 81011 Kalafonia zobojętniona wapnem

- 81012 Kopale wytopione
- 81013 Żywice fenolowe rozpuszcz. w spirytusie
- 81014 Żywice fenol. modyfik. (rozpuszczalne w olejach tłust).
- 81019 Inne półwyroby żywiczne
- 8102 Suszki stałe (nafteniany, żywiciany, linoleany Pb, Co, Mn etc.)
- 8106 Roztwory żywic naturalnych i sztucznych, także i olejowo-żywiczne
- 8107 Roztwory suszek
- 8108 Pasty z farb suchych
- 8109 Inne półprodukty lakiernicze

811 Wyroby gotowe na podstawie olejnej i żywiczno-olejnej

- 8110 Pokosty naturalne i sztuczne
- 8111 Lakiery olejne i syntetyczne, bezbarwne i barwne przezroczyste
- 8112 Farby olejne podkładowe
- 8113 Farby olejne do krycia i emalie wewnętrzne
- 8114 Emalie olejne zewnętrzne i specjalne (sygnałowe, wodoodp., kwasoodp., piecowe, izolacyjne, okrętowe, do szlancowania, do szlifowania)
- 8118 Rozcieńczalniki i zmywacze farb olejnych
- 8119 Różne wyroby olejne

815 Wyroby gotowe na podstawie nitrocelulozowej

- 8151 Lakiery nitrocelulozowe bezbarwne i barwne przezroczyste
- 8152 Emalie nitrocelulozowe podkład.
- 8154 Emalie nitrocelulozowe do krycia
- 8158 Rozcieńczalniki do lakierów nitrocelulozowych
- 8159 Różne wyroby nitrocelulozowe

816 Wyroby gotowe spirytusowe

- 8161 Lakiery spirytusowe bezbarwne i barw. przezroczyste
- 8164 Emalie spirytusowe (modelowe i inne)
- 8168 Rozcieńczalniki do lakierów spirytusowych
- 8169 Inne wyroby spirytusowe

817 Lakiery asfaltowe

- 8170 Lakiery czysto asfaltowe
- 8171 Lakiery asfaltowe o spoiwie mieszanym

819 Inne wyroby gotowe.

Podana wyżej nomenklatura stanowi tylko szkielet klasyfikacji. W praktyce stosuje się jeszcze przynajmniej dwie dodatkowe cyfry dla surowców, oraz specjalny, podwójny system symboliki dla jakości i koloru wyrobów gotowych.

Są to jednak dalsze szczegóły, które tu interesować nie mogą.

Klasyfikację surowców i wyrobów gotowych mieliśmy gotową na jesień roku ubiegłego. Wprowadziliśmy ją w życie z dniem 1.1.1947, aby dać pewien czas personelowi wytwórni na oswojenie się z tą dość rewolucyjną nowością. Dopiero zatem od stycznia roku bieżącego posiadamy cyfry statystyczne, dotyczące gospodarki materiałowej, ujęte jednolicie i pozwalające na stosowanie takich, czy innych uogólnień.

2) Statystyczne normy zużycia surowców.

Poszukiwanie zależności statystycznych między zużyciem surowców, a produkowanymi wyrobami gotowymi, wymaga posiadania danych z dłuższego okresu czasu, przynajmniej jednego roku. Tym niemniej, zmuszeni byliśmy przez okoliczności zewnętrzne, do opracowania tych zależności już na podstawie danych z czterech pierwszych miesięcy rb. Wskutek tego padane niżej cyfry mają charakter jedynie prowizoryczny i mogą ulec w przyszłości jeszcze pewnym zmianom i dalszemu opracowaniu.

Ze względów praktycznych musieliśmy żądać od opracowywanych statystycznych norm zużycia jak najdalej idącej prostoty w zastosowaniu. Wymagało to pomijania mniej istotnych szczegółów i przyjęcia całego szeregu dodatkowych założeń upraszczających, niekiedy zupełnie świadomie niecałkowicie odpowiadających rzeczywistości, niezbędnych jednak dla uzyskania schematu obliczeń możliwego do następnego stosowania w praktyce.

Przede wszystkim zatem założyliśmy, że zapas posiadanych przez wytwórnię półproduktów (gr. 810) jest wielkością stałą, wobec czego można przyjąć, że cała ilość surowców została zużyta na wytworzenie wyrobów gotowych. Pominęliśmy również załadnienie „robót w toku”, co wobec krótkiego okresu produkcyjnego w przemyśle farb olejnych, lakierów i emalii jest w pełni uzasadnione.

Wyrób żywic, jako tylko luźno związany z całością produkcji, planujemy oddzielnie, wobec czego zużycie surowców do wyrobu żywic z grup: 30—010 do 30—099 również planowane jest niezależnie.

Odnosnie wosków i parafiny (gr 30—8) przyjęliśmy, że są w całości zużywane na produkcję wyrobów z gr. 819. Wszystkie pozostałe surowce podzieliśmy na 3 zasadnicze grupy:

- 1) Spoiwa, dające po wyschnięciu wymalowania właściwą powłokę malarską.
- 2) Rozpuszczalniki — służące do rozpuszczania spoiw, względnie nadawania odpowiedniej konsystencji wyrobom gotowym.
- 3) Farby suche, obciążniki i wypełniacze — substancje stałe sproszkowane, nierozpuszczalne w spoiwach i rozpuszczalnikach, nadające wyrobom gotowym barwę i zdol-

ność krycia (ew. i inne własności), przy czym dwie pierwsze grupy podzieliśmy dalej na 4 podgrupy, zależnie od tego, czy są zużyte do wyrobów olejnych, nitrocelulozowych, spirytusowych, czy asfaltowych. Otrzymaliśmy w ten sposób 10 grup surowców:

- 1) Spoiwa do wyrobów olejnych;
- 2) Spoiwa do wyrobów nitrocelulozowych;
- 3) Spoiwa do wyrobów spirytusowych;
- 4) Spoiwa do wyrobów asfaltowych;
- 5) Rozpuszczalniki do wyrobów olejnych;
- 6) Rozpuszczalniki do wyrobów nitrocelulozowych;
- 7) Rozpuszczalniki do wyrobów spirytusowych;
- 8) Rozpuszczalniki do wyrobów asfaltowych;
- 9) Farby suche, obciążniki i wypełniacze;
- 10) Woski i parafiny.

Każdy z surowców, wzgl. grup surowców naszej nomenklatury przydzieliliśmy do jednej tylko z powyższych grup. Podział taki jest sztucznym, daleko idącym uproszczeniem, ponieważ cały szereg surowców jest stosowany przy produkcji różnych typów wyrobów gotowych. Odnosi się to np. do wielu żywic, rozpuszczalników z grupy węglowodnorodnych etc. Dlatego też nie mogliśmy takiego podziału zastosować od razu, przy zasadniczej klasyfikacji surowców.

Otrzymaliśmy w ten sposób następujące ugrupowania:

1) Spoiwa do wyrobów olejnych

30000 Gliceryna

- 1 Pentaerytryt
- 2 Wapno
- 3 Chlorek siarki

3010 Oleje tłuste — cała grupa

30110 Kalafonia

- 1 Kopal Manila
- 2 Kopal Kongo
- 9 Inne żywice naturalne

30120 Sole i estry kalafonii

- 1 Żywice ftalowe schnące
- 4 Żywice fenolowe modyfikowane
- 5 Żywice mocznikowe
- 7 Żywice kumaronowe
- 9 Inne żywice naturalne

3015 Chlorokauczuk

3019 Inne spoiwa

304 Surowce do wyrobu suszek — cała grupa

305 Suszki — cała grupa

2) Spoiwa do wyrobów nitrocelulozowych

30122 Żywice ftalowe nieschnące

30126 Żywice winylowe

3013 Pochodne celulozy — cała grupa

3016 Plastyfikatory — cała grupa

3) **Spoiwa do wyrobów spirytusowych**

30113 Szelak

30123 Żywice fenolowe rozpuszczalne w spirytusie

4) **Spoiwa do wyrobów asfaltowych**

3014 Asfalty — cała grupa

5) **Rozpuszczalniki do wyrobów olejnych**

3020 Rozpuszczalniki poch. naftowego — cała grupa

30210 Benzol

30211 Toluol

30212 Solwent - nafta

30219 Inne rozp. poch. węglowego

3022 Terpentyny

3025 Chloropochodne węglowodorów — cała grupa

3029 Inne rozpuszczalniki — cała grupa

6) **Rozpuszczalniki do wyrobów nitrocelulozowych**

30212 Toluol

3024 Estry i ketony — cała grupa

7) **Rozpuszczalniki do wyrobów spirytusowych**

30 - 23 Alkohole — cała grupa

8) **Rozpuszczalniki do wyrobów asfaltowych**

30212 ksyolol

9) **Farby suche, obciążniki i wypełniacze**

303 — cała grupa

10) **Woski i parafiny**

308 — cała grupa

Musieliśmy uwzględnić dwa odchylenia od zasady przydzielenia każdego surowca do jednej grupy. Część benzyny lakowej została przydzielona, jako zużyta do wyrobu gr. 819—Różne wyroby, w ilości = 110% zużycia wosków i parafin, reszta benzyny lakowej została potraktowana, jako rozpuszczalnik do wyrobów olejnych. Również część toluolu, w ilości równej zużyciu estrów i ketonów została przyjęta jako rozpuszczalnik do wyrobów nitrocelulozowych, reszta—jako rozpuszczalnik do wyrobów olejnych.

Po takim zgrupowaniu surowców ustaliliśmy statystycznie zależność między poszczególnymi grupami surowców, a grupami wyrobów gotowych w sposób następujący:

Rozpoczęliśmy od farb suchych. Są one stosowane tylko przy produkcji następujących grup wyrobów gotowych:

81 — 12 Farby olejne podkładowe

81 — 13 Farby olejne do krycia i emalie wewnętrzne

81 — 14 Emalie olejne zewnętrzne i specjalne

81 — 19 Różne wyroby olejne

81 — 52 Emalie nitrocelulozowe podkładowe

81 — 54 Emalie nitrocelulozowe do krycia

81 — 59 Różne wyroby nitrocelulozowe

81 — 64 Emalie spirytusowe

przyczem gros zużycia wypada na wyroby olejne (grupa 81—1). Przyjmując, na podstawie ogólnej znajomości recept, że do emalii nitrocelulozowych (gr. 81 — 5) i spirytusowych (gr. 81 — 6) stosuje się farby suche w ilości około 20% ich wagi, a do szpachlówek nitrocelulozowych, będących głównym składnikiem gr. 81 — 59 około 40%, obliczyliśmy ogólny wkład farb suchych do produkcji grup olejnych, ujętych jako całość z rzeczywistych danych statystycznych i otrzymaliśmy średnią 48% przy wahaniach w granicach od 44% do 50% (od —8 do +4% normy zasadniczej).

W skład wszystkich pozostałych wyrobów wchodzi już tylko spoiwo i rozpuszczalniki. Teraz ustaliliśmy stosunki procentowe zużycia poszczególnych grup spoiw i rozpuszczalników w stosunku do odpowiednich grup wyrobów gotowych. Dla przykładu omówimy tu wyroby nitrocelulozowe.

Rozpuszczalniki do wyrobów nitrocelulozowych wchodzi w skład wszystkich grup wyrobów nitrocelulozowych, natomiast spoiwa do wszystkich oprócz gr. 81 — 58 (rozcieńczalniki do wyr. nitrocelulozowych), która składa się wyłącznie z rozpuszczalników.

Przyjmując zużycie surowców w tej grupie jako równe 105% produkcji oraz, że we wszystkich grupach stosunek spoiwa do rozpuszczalnika jest ten sam, otrzymaliśmy skład przeciętny, procentowy wyrobów nitrocelulozowych, jak następuje.

Gr. 81 — 51 lakiery nc. bezbarwne

35% spoiw.

75% rozpuszczalników

razem 110% produkcji wyr. got.

Gr. 81 — 52 i 81 — 51 Emalie nc.

27% spoiw

60% rozpuszczalników

20% farb suchych

razem 107%

Gr. 81 — 58 Rozcieńczalniki

105% rozpuszczalników

Gr. 81 — 59 Różne wyroby nc.

22% spoiw

44% rozpuszczalników

40% farb suchych

razem 106%

Odchylenia od przeciętnych w poszczególnych miesiącach wynoszą przy tym dla spoiw od —5% do +6%, a dla rozpuszczalników od —1% do +1%.

Postępując dalej w ten sposób, otrzymaliśmy podaną niżej tabelę „norm” zużycia poszczególnych grup surowców.

Normy zużycia grup surowców lakierniczych											
Grupy wyrobów gotowych		Zużycie grup surowców w % produkcji grup wyrob. gotow.									
Symbol	Nazwa	Spoiva do wyrobów olejnych	Spoiva do wyrobów nitroceluloz.	Spoiva do wyrobów spirytusow.	Spoiva do wyrobów asfaltow.	Woski i parafiny	Rozpuszczaln. do wyrobów olejnych	Rozpuszczaln. do wyrobów nitroceluloz.	Rozpuszczaln. do wyrobów spirytusowych	Rozpuszczaln. do wyrobów asfaltowych	Farby suche, obciążniki i wypełniacze
81—10	Pokosty naturalne i sztuczne										
81—11	Lakiery ol. bezbarwne	70					40				
81—12	Farby i emalie olejne										
81—13	Różne wyroby olejne										
81—14	—										
81—19	„ „ „	35					21				48
81—18	Rozcieńcz. olejne	—					105				
81—51	Lakiery nc. bezbarwne		35					75			
81—52	—										
81—54	Emalie nc		27					60			20
81—59	Różne wyroby nc		22					44			40
81—58	Rozcieńczalniki nc.		—					105			
81—61	Lakiery spiryt. bezbarwne			30					80		
81—64	Emalie spirytusowe			24					64		20
81—68	Rozcieńczalniki spirytusowe			—					105		
81—7	Lakiery asfaltowe				53					53	
81—9	Różne wyroby					50	55				

Po ustaleniu norm grupowych przystąpiono do statystycznego ustalenia norm zużycia poszczególnych surowców. Przyjęto tu znowu dość dowolne założenie dodatkowe, że w obrębie każdej grupy surowców zużycie poszczególnego surowca jest proporcjonalne do zużycia całej grupy. Norma zatem dla każdego surowca wyraża się w % zużycia grupy surowców (przyjętego za 100%) a nie w % produkcji, jak to jest ogólnie przyjęte.

Nie będziemy tu podawać całej tabeli norm szczegółowych, jedynie dla orientacji podamy wyniki otrzymane dla 2 grup surowców: spoiw do wyrobów olejnych i części farb suchych, a mianowicie farb suchych mineralnych. Oprócz normy podajemy przytęm maksymalne odchylenia od niej w poszczególnych miesiącach (w % normy dla tego surowca).

O ile zatem szczerzy, posiadany przez nas materiał statystyczny pozwala na wyciąganie już

jakichkolwiek wniosków, to możemy stwierdzić, że pomimo przyjęcia całego szeregu niezbędnych uproszczeń — przyjęta metoda obliczania norm pozwala na ocenę przypuszczalnego zużycia surowców

w zakresie spoiw i rozpuszczalników

przy dużych pozycjach, jak olej lniany, kałafonia, nitroceluloza, asfalt, benzyna lakaowa, toluol, ksylol, alkohol etylowy z dokładnością do około $\pm 10\%$,

przy małych pozycjach przeciętna dokładność obliczania wynosi około 50% normy; w tym wypadku norma wskazuje raczej na rząd wielkości zużycia, niż na konkretną cyfrę rzeczywistą

w zakresie farb suchych

przy dużych pozycjach, jak biel cynkowa, litopon, czerwień żelazowa, dokładność obliczeń nie przekracza 30%,

przy pozycjach małych wynosi mniej więcej tyleż, co przy spoiwach i rozpuszczalnikach.

S p o i w a d o w y r o b ó w o l e j n y c h			
Symbol	Nazwa surowca	Norma w % zużycia ogółu spoiw do wyrobów olejnych	Maksymalne od- chylenia od śred- niej w %%% nor- my zasadniczej
30—000	Gliceryna	0,8	— 75+ 50
30—001	Pentaerytryt	1,4	— 60+100
30—002	Wapno	0,5	— 40+ 20
30—003	Chlorek siarki	—	—
	Razem sur. do uszl. żywic	2,5	— 10+ 30
30—100	Olej lniany	45	— 10+ 10
30—102	Olej tungowy	0,01	— 100+100
30—103	Olej rycynowy	—	—
30—109	Inne oleje tłuste	—	—
	Razem oleje tłuste	45	— 10+ 10
30—110	Kalafonia	35	— 10+ 10
30—111	Kopal Manilla	0,5	— 20+ 40
30—112	Kopal Kongo	0,6	— 70+ 80
30—119	Inne żywice naturalne	1,0	— 75+ 30
	Razem żywice naturalne	37	— 15+ 15
30—120	Sole i estry kalafonii	1,3	— 80+160
30—121	Żywice ftalowe schnące	1,1	— 95+ 80
30—124	Żywice fen. rozp. w olejach tłustych	2,6	— 80+ 80
30—125	Żywice mocznikowe	1,6	— 80+120
30—127	Żywice kumaronowe	3,6	— 90+160
30—129	Inne żywice sztuczne	3,2	— 65+ 50
	Razem żywice sztuczne	13,5	— 15+ 25
30— 15	Chlorokauczuk	—	—
30— 19	Inne spoiwa	0,6	— 90+ 40
30—400	Związki kobaltu	0,03	— 30+ 30
30—401	Związki manganu	0,2	— 50+ 25
30—402	Związki ołowiu	0,4	— 60+ 40
30—405	Kwasy naftenowe	0,6	— 40+ 80
30—409	Inne surowce do wyrobu suszek	—	—
	Razem surowce do wyrobu suszek	1,2	— 60+ 60
30—500	Suszki kobaltowe	0,01	—100+200
30—501	Suszki manganowe	0,06	— 80+ 50
30—502	Suszki ołowiowe	0,06	— 65+ 70
30—509	Suszki wielomet. i inne	0,15	— 40+140
	Razem suszki	0,3	— 70+ 90
	Razem spoiwa do wyrobów olejnych	100,—	—

Takiej różnicy dla farb suchych należało się z góry spodziewać, ponieważ kolor żądanych przez konsumentów wyrobów gotowych jest jedną z najtrudniejszych do zaplanowania cech.

Osiągnięty stopień dokładności odpowiada mniej więcej oczekiwaniom, i sądzimy, że kwalifikuje uzyskane tabele całkowicie jako podstawę do planowania zużycia surowców. Dla skontrolowania wartości naszej pracy przeliczaliśmy cyfry rzeczywistej produkcji w następnym, nieuwzględnionym przy obliczaniu norm miesiącu maju na „teoretyczne” zużycie surowców, wynikające z wyliczonych norm i porównaliśmy ze

zużyciem rzeczywistym podanym w sprawozdaniach fabrycznych. Poniżej podajemy wyniki dla danych grup surowców, dla których podaliśmy poprzednio wartość uzyskanych norm.

Jak widzimy, w zakresie spoiw zgodność obu szeregów cyfr jest zupełnie wystarczająca.

W zakresie farb suchych — nieoczekiwany wzrost produkcji farb wagonowych, na czerwieni żelazowej spowodował ograniczenie produkcji farb białych i szarych, stąd nieprawidłowość w zużyciu farb suchych czerwonych i białych.

W miarę uzyskiwania dalszego materiału statystycznego będziemy starali się przeprowadzić

szereg możliwych jeszcze poprawek i przypuszczamy, że w przyszłości uzyskamy jeszcze dalej idącą zgodność norm z rzeczywistością.

Nasze normy odznaczać się będą jeszcze jedną cechą charakterystyczną. Nie będą to wielkości stałe, ponieważ z upływem czasu zmienia się szereg czynników wpływających na zużycie tego lub innego surowca, przede wszystkim

Zagadnienie obliczenia wielkości zużycia surowców do produkcji byłoby w ten sposób rozwiązane. Pozostaje jednak jeszcze zagadnienie obliczania minimalnych zapasów, jakie każda wytwórnia powinna mieć stałe na składzie. Wiąże się ono ze stwierdzonymi odchyleniami maksymalnymi od norm zasadniczych dla poszczególnych surowców. Odchylenia te bowiem będą mu-

S p o i w a d o w y r o b ó w o l e j n y c h			
Symbol	N a z w a s u r o w c a	Zużycie wliczone w kg	Zużycie rzeczywiste w kg
30-000	Gliceryna	469	892
30-001	Pentaerytryt	820	1271
30-002	Wapno	293	244
30-003	Chlorek siarki	—	—
	Razem sur. do wyr. i uszl. żywic i olejów	1465	2407
30-100	Olej lniany surowy i rafin.	26365	27680
30-102	Olej tungowy (chiński ol. drzew.)	58	50
30-103	Olej rycynowy	—	—
30-109	Inne oleje tłuste	—	—
	Razem oleje tłuste	26423	27730
30-110	Kalafonia	20506	20753
30-111	Kopal Manila	293	450
30-112	Kopal Kongo	352	180
30-119	Inne żywice naturalne	586	895
	Razem żywice naturalne	21678	22278
30-120	Sole i estry kalafonii	762	443
30-121	Żywice ftalowe schnące	644	611
30-124	Żywice fenolowe modyfikowane	1523	1543
30-125	Żywice mocznikowe	937	99
30-129	Inne żywice sztuczne	1875	1533
	Razem żywice sztuczne	7910	7390
30-15	Chlorokauczuk	—	—
30-19	Inne spoiwa	352	—
30-400	Związki kobaltu	18	25
30-401	Związki manganu	117	81
30-402	Związki ołowiu	234	167
30-405	Kwasy naftenowe	352	—
30-409	Inne surowce do wyrobu suszek	—	—
	Razem surowce do wyrobu suszek	703	273
300-500	Suszki kobaltowe	6	—
300-501	Suszki manganowe	35	4
300-502	Suszki ołowiowe	35	56
30-509	Suszki wielometalowe i inne	88	71
	R a z e m	58589	60209

- 1) rodzaj i charakter zapotrzebowania poszczególnych grup odbiorców;
- 2) sprawność zaopatrzenia w poszczególne surowce;
- 3) metoda produkcji lub nawet tylko recepta na poszczególne wyroby.

Jak z powyższego wynika, przemysł farb i lakierów będzie musiał również i normy zużycia surowców wliczyć do wielkości, które trzeba będzie planować.

siały być pokrywane właśnie ze stałych zapasów magazynowych. Obliczenie wielkości zapasów byłoby sprawą prostą, gdyby planowana produkcja odbywała się w jednej wytwórni, a planowane surowce leżały w jednym magazynie. Wówczas wystarczyłoby obliczyć trzykrotne odchylenie maksymalne w górę od normy, aby uzyskać wielkości zapasu, jaki magazyn powinien posiadać stałe poza normą produkcyjną. Przy dziesięciu wytwórniach, które produkują z posiadanych

F a r b y s u c h e m i n e r a l n e			
Symbol	Nazwa surowca	Norma w % zużycia ogółu spoiw do wyrobów olejnych	Maksymalne od- chylenia od śred- niej w %% nor- my zasadniczej
30-300	Biele cynkowe	8,6	— 20 + 20
30-301	Litopony	11,5	— 60 + 30
30-302	Biele tytanowe	1,6	— 90 + 120
30-309	Inne biele mineralne	0,3	— 90 + 60
	Razem biele mineralne	49	— 30 + 25
30-310	Żółcienie chromowe i cynkowe	1,5	— 80 + 100
30-311	Żółcienie żelazowe i oksydowe	2,7	— 50 + 50
30-312	Ochry	1,5	— 70 + 50
30-313	Umbry	0,1	— 80 + 200
30-319	Inne żółcienie i brunaty mineralne	1,0	— 95 + 110
	Razem żółcienie i brunaty mineralne	7, —	— 35 + 30
30-320	Zielenie chromowe, ołowiane i cynkowe	0,3	— 90 + 180
30-329	Inne zielenie mineralne	1,0	— 50 + 60
	Razem zielenie mineralne	1,2	— 30 + 30
30-330	Ultramaryny	0,2	— 50 + 10
30-331	Błękity paryskie	0,5	— 70 + 60
30-339	Inne błękity mineralne	0,15	— 40 + 60
	Razem błękity mineralne	0,8	— 40 + 40
30-340	Czerwień żelazowa	11	— 30 + 30
30-341	Minia ołowiana	7,5	— 90 + 160
30-349	Inne czerwienie i oranże min.	3	— 90 + 140
	Razem czerwienie i oranże min.	21,5	— 55 + 85
30-350	Sadze	0,7	— 50 + 50
30-359	Inne czernie mineralne	6,5	— 40 + 50
	Razem czernie mineralne	7	— 30 + 40
30-36	Inne farby suche mineralne	0,1	— 50 + 60
	Razem farby suche mineralne	87	— 6 + 3

u siebie zapasów metoda taka oczywiście za-
wiedzie. Trzeba przestudiować maksymalne od-
chylenia od norm w poszczególnych fabrykach,
przyczem z góry wiadomo, że będą one dużo
większe od odchylenia obliczonego łącznie, dla
wszystkich wytwórni. Zagadnienie to jest przez
nas obecnie studiowane.

Kwestia wysokości minimalnych zapasów su-
rowców nie ma bynajmniej obecnie zbyt wiel-
kiego znaczenia praktycznego. Przemysł pań-
stwowy farb i lakierów jest w zbyt słabej sytuacji
finansowej, aby mógł sobie pozwolić na stworze-
nie zapasów surowców, odpowiadających rze-
czywistym minimalnym potrzebom i stan ten po-
trwa jeszcze zapewne przez czas dłuższy. Dlate-
go w naszych planach obecnych przyjmujemy
jako zapas minimalny trzymiesięczne zapotrzebo-
wanie na surowce krajowe i (ze względu na trud-
ności dostawy) sześciomiesięczne na surowce za-
graniczne, chociaż, jak z powyżej przytoczonych
wielkości odchyleń maksymalnych od średnich
zużycia wynika, tak obliczone zapasy bynajmniej

nie wystarczą, aby usunąć ciągle obecnie zdarza-
jące się przestoje, wynikające z braku tego, czy
innego surowca.

O ile uzyskanie odpowiednich liczb dla tabeli
norm wymagało wykonania ogromnej ilości skom-
plikowanych obliczeń, o tyle stosowanie ich do
planowania będzie proste i łatwe. Wystarczy
przemnożyć planowane ilości produkcji przez
spółczynnik z tabeli norm grupowych, zsumować
odpowiednio otrzymane w ten sposób wartości
i następnie mnożyć je kolejno przez współczynnik
z tabeli norm szczegółowych. W ten sposób
dwóch pracowników, dysponujących maszyną do
liczenia, będzie mogło w przeciągu 2 dni obli-
czyć plan zaopatrzenia materiałowego 10 fabryk
farb olejnych, lakierów i emalii.

W warunkach obecnych, gdy planowanie znaj-
duje się w Polsce jeszcze ciągle w okresie nie-
mowłczego ząbkowania i polega narazie na za-
pisywaniu coraz większych ilości papieru cyfra-
mi o przeważnie niewielkiej wartości użytkowej —
wprowadzenie wprawdzie przybliżonej, ale

Farby suche mineralne			
Symbol	Nazwa surowca	Zużycie wyliczone kg	Zużycie rzeczywiste kg
30--300	Biele cynkowe	22400	16586
30--301	Litopony	7156	4047
30--302	Biele tytanowe	995	483
30--309	Inne biele mineralne	186	78
	Razem biele mineralne	30489	21194
30--310	Żółcienie chromowe	933	846
30--311	Żółcienie żelazowe i oksydowe	1680	1437
30--312	Ochry	933	1052
30--313	Umbry	62	150
30--319	Inne żółcienie i brunaty mineralne	622	478
	Razem żółcienie i brunaty mineralne	4356	3963
30--320	Zielenie chromowe	186	26
30--329	Inne zielenie mineralne	622	264
	Razem zielenie mineralne	747	290
30--330	Ultramaryny	124	102
30--331	Błękity paryskie	311	374
30--339	Inne błękity mineralne	93	206
	Razem błękity mineralne	498	682
30--340	Czerwień żelazowa	6845	13047
30--341	Minia ołowiana	4667	5653
30--349	Inne czerwienie i oranże min.	1867	1524
	Razem czerwienie i oranże min.	13378	20224
30--350	Sadze	436	655
30--359	Inne czernie mineralne	4044	1908
	Razem czernie mineralne	4356	2563
30--36	Inne farby suche mineralne	62	25
	Razem farby suche min:	54134	48941

szybkiej metody obliczania zagadnienia naprawdę bardzo skomplikowanego możemy uważać za pewnego rodzaju sukces.

Jednak przyjęta przez nas metoda ma jedną wadę — nie odpowiada ogólnym schematom, przepisany dla przemysłu państwowego. Dlatego naszym następnym zadaniem, miejmy nadzieję, że nie trudniejszym, niż obecne obliczanie norm, będzie przekonanie odpowiednich czynników o jej wartości.

Rezultaty wyżej omówione są wynikiem pracy zbiorowej.

Summary:

The author gives a list of raw materials, half products and products of varnishes industry, the statistic norms of raw materials and the minimum amount required.

Résumé:

L'auteur donne la systématique des matières premières, de produits intermédiaires et de produits de l'industrie des vernis et la statistique des normes d'usage de matières premières et leurs stocks indispensables.

Obrót handlowy farbami i lakierami

Goleń Karol — Gliwice.

W gospodarce światowej obrót artykułami, wchodzącymi w zakres lakiernictwa, zajmuje poważną pozycję.

Ogólna dążność do zabezpieczenia tworzyw, a z drugiej strony rentowność—stworzyły korzystne warunki dla rozwoju przemysłu lakierniczego. Wprawdzie w Polsce od r. 1925 nastąpił znaczny postęp zarówno w ilościowych jak i jakościowych wynikach produkcyjnych, uzyskane jednak osiągnięcia pozwalają stwierdzić, że w porównaniu z innymi państwami, wartość produktów lakierniczych wytwarzanych w Polsce wyraża się b. małymi cyframi.

		milionów dolarów
U.S.A.	wartość produkcji w 1929	— 560
Niemcy	„ „ „ „	— 150
Anglia	„ „ „ „	— 90
Francja	„ „ „ „	— 70
Włochy	„ „ „ „	— 40
Polska	„ „ „ „	— 4
Polska	„ „ „ 1937	— 6

Obrót U.S.A. farbami olejnymi, emaliami, lakierami i pokostami wyniósł w 1946 roku 900 milionów dolarów.

Niedoceniane u nas zagadnienie ochrony obiektów przed zniszczeniem, w sprzyjających korozji warunkach klimatycznych, wywołało niezwykle wysokie straty, szczególnie w konserwacji konstrukcji i przedmiotów żelaznych.

Upaństwowienie wytwórni farb i lakierów zcentralizowało zbyt produkcji w jednym ośrodku dyspozycyjnym. Z dniem 15.9.45 r. powołane zostało Biuro Sprzedaży Farb i Lakierów, jako branżowy Oddział Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego.

Na wstępny okres pracy Biura Sprzedaży złożył się szereg niekorzystnych warunków, z których przede wszystkim należy wymienić:

1. brak surowców w wytwórniach oraz ich nieregularna i niedostateczna dostawa;
2. brak kapitału obrotowego.

Ponadto każda z wytwórni dostarczała wyroby produkowane na podstawie różnych recept. W obawie utraty odbiorców i zmniejszenia zaufania każdy zakład produkował pełny asortyment farb olejnych, emalii i lakierów, wynoszący kilkadziesiąt odmian. Jeśli dodamy, że na rynku istniały setki nazw, niejednokrotnie kilka dla tego samego artykułu, stworzymy sobie obraz trudności w organizowaniu zbytu.

Charakterystyka zbytu.

Sprzedaż farb i lakierów odbiega znacznie od form zbytu przyjętych dla artykułów masowych.

Zastosowanie farby olejnej, czy też lakieru — ma na celu konserwację obiektu, względnie wypełnienie pewnych określonych wymagań tech-

nicznych, zaś strona estetyczna stoi na dalszym planie. Użycie małowartościowego materiału jest bezcelowe, jeśli uwzględnimy wartość obiektu malowanego, koszty prac przygotowawczych i robociznę malarza. Kierując się tymi czynnikami, Biuro Sprzedaży ustala szczegóły, umożliwiające dostawę najwłaściwszej powłoki. Dużym usprawnieniem w pracy jest znormalizowanie wyrobów, opartych na jednolitych receptach oraz wprowadzenie symboli na dostarczane artykuły.

Dzięki ścisłej współpracy Biura ze Zjednoczeniem, osiągnięto pozytywne wyniki w specjalizacji zakładów, co zapewniło podniesienie wydajności i jakości, przy równoczesnym zwiększeniu rentowności zakładów. Zjednoczenie, zajęte zagadnieniami produkcji, nie zawsze może wnikać w potrzeby odbiorców, w charakter prowadzonych prac malarskich itp. Z tych powodów materiał do ustalenia programu produkcji (co wiąże się również z zaopatrzeniem odpowiedniego asortymentu surowców) opracowuje Biuro Sprzedaży, które, przez bezpośredni kontakt z najpoważniejszymi grupami odbiorców prowadzi kontrolę jakości, przekazując Zjednoczeniu ewent. reklamacje i wymagania rynku.

Dostawa artykułów masowych, jak biel cynkowa, litopony, minia i tp., produkowanych według ustalonych norm technicznych, nie wysuwa specjalnych zastrzeżeń oraz nie wymaga uprzedniego uzgodnienia pewnych warunków z odbiorcą.

Zakres dysponowania produkcją.

Biuro Sprzedaży dysponuje na prawach wyłączności produkcją:

18. Zakładów, podległych Zjednoczeniu Przem. Farb i Lakierów i produkujących:

farby olejne, emalie, lakiery, rozcieńczalniki, (susзки) i tp.

pigmenty mineralne i chemiczne, ultramarynę, minię i glejtę ołowianą, biel cynkową.

2. Zakładów, podległych Zjednoczeniu Przemysłu Metali Nieżelaznych i produkujących:

mineralne, ultramarynę, kredę mieloną.

4. Zakładów, podległych Zjednoczeniu Przemysłu Nieorganicznego i produkujących:

litopony, minię i glejtę ołowianą, pigmenty, biel cynkową, minię i glejtę ołowianą.

Dostawy Biura Sprzedaży obejmują państwową produkcję zasadniczych grup towarowych:

farby olejne, emalie, lakiery i tp.	70%	produkcji
pigmenty mineralne	85%	„
biel cynkowa	90%	„
ultramaryna	95%	„
litopony, minia ołowiana, glejta	100%	„
Resztę pokrywa przemysł prywatny.		

Artykuł	Ilość	Sprzedaż na rynek krajowy			Procentowy udział w wartości obrotów.
		IV kw. 1945	r. 1946	od 1.1. - 30.6 1947	
Farby olejne, emalie, lakiery olejno-żywiczne	ton	103,2	1 047,8	812,8	51,4
Emalie, lakiery nitrocel	"	—	98,6	60,7	8,2
Emalie lakiery spiryt.	"	—	29,6	30,8	2,3
Lakiery asfaltowe	"	—	67,6	99,3	2,4
Pokost sztuczny	"	—	158 —	76,3	3,9
Pigmenty mineralne	"	84,8	2 570,9	991,5	6,1
Ultramaryna	"	11 —	122 —	170,6	9,9
Biel cynkowa	"	182,9	1 816,6	1 441,1	10,2
Litopon	"	11,4	442,7	221,9	1,2
Siarczan baru	"	—	35,4	40 —	0,2
Minia ołowiowa	"	Sprzedaż przejęta od 1.5. 1947			
	"			270,2	3,1
Glejta ołowicza	"	"	"	38,7	0,4
Kreda mielona	"	—	752,4	340 —	0,5
Żmywacze, pasty do polerowania, kity i inne	"	—	55,8	3,9	0,2

Ze sprzedaży krajowej Biuro uzyskało obroty:

Od 1.X.—31.XII.45 r: zł. 15.826:000: — wg: cen z 1937 r: zł. 545.700.—);

W r: 1946 — zł: 389.074.700.— (wg: cen z roku 1937 — zł. 8.054.690.—);

Od 1.1: — 30.6. 47 r: zł. 434.958:000:— (wg: cen z 1937 r: — zł. 5.714.840.—).

Podane liczby obrotów ilościowych i wartościowych wskazują, że przemysł lakierniczy, mimo trudności surowcowych, zdobył się na duży wysiłek i osiągnął szereg pozytywnych wyników.

Pokrycie zapotrzebowania.

Zapotrzebowanie na farby, emalie i lakiery nie zostało dotychczas przez odbiorców skrytalizowane. Zgłoszone przez pewne przemysły ilości znacznie odbiegają od rzeczywistych potrzeb. Uwzględniając jednak program produkcji dla najważniejszych konsum. w farb, dostawy związane z odbudową, konserwacją obiektów oraz przeciętne normy zużycia — wymienione w poniższym zestawieniu ilości można przyjąć jako *realne*.

Bardzo wysoki deficyt w zakresie farb olejnych stwarza duże trudności dla szeregu gałęzi przemysłu, a przede wszystkim: taboru i sprzętu kolejowego, narzędzi rolniczych, stoczni, przemysłu hutniczego i węglowego oraz dla Ministerstwa Komunikacji. W najbliższym okresie przewidujemy znaczną poprawę zbytu tak jakościowo jak i ilościowo — dzięki zakupieniu zagranicą większych partii zasadniczych surowców.

Dostaw pokostu lnianego, celem właściwego pod względem gospodarczym wykorzystania skromnych ilości oleju lnianego oraz wyeliminowania przygotowania farb „sposobem ręcznym” — dotychczas nie podjęto.

Niski poziom ilościowy produkcji lakierów, emalii nitrocelulozowych i spirytusowych ujemnie

wpływa na pokrycie potrzeb przemysłu metalowego, motoryzacyjnego, drzewnego, skórzanego i hutniczego. Brak na rynku farb wapiennych wywołuje trudności w pracach budowlanych.

Istniejący na odcinku farb żelazowych niedobór można usunąć przez wykorzystywanie do ich wyrobu materiałów odpadkowych, znajdujących się w bardzo dużych ilościach w przemyśle hutniczym. Uruchomienie produkcji farb żelazowych z surowców odpadkowych, niezależnie od zaspokojenia rynku wewnętrznego, stworzy duże nadwyżki eksportowe.

Odbiorcy.

Wobec istniejącego deficytu w pokryciu zapotrzebowania, zbyt szeregu artykułów objęty jest reglamentacją.

Biuro Sprzedaży, współpracuje z władzami nadrzędnymi w planowym i uzasadnionym rozdziale towarów, realizuje przydziały

- bezpośrednio na farby olejne, emalie i lakiery oraz na przesyłki wagonowe artykułów masowych,
- za pośrednictwem Oddziałów Centr. Handl. Przemysłu Chemicznego na ilości poniżej 10 ton.

Towary, przeznaczone dla prywatnego rynku, kierowane są do Oddziałów C.H.P.Ch.

Eksport.

Czołowe miejsce w eksporcie produkcji przemysłu chemicznego zajmuje biel cynkowa.

W okresie od r. 1936 — 1938 eksport bieli cynkowej wynosił 8 — 10.000 t, rocznie.

Przemysł bieli cynkowej osiągnął poważny sukces.

Produkcja „Huty Feniks” w Będzinie została podwojona i osiąga łącznie z produkcją „Hu-

Artykuł	Produkcja roczna w tonach	Zapotrze- bowanie roczne w tonach	Niedobór wzgl. nadwyżka	U w a g i
Farby, emalie, lakiery olejno-żywiczne	2 000	6 000	— 4 000	Brak oleju lnianego, drzewnego, asortymentu najważniejszych żywic szlucznych i podstawowych pigmentów.
Emalie, lakiery, kleje nitrocel.	150	600	— 450	Brak rozpuszczalnika, plastifikatorów i trwałych pigmentów organ.
Emalie, lakiery, politure spiryt.	70	400	— 330	Brak szelaku i kopali.
Pigmenty mineralne i organiczne	2 400	7 000	— 4 600	Brak barwników organicznych, chromianów, aparatury do wyrobu farb żelazowych.
Ultramaryna	600	1 200	— 600	Utrzymanie i zwiększenie produkcji uzależnione od dostawy kaolinu z zagranicy.
Biel cynkowa	12 000	3 000	+ 9 000	Produkcja zależna od dostaw cynku.
Litopony	1 800	800	+ 1 000	Produkcja zależna od dysponowania szpatem mielonym. Zwiększenie wydajności dzięki uruchomieniu produkcji w „Silesii” w Żarowie.
Minia i glejta ołowiowa	2 600	2 000	+ 600	Produkcja zależna od dostaw ołowu.

Obroty z poszczególnymi grupami odbiorców
w okresie od 1.I. — 30.VI. 1947 r.

	Odbiorca	Obrót w tys. zł	Procent udziału w globalnym obrocie
1	Przemysł Państwowy	244 610 —	56,2
2	Ministerstwo Komunikacji	75 447 —	17,4
3	Oddziały C. H. P. Ch.	41 749 —	9,6
4	Instytucje Państwowe	24 816 —	5,7
5	Akcja Wiejska (Spółem i P.C.H.)	20 574 —	4,7
6	Wojsko	12 577 —	2,9
7	Inni (Spółdzielnie P.C.H. Samorządy, Hurtownie. Uprzyw.)	15 185 —	3,5
	R a z e m	434 958 —	100 %

Liczby powyższe ilustrują, jak ważną rolę spełniają rozprowadzane towary. Podstawowe czynniki naszej gospodarki—przemysł i komunikacja partycypują w 73,6% obrotów Biura.

ty Marta^{****} w Olawie (podległe Zjedn. Przem. Farb i Lakierów) oraz „Polskich Zakładów Przemysłu Cynkowego” w Będzinie (podległe Zjedn. Przem. Metali Nieżelaznych) przedwojenny poziom t.j. około 12.000 ton rocznie.

W r. 1946 wywieźliśmy łącznie 5.300 ton bielei cynkowej w okresie od 1.I. — 30.6.1947 r. eksport wzrósł do 4.050 ton (wartość ca 125 milionów złotych), do końca bieżącego roku przewidujemy eksport dalszych 4.800 ton.

Podkreślić należy, że niezależnie od wzrostu obrotów eksportowych, — rozszerzono zasięg rynków zbytu: Szwecja, Z.S.S.R., Dania, Anglia, Finlandia, Szwajcaria, Holandia, Norwegia, i Palestyna.

Poszukiwany na rynkach litopon znalazł łatwy zbył. W r. 1946 eksport litoponu wyniósł 1.090 ton (wartość zł. 19.700 tys.) i skierowany był do Szwecji, Z.S.S.R., Danii i Szwajcarii. W roku bieżącym przewidujemy eksport w ilości ca 800 ton litoponu.

Ponadto w ostatnim okresie wyeksportowaliśmy 150 ton minii ołowiowej do szkła. O ile dostawy ołowiu utrzymają się w dotychczasowej

wysokości, uzyskamy do końca roku nadwyżkę eksportową w wysokości 450 ton minii.

Najbliższy okres zwiększy znacznie rolę i zadania przemysłu lakierniczego oraz obowiązki naszego Biura.

Zmiana struktury gospodarczej kraju, rozszerzone wybrzeże, odbudowa portów, transportu i osiedli narzuca nowe potrzeby i wymagania.

Wypełnienie planów uzależnione jest przede wszystkim od rozwiązania zagadnienia dostawy surowców.

Summary:

The author states the value of the world production of paints and varnishes, describing what and how much the Selling Department of this industry distributes, he also gives the amount required for the home market and for export.

Résumé:

L'auteur présente la valeur de la production mondiale des peintures et aussi les données concernant la demande du marché intérieur et de l'exportation.

Potrzeby surowcowe przemysłu farb i lakierów w Polsce

JAN ŻUROWSKI

Wstęp

W momencie przejmowania wytwórni przez Zjednoczenie Przemysłu Farb i Lakierów, stan tego przemysłu przedstawiał się następująco:

Z fachowców pozostała tylko nieliczna grupa. Wywiezione zostały cenniejsze urządzenia laboratoryjne, księgozbiory fachowe i materiały statystyczne oraz nowoczesne urządzenia techniczne. Pozostały jedynie maszyny i urządzenia typów dawniejszych.

Na remanenty fabryczne składały się przeważnie produkty najmniej wartościowe, gdyż cenniejsze uległy rabunkowi przez okupanta.

Wobec takich zniszczeń rozwój przemysłu farb i lakierów wymagał dużego wysiłku organów kierowniczych.

Surowce stosowane w produkcji.

Aby dać wyobrażenie o różnorodności podstawowego asortymentu surowców, jakimi winny rozporządzać wytwórnie lakierów w celu umożliwienia tej produkcji pełnej gamy wyrobów branżowych, przedstawiam poniżej w zarysie najważniejsze typy tych materiałów:

Okres, w którym na zasadnicze surowce do wyrobu lakierów składało się zaledwie kilka podstawowych artykułów, a produkcja ograniczała się do paru najprostszych gatunków farb, minął bezpowrotnie. Na zmianę tego stanu rzeczy wpłynął całokształt rozwoju techniki, a przede wszystkim rozrost komunikacji morskiej i lądowej oraz osiągnięcia w dziedzinie tworzyw syntetycznych.

Obecnie przemysł farb i lakierów wymaga następujących materiałów wyjściowych:

a) Oleje roślinne z lnianym na czele. Od ćwierćwiecza coraz szersze zastosowanie znajduje olej drzewny (tungowy, chiński), który stał się obecnie obok oleju lnianego nieodzownym składnikiem wielu wymalowań, zwłaszcza najważniejszych pod względem gospodarczym, a m. in. rdzochronnych. Rolę oleju tungowego spełniać może również olej oiticica lub preparowa-

ny olej rycynowy. Oleje nieschnące, jak bawełniany i słonecznikowy nie nadają się do przerobu na lakiery. Natomiast pożądane byłyby, w braku już wymienionych olejów, dostawy olejów konopnego i mawkowego lub perilla oraz sojowego.

b) Żywice:

1) naturalne. Jakość lakieru i jego trwałość zależą w dużej mierze od jakości użytej żywicy. Ze stosowanych w lakiernictwie naturalnych żywic, większość stanowią produkty egzotyczne, jak szellak, kopal, żywica damarowa itd. Z produktów naturalnych, znajdujących się w Europie, pewną rolę gra jedynie kałafonia.

2) syntetyczne.

Dziedzina syntezy żywic lakierowych znajduje się w pełnym rozwoju i dostarcza co czas pewien nowych asortymentów tworzyw. Najważniejsze typy ich są następujące (w ujęciu Dr A. Gretha, przedstawionym w jego dziele pt. „Kunstharze als Lackrohstoffe — Kunststoffe“ Nr 6, 1938, strona 129):

A. Żywice polikondensaty:

I. fenolowe twardniejące;

- rozpuszczalne w spirytusie, twardniejące pod wpływem gorąca i katalizatorów,
- rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych, twardniejące,
- rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych, uplastycznione, twardniejące.

2) czyste żywice fenolowe — nowolaki,

3) żywice z fenoli alkilowanych,

4) żywice terpenofenolowe,

5) żywice modyfikowane fenolowe.

II. Żywice karbonylowe — produkty kondensacji aldehydów i ketonów.

III. Żywice mocznikowe.

IV. Żywice alkidalowe (estryfikowane):

1) czysto gliptalowe,

2) modyfikowane z dodatkiem nieschnących kwasów tłuszczowych,

3) modyfikowane z kwasami tłuszczowymi schnącymi,

- 4) modyfikowane z kwasami żywicznymi, żywicami i kwasami tłuszczowymi.
 V. Estry mieszane fenolu i żywic (kwasów).
 VI. Żywice — estry kombinowane kwasu maleinowego.

B. Żywice polimeryzaty:

- I. Kumaronowe,
 II. polistyrolowe,
 III. poliwinylowe,
 IV. poliakrylowe,
 V. polimery mieszane,
 VI. pochodne butadienu i innych olefinów, pochodne kauczuku.

c) Sykafaty.

Pod nazwą tą rozumie się związki chemiczne, prawie wyłącznie sole metali ciężkich (Pb, Mn, Co) i kwasów tłuszczowych żywicznych i naftenowych, które dodaje się do olejów, aby przyspieszyć tworzenie się błony malarskiej z oleju.

d) Rozpuszczalniki i rozcieńczalniki:

Są to płyny przeważnie łatwo lotne, rozpuszczające spoiwa i dodawane do lakierów celem nadania im odpowiedniej konsystencji. Dodatek ten ułatwia pracę nakładania pędzlem lub pistoletem powłoki lakieru, poczym szybko się ulatnia. Z rozpuszczalników szerzej stosowanych wymienić można różne gatunki benzyn lakowych i produktów węglpochodnych, octany, aceton, alkohole i terpentynę. Poza tym używane są najrozmaitsze typy rozpuszczalników, będące produktami odpadkowymi wielkiego przemysłu organicznego.

e) Barwidła:

Zastosowanie znajdują zarówno barwniki organiczne, jak i farby ziemne, tlenki żelaza, chromiany ołowiu, błękity mineralne, ultramaryna, minia, biele cynkowa i tytanowa, litopon, blanc fixe i wiele innych.

f) Inne surowce:

Duże zastosowanie, jakie obecnie mają lakiery nitro i acetylocelulozowe, wytworzyło odrębną gałąź przemysłu lakierowego. Surowcami są tu nitro i acetyloceluloza różnych odmian. Niejednokrotnie używa się starych filmów, specjalnych rozpuszczalników, których na rynkach światowych istnieje ogromna ilość oraz tzw. plastifikatorów, np. ftalan dwubutylu itp. Wszystkie stosowane tu surowce są produktami wielkiego przemysłu chemicznego — organicznego.

Stan i możliwości zaopatrzenia w surowce pochodzenia krajowego.

Z surowców omówionych wyżej zadalając zacząć przedstawiać się produkcja krajowa:

a) żywic naturalnych — kalafonii,

- b) żywic syntetycznych — nowolaków i baloli,
 c) rozpuszczalników i rozcieńczalników — benzyny lakowej, toluolu, ksylolu, solventnafty, terpentyny i niektórych alkoholi w niewystarczającej ilości.
 d) pigmentów — bieli cynkowej, minii ołowiowej, ultramaryny, zieleni chromowej, błękitów cjanowych i litoponu,
 e) ntrocelulozy i różnych gatunków paku.

Z podstawowych surowców, które decydują o ilości i jakości wytwarzanych farb i lakierów, a których produkcja w kraju może być bez wielkiego stosunkowo wysiłku rozwinięta, najważniejszy jest olej lniany. Postawienie tej produkcji na właściwym poziomie zależy wyłącznie, w dobrze zrozumiałym interesie narodowym, od rozwoju uprawy lnu, którą bezzwłocznie powinny zacząć popierać z pełną energią miarodajne czynniki. Dla pełnego pokrycia zapotrzebowania przemysłu lakierowego u nas potrzeba jest około 5.000 ton oleju lnianego rocznie. Zapotrzebowanie to obecnie pokrywane jest zaledwie w części. Obok oleju lnianego nie bez znaczenia dla przemysłu lakierowego jest olej konopny. Obecnie uprawa ta została zaniedbana. Należy przy tym podkreślić, że mamy u nas wyjątkowo sprzyjające warunki klimatyczne dla uprawy lnu.

Oparcie produkcji farb i lakierów o olej lniany nie oznacza bynajmniej zahamowania postępu w metodach fabrykacji, gdyż mimo pojawienia się na rynkach ilości różnych produktów zastępczych do fabrykacji farb i lakierów, olej lniany nie stracił i nie straci swego dominującego znaczenia.

Znacznie bardziej zawiłym problemem, którego rozwiązania domaga się przemysł farb i lakierów, jest sprawa produkcji żywic syntetycznych w kraju.

Z wielkiej ilości używanych w przemyśle lakierowym sztucznych żywic, największe u nas zapotrzebowanie istnieje na żywice typu alkidalowego tj. modyfikowane pochodne kwasu ftalowego, estryfikowanego najczęściej pentaerytrytem lub gliceryną. W krajach, posiadających silnie rozwinięty przemysł organiczny — chemiczny, zarówno pentaerytryt jak i kwas ftalowy są półfabrykatami, wyrabianymi masowo.

U nas żaden z tych produktów nie jest dotąd wyrabiany, a import natrafia na trudności. Wobec tego nasuwa się konieczność podjęcia tej produkcji w kraju. Ponieważ surowce do wyrobu tak kwasu ftalowego — naftalen, jak i pentaerytrytu — aldehydy octowy i mrówkowy są łatwo dostępne w kraju, wystarczy więc zakupić zagranicą odpowiednią aparaturę i zainstalować ją w jednej z istniejących wytwórni Zjednoczenia Przemysłu Farb i Lakierów. Wobec dużego zapotrzebowania na żywice sztuczne w kraju oraz możliwości eksportu tych żywic, inwestycje takie zamortyzują się w krótkim czasie.

Obecny stan fabryk i produkcji.

W ramach Zjednoczenia Przemysłu Farb i Lakierów czynnych jest 17 zakładów, produkujących farby i lakiery, biel cynkową, minię ołowianą, glej, ultramarynę i farby mineralne. Produkcja farb i lakierów wynosi obecnie około 200 ton miesięcznie. Produkcja ta stanowi zaledwie 35% obecnej zdolności wytwórczej fabryk. Niski stan ilościowy i jakościowy produkcji spowodowany jest jedynie brakiem odpowiednich surowców w dostatecznej ilości. Specyficzne warunki i wymagania przemysłu lakierów nie pozwalają fabrykom na stworzenie dużych zapasów gotowych produktów, a z drugiej strony fabryki muszą posiadać stale na składzie przynajmniej trzymiesięczny zapas surowców względnie półproduktów 200 rozmaitych artykułów. Artykuły te zużywane są w miarę wykonywanych zamówień i powinny być stale uzupełniane.

Obecna produkcja farb i lakierów oparta jest w dużej mierze na poniemieckich zapasach surowców, które się kończą. Wskutek niemożności otrzymania odpowiednich surowców, stopniowo następuje zahamowywanie produkcji lakierów do specjalnych celów. Stan ten grozi katastrofą i wymaga bezwzględnej pomocy w formie importu nieodzownych surowców, których produkcja krajowa jest niewystarczająca, względnie uruchomienie jej wymaga dłuższego czasu.

Nie należy dopuścić do importu gotowych wyrobów, które nasz przemysł, dysponując właści-

wymi surowcami i pierwszorzędnymi fachowcami, z łatwością produkować potrafi.

Podstawową sprawą dla zapewnienia jakościowego i ilościowego rozwoju przemysłu lakierów w Polsce jest zaopatrzenie go w surowce, przede wszystkim w oleje lniane i tungowy oraz żywice syntetyczne typu alkidalowego.

Zapotrzebowanie na wyroby naszego Zjednoczenia rośnie w postępie geometrycznym i to dla celów podstawowych pod względem gospodarczym, jak budowa taboru kolejowego i konserwacje konstrukcji naszych hut, kopalń i portów.

O ile zagadnienie regularnej dostawy wystarczających ilości właściwych surowców lakierowych nie zostanie załatwione w jak najkrótszym czasie, będziemy zmuszeni sprowadzać gotowe lakiery zza granicy, nie chcąc dopuścić do niszczenia naszych dóbr narodowych.

Summary: The author mentions the raw materials used in the varnish industry and at the time the possibility of supplying this industry with such. He also writes about the state of the varnish industry in Poland and the chief direction of its future development.

Résumé: L'auteur donne l'assortiment des matières premières utilisées dans l'industrie des peintures et vernis et considère les possibilités de pourvoir cette industrie en matières premières. Il décrit l'état de l'industrie des peintures et vernis en Pologne et les lignes les plus importantes de son développement.

Z E S W I A T A

Wymalowania „Antifouling”

(„Peintures, Pigments, Vernis”, Nr. 2-10/47)

Wymalowania ochronne, antybiotyczne — antifouling zanurzonych części statków, zawierające trucizny, tworzą zwykle powłokę zewnętrzną, wykańczającą na zagruntowaniu przeciwrzędzeniem i spełniają swoją rolę przez działanie:

- toksyczne — chemiczne, polegające na stopniowym, powolnym rozpuszczaniu się zawartych w nich trucizn w wodzie morskiej;
- biochemiczne, jeśli zawierają preparaty, rozpuszczające skorupki wapienne i ścinające substancje albuminoidalne, wydzielane przez organizmy żywe, przyczepione do statków;
- fizjologiczne, zależne od określonych własności optycznych (zdolność odbicia światła, barwa);
- fizyko — chemiczne i fizyczne, powodowane przez twardość, nieprzenikliwość, przyleganie, jednorodność i gładkość powłoki;
- czysto mechaniczne przez złuszczenie, odłupywanie się zewnętrznych warstw powłoki,

co można osiągnąć przez odpowiedni dobór jej składników.

Czas działania wymalowań antifouling zależy od okresu, w ciągu którego trucizny metaliczne, organiczne, czy mieszane mogą wytworzyć w pobliżu powłok ochronnych obszar zatruty, przeciwdziałający przyczepianiu się morskich żyjótek, ich sporów, embrionów, larw i jajeczek do kadłuba statku.

Zabójczo działają na florę i faunę morską sole miedzi i rtęci; ich skuteczność zależy od stężenia i stopnia oraz od warunków, w jakich są absorbowane. W wypadku trucizn nierozpuszczalnych, np. siarka, skuteczność zależy od stopnia rozdrobnienia.

Według patentu amerykańskiego z 1944 r. do wymalowań antifouling należy stosować lakiery na podstawie żywic sztucznych, zawierające specjalne plastyfikatory, zbadane i wybrane w celu trwałego utrzymania powłoki w stanie przepuszczalności dla wody morskiej, pozwalającego na

uwalnianie zawartych trucizn w optymalnej ilości i z optymalną szybkością.

Jednocukrzany Ca, Sr i Ba rozpuszczają wapien muszlowy, amidy i cjanamidy metali alkalicznych i metali ciężkich, strącają substancje białkowe, dzięki którym liczne elementy zooplanktonu przyczepiają się do zanurzonych części statków.

Najczęściej stosowana w wymalowaniach antifouling jest barwa czerwona i zielona, odcienie jasne. Sprawa fototropizmu morskich żyjątek nie jest jeszcze dokładnie wyjaśniona. Zanieczyszczenia przez organizmy żywe pojawiają się na takich częściach kadłuba statku, które ułatwiają przyczepienie, a więc w załamkach i szczelinach, wystęпах i ostrych kątach; następnie żyjątka sadowią się na obwodzie i wreszcie pokrywają szczelnie nawet płaskie i gładkie powierzchnie. Przy dużej szybkości statku przyczepianie się jest uniemożliwione przez prądy wodne; wg. J. H. Ortona większość larw nie może osiągnąć na kadłubie przy szybkości 15 węzłów. Walka z mikroorganizmami jest utrudniona jeszcze i przez to, że muszcelki pierwszej warstwy, zatrutej przez powłokę ochronną antifouling, służą jako punkt przyczepienia dla nowych warstw.

Nieźmiennie trudne jest zabezpieczenie okrętów wojennych: statki handlowe mają krótkie postoje i poruszają się z niezmienną szybkością, krążowniki i pancerniki spędzają większą część swojej egzystencji w portach, wyruszają na morze niespodziewanie, szybkość ich jest bardzo zmienna. Trudno wynaleźć skład powłoki zewnętrznej wymalowania antifouling, które-by zabezpieczyło kil okrętu od żywych zanieczyszczeń.

Żywicą najczęściej stosowaną do lakierów antifouling jest kalafonia, z trucizn największe zastosowanie mają: acetoarsenian, arsenin, tlenek i podtlenek Cu, arsenin, tlenek, dwuchlorek (sublimat) sulfocjanek i cjanek Hg, arsenian i siarczany ołowiu. Przy ustalaniu składu należy się kierować doświadczeniem.

Dla przykładu podamy skład powłoki, stosowanej przez francuską marynarkę wojenną.

S k ł a d n i k i	Ilość kg na 100 kg lak.	Zawartość
Arsenian Hg	3	Rtęć 1 900
Związki miedzi.		
1. Aceto-arsenian	9	Miedź 14 300
2. Sulfocjanek	9	Arsen 4 300
3. Cu ₂ O	9	
Tlenek żelazu	20	Cjan 1 900
Lakier rozcieńcz.	50	

Dla wszystkich statków o małej wyporności stosuje się receptę o większej zawartości arsenianu Hg (7%). Badania, ustalające wpływ żywych zanieczyszczeń na szybkość okrętu i ilość zużywanego opatu, wykazały, że np. krążownik „Bretagne” po 7-miesięcach pobytu na morzu zużywał przy szybkości 10 węzłów o 60 ton węgla zaś kontrtorpedowiec „Sakalave” przy 12 węzłach o 96 ton mazutu na dobę więcej, co odpowiada wydatkowi 80.000 fr.

Statek „Fantassin” na specjalnych próbnych rejsach bezpośrednio po oczyszczeniu kadłuba osiągał 17,5 węzła, z zanieczyszczonym zaś kadłubem i śrubami zaledwie 15 węzłów, przyczem droga, którą zdolny był przebyć, spadła do 0,68 pierwotnej długości, a ilość zużytego opatu wzrosła o 55%.

Jest to zrozumiałe, gdyż opór powodowany przez tarcie jest proporcjonalny do kwadratu szybkości, zaś współczynnik tarcia wzrasta szybko przy zanieczyszczeniu zanurzonej części statku. Blachy żelazne, którymi obite jest dno statku, należy zabezpieczyć przeciw korozji przez ocynkowanie. Nie można stosować w tym celu glinu, gdyż sole Cu i Hg, używane w wymalowaniach antifouling, działają na glin. Wymalowania zanurzonych części statków powinny mieć następujące zalety:

- 1) łatwość zastosowania i rozprowadzenia;
- 2) szybkość schnięcia;
- 3) przyleganie, elastyczność, nieprzenikliwość w stosunku do wody morskiej, ochrona przeciw korozji i żywym zanieczyszczeniom;
- 4) odporność powłoki wewnętrznej na impregnację przy wymalowaniu zewnętrznym.

Kadłub statku powinien być dokładnie oczyszczony przed wymalowaniem. Należy unikać utleniającego działania powietrza i nakładać warstwę zewnętrzną na parę godzin przed wyjściem statku z zatoki. Lakiery antifouling należy stosować po dokładnym wymieszaniu celem uniknięcia strat aktywnych składników.

Budowa okrętów wojennych i statków handlowych pochłania olbrzymie sumy i wymaga długich okresów pracy, nie należy więc lekceważyć żadnej czynności, która przyczynia się do ich trwałości. Stosowane ostatnio próbne wymalowania z dodatkiem DDT dały tylko częściowo wyniki dodatnie. Badania w tej dziedzinie trwają.

PRZEGŁĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

W. BRYTANIA

FARBY ANTYMONOWE I TYTANOWE

„Industrial Chemist”, August, 1947.

Zapotrzebowanie na farby białe o dużej zdolności krycia zostało zaspokojone przez zastosowanie TiO_2 (anataz i rutil) i Sb_2O_3 . Pigmenty tytanowe z anatazu muszą być stosowane ostrożnie, bo lakiery sporządzane na ich podstawie mają własność kredowania, co powoduje pękanie powłok wymalowań. Pigmenty tytanowe z odmian rutilu są prawie wolne od defektu kredowania i przy silnych rozdrobnieniach wykazują duże zdolności krycia. Najcenniejszy z poprzednio wymienionych — pigment antymonowy, Sb_2O_3 , daje efekt wzmacniający; obydwa ostatnio wymienione pigmenty nadają się do wyrobu białych i kolorowych lakierów wykańczających.

Podobny rozwój wykazują pigmenty kolorowe. Szereg farb ziemnych można zastąpić przez rozdrobnione syntetyczne tlenki żelaza o dostatecznej trwałości; tlenki te nie nadają się jednak do wrobu farb olejnych ze względu na stopień rozdrobnienia. Stałe obciążniki, dodawane poprzednio w celu obciążenia i zredukowania kosztów, grają obecnie rolę równoważnego składnika, np. wiferyt, BaCO_3 , zmniejsza zdolność kredowania i zwiększa trwałość pigmentów, łatwo podlegających rozkładowi w środowisku kwaśnym.

W przemyśle lakierniczym znajduje zastosowanie szeroki wachlarz syntetycznych pigmentów organicznych. Przemysł Farb i Lakierów ocenia te preparaty na podstawie ich własności fizycznych, które można ustalić przy produkowaniu. Istnieje duża liczba takich pigmentów, odpowiednich do użytku bez dodania białych lub innych barwnych pigmentów, nie nadają się jednak one do uzyskiwania odcieni pastelowych. Nowością w tej dziedzinie są niebieskie i zielone ftalocjaniny — dają one delikatne odcienie pastelowe, porównywalne z osiąganymi przy pomocy farb ziemnych.

Organiczne pigmenty barwnikarskie od czasu pierwszej wojny światowej przeszły przez okres sprężania dwuazowanych baz z:

- 1) β — naftolem, np. czerwien Lihtol RL;
- 2) kwasem betaoksynaftoesowym (kwas 2, 3 hydroksy naftoesowy)—Czerwień 2B i 4B;
- 3) ze specjalnymi arylianilidami z szeregu naftolu AS np. szybko schnąca trwała czerwien FRL, F4RH, rubin FDH, przeważnie odcienie czerwone i szkarłatne.

Żółte pigmenty z serii Hansa, składające się z barw dwuazowanej, sprężonej z acetoacetanilidem, wzg.—odpowiednich homologów i chlo-

ro pochodnych, są specjalnie cenne dzięki szybkemu wysychaniu, nie trującym charakterowi i odporności na alkalia.

Nie udało się dotychczas rozklasyfikować pigmentów w sposób zadawalający. Wprowadzenie jakiegokolwiek systematycznej nomenklatury w tej dziedzinie napotyka wciąż jeszcze na ogromne trudności.

Technika wymalowań.

Zmechanizowana produkcja taśmowa samochodów, wagonów, samolotów itp. wymaga zastosowania szybkoschnących lakierów nitrocelulozowych, nakładanych metodą natryskową. Proces suszenia przyspieszono dotychczas w niskich temperaturach. Ostatnią zdobyczą przy wykańczaniu samochodów jest zastosowanie lakierów piecowych i zmniejszenie liczby powłok wymalowań.

Przy tym systemie otrzymuje się powłoki trwałe i odporne na zniszczenie, jest on jednak bardzo kosztowny. Zastosowanie lakierów nitrocelulozowych skróciło czas suszenia wymalowanych przedmiotów z dni do godzin. Zastosowanie lakierów piecowych pozwoli na znaczne przyspieszenie procesu suszenia i zwiększenie produkcji dziennej.

Specyfikacja i normy.

Normy mają raczej praktyczny niż naukowy charakter. Oparte są na znanych właściwościach różnego rodzaju materiałów, odpowiadających określonymu celowi. Farby i lakiery nie mogą być rozpatrywane niezależnie od charakteru pokrywania powierzchni oraz jakości lakierów uzupełniających. Specyfikacja lakierów wykańczających ma małą wartość dla konsumenta, jeśli się nie podaje jednocześnie jakości farby do gruntowania i sposobu przygotowania powierzchni; wykazują to np. prace analitycznego Komitetu Korozyjnego Instytutu Żelaza i Stali oraz brytyjskiego Iron and Steel Research Association. Zostało dowiedzione, że bez właściwego przygotowania malowanej powierzchni najlepsze farby zawodzą i odwrotnie, przy dobrym przygotowaniu powierzchni mierne środki dają zadowalające rezultaty.

Dobre osiągnięcia przy stosowaniu nowych materiałów zależą od odpowiedniej techniki malowania, którą musi określić wytwórnia farb i lakierów. Należy przy tym wykazać większą wiedzę i dalej posuniętą ostrożność, niż przy dawniej stosowanych farbach.

Wytwarzanie farb i lakierów.

Wytwarzanie farb można rozpatrywać tylko w wielkim skrócie. Istnieje wyczerpująca literatura o zwilżaniu i tworzeniu dyspersji w płynach oraz o rozdrabnianiu pigmentów, które jest jeszcze w stanie empirycznym. Wydaje się iż ten stan rzeczy będzie trwał długo, wobec wielkiej liczby stosowanych spoiw i stale rosnącej ilości pigmentów.

Nowoczesne lakiery wykańczające dają gładkie powłoki wolne od plam i gruzelków. Pigment musi być w tym celu dokładnie rozdrobniony i zwilżany przez spoiwo. Termin „Tekstura”, rozumiany dla technologa farb i lakierów, obejmuje pojęcie gładkości i cienkości powłoki oraz odpowiedniego rozdrobnienia. Wiele zwilżających i dyspergujących środków znajduje się na rynku, ale żadnego nie możemy nazwać uniwersalnym, gdyż w większości przypadków nadają się one tylko do określonych pigmentów i spoiw.

Nowoczesne metody rozdrabniania.

Nowoczesne metody rozdrabniania można podzielić na trzy zasadnicze klasy:

- 1) Wtłaczanie miękkich pigmentów do mas plastycznych o dużej viskozie, osiągalne w ciężkich mieszalnikach pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Takie dyspersje można uzyskać między nagrzanymi wałkami, otrzymuje się je dzięki ogromnej sile rozrywającej, wynikającej z lepkości spoiwa. Stosuje się tę metodę przy wytwarzaniu lakierów nitrocelulozowych.
- 2) Mieszanie pigmentu ze spoiwem na masę ciastowatą, miękką pastę, którą następnie

poddaje się działaniu młynów rozdrabniających, jedno- lub wielowalcowych. Najodpowiedniejsze są młyny wielowalcowe. Rozdrobnienie osiąga się przy ich pomocy przez zastosowanie różnych szybkości obrotu wałków. Maszyn jednowalcowych należy używać do usuwania grubszych cząstek przez zgniatanie i rozcieranie małych skupień między dwiema powierzchniami (wałca i przegrody).

- 3) Trzecia metoda polega na zastosowaniu młynów kulowych. Należy ją stosować przede wszystkim przy spoiwach o dużej zawartości lotnych rozpuszczalników. Ładuje się suchy pigment wraz ze spoiwem (duża proporcja) bezpośrednio do maszyny, którą następnie puszcza się w ruch w przeciągu określonej ilości godzin, aby osiągnąć żądany stopień rozdrobnienia. Ta pozornie prosta operacja wymaga wiele wiedzy i doświadczenia przy ustaleniu wielkości ładunku, szybkości obrotu, lepkości spoiwa itp. Dla osiągnięcia najwyższych gatunków emalii stosuje się mielenie przez 72 godziny. Typ młynów kulowych zdobył największą popularność, stosuje się go zawsze przy wyrobie gotowych do użytku farb i lakierów.

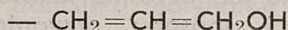
W omawianej dziedzinie mamy do czynienia ze stałym postępem. Wybór odpowiedniej aparatury zależy od ogólnej użyteczności maszyny, kosztu mocy, niezbędnej przestrzeni, stopnia pożądanego rozdrobnienia itp. Wywołuje to ogromną różnorodność wyposażenia fabryk.

Z. R.

Zastosowanie pochodnych allilowych jako surowca do materiałów kryjących

(Paint. - Techn. 1946, 11, Nr 126, 221—222 June).

Produktem wyjściowym dla tej kategorii związków jest alkohol allilowy.



Jest to ciecz podobna do wody, wrząca w 97°C, o c. wt. 0.85 g cm³ (w 20°C), o zapachu dość ostrym i wywołującym podrażnienie oczu; łatwo miesza się z wodą, eterem i alkoholem. Obok reakcji typowych dla alkoholi, alk. allilowy polimeryzuje się pod wpływem ciepła, tlenu, lub katalizatorów, w rodzaju AlCl₃. Polimeryzacja wobec O dokonywuje się w autoklawie i w wypadku czystego tlenu przebiega nader szybko. Polimery, nierozpuszczalne w wodzie, dają z kwasami tłuszczowymi olejów oraz z kałafonią, produkty szybciej schnące, niż odpowiednie glicerydy, oraz są od nich twardsze. W pewnych wypadkach osiąga się punkt mięknienia powyżej

130°C, jednak takie produkty są niezwykle twarde i nie mieszają się z olejem lnianym. Polimery allilowe można podzielić na szereg klas, zależnie od ich budowy chemicznej.

Są to:

- 1° Chlorek allilu,
- 2° Estrы kwasów nasyconych jednozasadowych,
- 3° Estrы kwasów nasyconych dwuzasadowych,
- 4° Estrы kwasów nienasyconych jednozasadowych,
- 5° Estrы kwasów nienasyconych dwuzasadowych,
- 6° Estrы wielozasadowych kwasów mineralnych,
- 7° Estrы polimerów kwasowych,

- 8° Estry zawierające kwasy tłuszczowe z olejów schnących,
- 9° Alkidale modyfikowane pochodnymi allilowymi,
- 10° Etery allilowe.

1° Przez działanie na chlorek allilu amidkiem sodowym w obecności ciekłego amoniaku powstaje heksatrien, dający mniej lub więcej spolimeryzowane polieny.

Te związki pod wpływem tlenu atmosferycznego dają produkty utlenienia o charakterze żywcowatym, nadające się do wyrabiania błon.

2° W użyciu bywają octan i laurylian allilu, które okazały się dobrymi dodatkami do estrów celulozy.

3° Jeżeli chodzi o kwasy nasycone dwukarboksylowe, główną rolę odgrywa ftalon dwuallilowy — ciecz bez zapachu, o gęstości 1,12 i t. w. = 230°. Służy jako kopolimeryzat przy wyrobie sztucznego szkła.

4° Z pośród estrów kwasów nienasyconych jednozasadowych, główną rolę odgrywają akrylan i metakrylan allilu. Ten ostatni jako kopolimer z metakrylanem metylu do wyrobu nieścieralnych namiastek szkła. Oprócz tego wiadomo, że estry allilowe kwasów krotonowego i cynamonowego polimeryzują na analogiczne masy, podobne do szkła. Produkty te posiadają własności twardnienia pod wpływem ciepła, są jednak zbyt lotne, aby same służyły jako środki kryjące, chyba poddawane prepolimeryzacji, lub w połączeniu z polimeryzującymi rozpuszczalnikami. Wyłaniają się jednak pewne trudności w użyciu. W miarę bowiem, jak rośnie c. cząst. kwasu, a przez to spada lotność, obniża się również szybkość polimeryzacji.

5° Najbardziej interesującym produktem z pośród estrów nienasyconych kwasów dwuzasadowych, jest maleinian dwuallilowy. Jest to ciecz bezbarwna o $d=1,16$ i t. w. = 225°C. Jest on nie zwykle silnie trawiący i prawdopodobnie posia-

da własności owadobójcze. Związki tego rodzaju dają polimery nierozpuszczalne i po krótkim czasie, przechodzą w ciała nietopliwe, poza tym są dość lotne. Obecnie są prowadzone badania nad zastosowaniem tych estrów do wytwarzania trwałych powierzchni.

6° Z pośród estrów kwasów nieorganicznych, należy wymienić ortokrzemian allilu. Służy on do wytwarzania twardych, nie rysujących się szkielec.

8° Estry, powstałe działaniem alk. allilowego na kwasy tłuszczowe, zawarte w olejach schnących. Alkohole all. łatwo estryfikuje te kwasy, a powstałe produkty ulegają polimeryzacji. Ponieważ oleje odgrywają rolę zmiekczaczy dla powstałych polimerów, tego rodzaju produkty posiadają wielkie znaczenie dla lakiernictwa.

9° Alkidale modyfikowane pochodnymi allilu są używane do wytwarzania mas izolujących in situ.

10° Etery allilowe. Można podzielić je na dwie grupy zależnie od tego czy alkohol użyty jest mono- czy polimerem.

A. Etery alkoholi monomerycznych.

Przykładem takiego eteru jest związek powstający podczas estryfikacji kw. maleinowego, alkoholem allilowym.

Z pośród tych produktów wyróżnia się eter tetra allilowy pentaerytrytu. Pod ciśnieniem $p=1$ mm Hg wrze w 124°C. Takie ciecze mogą mieć zastosowanie z racji ich słabej lotności.

Przez działanie bromku allilu na zawieszinę skrobi w 10%-tym roztworze NaOH otrzymuje eter allilowy skrobi. Błony tych produktów pod wpływem alkoholi, ketonów i węglowod. aromat. twardnieją z biegiem czasu i stają się mniej czułe na rozpuszczalniki.

Po 24 h w 100°C stają się praktycznie nierozpuszczalne. Sykatorywy metaliczne działają tu przyspieszająco.

A. O.

Lakiery izolacyjne

(„Plastics”, Londyn—luty 1947)

Są to substancje syntetyczne i nie można ich odtworzyć z mieszaniny olejów schnących i żywicy naturalnych. Używa się ich do izolacji elektrycznych urządzeń. Dotychczas stosowane lakiery z rozpuszczalnikami (które to rozpuszczalniki umożliwiały operowanie substancjami o wysokiej lepkości), odznaczają się szeregiem wad: wysokie koszty (50% substancji podczas schnięcia lakieru zostaje stracone, wszelkiego zaś rodzaju próby rekuperacji rozpuszczalnika są związane z dużym kosztem instalacji), poza tym zapach lotnej substancji, nawet gdy bywa przyjemny, jest przedmiotem skarg ze strony pracowników, szczególnie kobiet; szereg rozpusz-

czalników cechuje pewna toksyczność; istnieje również niebezpieczeństwo pożarów i wybuchów; ułatwienie się podczas pracy rozpuszczalnika wymaga uzupełnienia go, a więc dodatkowej pracy i kontroli; wreszcie często niszczą emalię na przewodach. Emalia ta bywa dwóch typów, albo jest to produkt olejowo-żywicowy, albo syntetyczny. Emalia pierwszego typu daje się naruszyć przez rozpuszczalnik.

Celem impregnacji instalacji elektrycznej jest uzupełnienie niedoskonałości w pierwszej izolacji, zabezpieczenie przed wilgocią, wywołującą elektrolityczną korozję i wyeliminowanie dysocjacji inkludowanych gazów pod wpływem wysokiego

napięcia. Nawet przy najlepiej wykonanej impregnacji celu tego nie da się osiągnąć przy pomocy lakieru z rozpuszczalnikiem, gdyż ulatniając się podczas suszenia, posiada on skłonność do pozostawiania porów. Należy pamiętać, że przestrzeń opuszczona przez rozpuszczalnik wynosi około 40% początkowej objętości lakieru. Podczas impregnacji w autoklawie rozpuszczalnik wypełnia próżnię w szczelinach, tworząc elastyczne poduszki. Wreszcie lakiery z rozpuszczalnikiem są to mieszaniny wysokopolimeryzowanych produktów; przy impregnacji bardzo cienkich drutów lub papieru może zajść takie zjawisko, że układ będzie działać jak filtr, przepuszczając do szczelin tylko składniki o niższej lep-

kości, a przeto powodować niewłaściwą impregnację.

Lakiery bez rozpuszczalników nie posiadają tych wad. Są to produkty następujących typów: pewne z nich składają się z monomerów, substancji, traktowanych katalizatorem przed wysyłką do konsumenta. Początkowo zawierają one znaczną ilość monomeru, posiadającego pewną prężność pary. Produkty te narażają trudności przy przechowywaniu. Ostatnio opracowano szereg produktów, w których polimeryzacja przebiega samorzutnie. Są one łatwe do magazynowania, ponieważ polimeryzacja zachodzi jedynie w określonej temperaturze.

J. C.

FRANCJA

Farby świecące

(„Peintures, Pigments, Vernis” Nr 7, 1947)

Istnieje cały szereg substancji, posiadających własność wydzielania światła o słabym natężeniu, które daje się zauważyć dopiero we względnej ciemności. Ogół tego rodzaju zjawisk jest ujęty pod nazwami fosforescencji, fluorescencji i luminescencji. Mechanizm wydzielania się światła jest nader złożony i, mimo licznych badań, trudno dziś dać dokładną teorię zjawiska, przystosowaną do rozwiązywania zagadnień praktycznych. Tam, gdzie promienie świetlne powstają bez udziału światła padającego zzewnątrz, jak np. w wypadku działania ciał radioaktywnych, wiemy, że źródłem luminescencji jest energia rozpadu atomu. W wypadkach fluorescencji i fosforescencji, spowodowanych naświetlaniem, sprawy są bardziej zawile.

Utarło się używanie terminu fluorescencja dla wypadku, kiedy cząsteczki, po zaabsorbowaniu energii promieniistej, przechodzą w nietrwały stan pobudzony. Czas trwania fluorescencji byłby średnim okresem czasu pozostawiania cząsteczki w stanie pobudzonym. W wypadku fosforescencji cząsteczka po zaabsorbowaniu pewnego kwantu energii przechodzi w stan względnie stały. Dla wyzwolenia energii konieczny jest pewien bodziec, zwykle charakteru termicznego. Przechodząc do praktycznej strony zagadnienia, należy stwierdzić, że obok ciał radioaktywnych znajdując zastosowanie jedynie siarczki. Związki te nabywają własności świecenia dzięki obecności niewielkich ilości tzw. fosforogenów, substancji, które już jako ślady wywierają swą działalność. Obok nich ważną rolę odgrywają tzw. topniki. Są to dość łatwo topliwe sole (NaCl , Na_2SO_4), które w procesie kalcynowania, jak jest niezbędny dla otrzymywania substancji świecącej, zdają się odgrywać znaczną rolę. Jeżeli chodzi o ciała stosowane w technice malarsko-lakierniczej, to można je podzielić na dwie kategorie:

- 1) substancje produkujące światło;
- 2) substancje nagromadzające zasób energii pod działaniem naświetlania.

Do pierwszej kategorii należą mieszaniny z udziałem soli pierwiastków promieniotwórczych, głównie Ra i mazołoru.

Jako przykład substancji tego rodzaju wymienię mieszaninę, złożoną z 10 kg. $\text{ZnS} + 1 \text{ g. RaBr}_2$. Początkowa siła światła zależy od zawartości radu, ale i szybkość z jaką ona maleje w czasie jest funkcją stężenia radu, dlatego celem uzyskania długotrwałego efektu obniża się możliwie najbardziej zawartość radu.

Do drugiej grupy ciał należą substancje przygotowane przez zmieszanie podłoża z fosforogenem i topnikiem. Jako podłoża bywają głównie stosowane: siarczki metali ziem alkalicznych. ZnS ; mieszanina $\text{ZnS} + \text{CoS}$, tlenki i węglany wapnia, strontu, magnezu, krzemiany, chlorki sodu i potasu, fluorek wapnia. W charakterze fosforogenów występują metale ciężkie, głównie Mn, Cu, Bi, ale też Pb, Ag, Ni, i metale ziem rzadkich.

O działaniu tego rodzaju pigmentów świetlnych można powiedzieć, że czyste podłoża pod działaniem niewielkich domieszek fosforogenu (rzędu 10^{-4}) stają się świecące, przy czym zjawisko świecenia występuje tylko w pewnych granicach temperatur.

Zależnie od doboru substancji można uzyskać żądane odcienie barwy.

Dla użycia pigmentu w lakiernictwie sporządza się farby i lakiery sposobami ogólnie przyjętymi w technologii tego rodzaju materiałów.

Na ogół należy zaznaczyć, że po ustaniu naświetlania emisja światła słabnie jako funkcja czasu w sposób zależny od składu chemicznego pigmentu; np. dla ZnS siła światła w 10 sek., po naświetlaniu wynosi 225 jedn., ale po upływie 2-ch godz. tylko 0,1 jedn. Dlatego warunkiem sprawnego działania farby świecącej jest odpowiednie naświetlanie.

Drugim warunkiem jest konieczność utrzymania powłoki w stanie bardzo czystym, gdyż już cienka warstwa kurzu wystarcza do stłumienia widoczności światła.

Farby świecące znalazły szerokie zastosowanie w ciągu minionej wojny jako pewnego rodzaju „niewidoczne światło”. Obecnie znaczne

ulepszenia dokonane w dziedzinie produkcji tych substancji rokurają poszerzenie zasięgu stosowności. Mówi się głównie o użyciu do sygnalizacji drogowej, wymalowaniu ciemnych pomieszczeń, znaków orientacyjnych (np. guzik do dzwonka, zamek u drzwi, klamki itp.) a także w wielu innych dziedzinach.

A. O.

Farby silikonowe

(„Chimie et Industrie”, sierpień 1947 r.)

Znane oddawna estry silikonowe powstają przez działanie alkoholu czy fenolu na czterochlorek krzemu. Najdawniej znany jest ester etylowy. Pod wpływem hydrolizy dają one uwodnioną krzemionkę. Zastosowane do wyrobu farb dają wiązania silikonowe, chemicznie obojętne, odporne na działanie wysokiej temperatury i nie mające wpływu na barwę pigmentu. Farby i lakiery silikonowe powinny być nakładane metodą natryskową przy pomocy pistoletu. Należy stosować pigmenty zasadowe i obojętne; inne jak np. tlenek cynku, czy Al_2O_3 , należy mieszać w momencie użycia.

Te wymalowania są odporne na działanie temperatury, łączą się łatwo ze świeżym gipsem i są łatwe do czyszczenia. Nie przylegają do powierzchni tłustych. Wprowadzenie estrów silikonowych do żywic sztucznych zwiększa ich odporność na działanie temperatury i trwałość chemiczną; żywice fenolowe, modyfikowane silikonami uzyskują wielką odporność na działanie mocnych kwasów i zasad. Estry silikonowe zmieniają mocno własności pochodnych celulozy, nadając im zdolność przylegania do szkła. Są one stosowane jako plastifikatory żywic winylowych i poliwinylowych.

Wymalowania owadobójcze.

Skuteczność Gammexanu i DDT skłania do prób zastosowania tych preparatów do prac malarskich; należy przy tym dbać o to, by nie wpływały one na wyniki dekoracyjne, czy ochronne.

Jeden z najlepszych środków owadobójczych DDT (dwuchloro - dwufenylo - trójchloro - etan) został opatentowany przez szwajcarskie towarzystwo Geigy w 1939 r. W 1942 r. przewieziono go w tajemnicy do Ameryki, gdzie rozpoczęto produkcję na skalę fabryczną.

Obecnie 4 fabryki amerykańskie produkują 120.000 kg DDT miesięcznie, a 7 laboratoriów pracuje nad DDT i analogicznymi preparatami.

DDT nie rozpuszcza się w wodzie i, wobec słabej prężności pary, nie sublimuje. Pozwala to nasyconym odpowiednio tkaninom (bielizna, ubranie, obicia), długo zachować toksyczność w stosunku do owadów.

DDT dodane do farb wodnych lub w postaci emulsji olejowej (5%) nie traciło własności owadobójczych w ciągu 6-miesięcy.

DDT może być zmieszane z pigmentem, rozpuszczone w oleju przed emulgowaniem lub wprowadzone do gotowej farby. Dla uzyskania toksycznego działania przeciw muchom należy stosować 0,25 mg. DDT na stopę kwadratową; 2% na wagę farby jest najodpowiedniejszą ilością, nadaje farbom trwałą toksyczność, nie wpływa zaś zbyt mocno na cenę kosztu.

Pluskwy i mole są o wiele odporniejsze i wymagają co najmniej 5% DDT; przy zastosowaniu lakierów olejnych, 5% DDT nie wystarcza do wywołania toksyczności dla pluskiew i moli. Próby doświadczalne są w toku.

Traktowanie żelaza i stali stosowanych w budownictwie.

Niezmiernie ważne jest zabezpieczenie przed korozją części stalowych i żelaznych domów składanych (ramy, zawiasy, zasuwki, złączania i fugi ścian). Czynniki, które wpływają ujemnie na trwałość żelaznych powierzchni wymalowanych, są: promienie słoneczne, wilgoć, rozszerzanie się i kurczenie pod wpływem zmian temperatury, korozja chemiczna (czynniki atmosferyczne, SO_2 , NaCl nad brzegami mórz).

Żelazne lub stalowe części zewnętrzne budynków należy pokryć warstwą innego metalu (Zn, Al, Pb) i dwiema powłokami wymalowania. Cynk i ołów należy stosować w postaci osadu elektrolitycznego, glin metodą natryskową. Dobrze jest poddać powierzchnię metaliczną działaniu fosforanów (kwas fosforowy + fosforan żelaza) przed malowaniem; traktowania tego można uniknąć, gdy powierzchnia metalu jest idealnie czysta i gdy wystarczy niewielka trwałość powłoki.

Lakiery piecowe.

Piętrzące się z biegiem czasu trudności w zdobyciu niektórych surowców podczas wojny, zmusiły chemików francuskich do wszczęcia energicznych poszukiwań, uwieńczonych wynalezieniem szeregu cennych artykułów zastępczych (estry pentaerytrytowe). Żywice, oparte na pentaerytrycie zamiast gliceryny mają wyższy punkt topliwości, dają większy połysk i posiadają więk-

szą odporność na działanie wody i alkolii; dają one powłoki szybciej schnące, ale łatwiej pękające.

Żywice silikonowe dają dobre rezultaty dzięki odporności na działanie temperatury, odstraszaają jednak wysoką ceną. Trudności w fabrykowaniu żywic alkidowych doprowadziły do tego, że do lakierów piecowych używano we Francji przeważnie kopalu kongo gotowanego z olejem lnianym.

Po wojnie do lakierów stosuje się we Francji następujące surowce:

1. Żywice alkidowe, używane często z dodatkiem żywicy melaminowej. Lakier, oparte na nich, są mało odporne na działanie gorącej wody. Sadza, użyta jako pigment, zmniejsza trwałość powłoki.
2. Żywice fenolowe, rozpuszczalne w olejach. Odporność na działanie wody gorącej wzrasta wraz z czasem gotowania. Są bardzo często używane.
3. Żywice mocznikowo-formaldehydowe plastifikowane. Stosowane z powodzeniem, gdy powłoka musi być odporna na działanie wysokiej temperatury, a rzadko styka się z wodą. Stosowane łącznie z żywicami alkidowymi.
4. Żywice melaminowo-formaldehydowe. Stosowane z alkidowymi. Dają powłoki twarde i giętke.
5. Żywice fenolowe, rozpuszczalne w alkoholu. Posiadają dużą odporność na rozpuszczalniki i na działanie wody morskiej, sta-

bą zaś odporność na alkalia. Gotowanie przez 20 minut w temperaturze ca 200°C nadaje powłokom znakomitą odporność nawet na wrzącą wodę.

Mierzenie właściwości przeciwrzdzewnych.

Badania laboratoryjne w tej dziedzinie napotykać na duże trudności, gdyż niełatwo jest ująć ilościowo czynniki przeciwdziałające, czy sprzyjające korozji. Dobre rezultaty daje metoda, zbliżona do metody Burnsa. Jeżeli stal wykazuje potencjał dodatni w stosunku do wodoru, to korozja nie istnieje, metal jest w stanie pasywnym; jeśli potencjał stali w stosunku do wodoru jest ujemny, to dowodzi, że metal jest zaatakowany.

Krzywa (potencjał — czas) pozwala odczytać dokładnie, w jakich warunkach zachodzi korozja, bezpośrednio czy stopniowo. Potencjometr pomiarowy łączymy z jednej strony z płytką stalową (SAE 1.010) o grubości 1/32 cala, pokrytą powłoką próbnego wymalowania; do powłoki jest przylepiona woskiem rurka szklana bez dna, napełniona zwykle wodą, zamknięta u góry korkiem; przez korek przechodzi lewarek, łączący tak powstałe ogniwo z elektrodą kalomelową, połączoną z drugim biegunem potencjometru. Badanie krzywej potencjał — czas w ciągu 24 (czasem 100) godzin pozwala wykryć wpływ właściwości spoiwa i pigmentu, czasu suszenia i przygotowania powierzchni oraz stanu utlenienia powierzchni na korozję. Przed pomiarem należy zbadać elektrograficznie, czy powłoka wymalowania nie jest porowata.

Z. R.

U. S. A

Wpływ niektórych pigmentów na trwałość wymalowań

Powłoki z farb ochronnych pod działaniem wody i roztworów wodnych ulegają pękaniu, w rezultacie czego odpryskują od powierzchni powlekanej. Dzieje się to na skutek absorpcji wody. Jednym z czynników, wywołujących przenikanie wody włąb powłoki ochronnej, jest różnica ciśnień osmotycznych roztworu kąpiel i roztworu wewnątrz powłoki, powstałego przez zaabsorbowanie wody. Przy pewnym stężeniu kąpiel można zjawisko przenikania całkowicie usunąć.

Sprawa komplikuje się znacznie w wypadku pojawienia się różnicy potencjałów między kąpielą a powłoką, gdyż wówczas wchodzi w grę zjawisko elektroosmozy. Z teorii tego zjawiska wynika, że ilość cieczy, przepływającej przez pewien przekrój, jest proporcjonalna do różnicy potencjałów. W miarę jak prąd przepływa, własności powłok się zmieniają, co powoduje oczywiście dalszą komplikację zjawiska.

Zostały przeprowadzone badania nad ustaleniem wielkości wpływu osmozy i elektroosmozy

na ilość zaabsorbowanej wody. W tym celu jednakowe płytki stalowe o specjalnie przygotowanej powierzchni pokrywano farbami na oleju lnianym o 30%-owej zawartości następujących pigmentów: minia, chromian cynku, chromian ołowiu, chromian żelaza.

Po wysuszeniu płytki umieszczano w zbiorniku, zawierającym 3,7%-owy roztwór NaCl — (ciśnienie osm. 30 atm.). Zbiornik był wyłożony kauczukiem, a uchwyty płytek izolowane. Połowę ogólnej liczby płytek połączono drutem miedzianym z takimi samymi płytkami o powierzchni nie pokrytej farbą ochronną. Na płytkach całkowicie izolowanych można było badać wpływ osmozy, na połączonych z niemalowanymi łącznie działanie osmozy i elektroosmozy. Czas przebywania w kąpiel wynosił 2, 3, 7 i 17 dni. Okazało się, że płytki podlegające działaniu samej osmozy nie wykazywały żadnych zmian wymalowanej powierzchni nawet po okresie 17-tu dni, natomiast pozostające pod działaniem osmozy i elektroosmozy wykazywały pęknięcie powierzchni po

kilku (trzech) dniach. Powłoki, oparte na farbách zawierających chromian cynku i minię, wykazywały większą trwałość, natomiast powłoki, zawierające chromian ołowiu i tlenek żelaza, zaczęły pękać po upływie 2—3 dni, a po upływie 11 dni odpadały zupełnie. Okazuje się, że ilość wody, absorbowana pod działaniem tej samej różnicy potencjałów przez powłokę zawierającą chromian ołowiu, jest kilkadziesiąt razy większą, niż przez powłoki zawierające tlenek żelaza lub chromian cynku. Z drugiej strony ilość zaabsorbowanej wody, liczona na miliamperogodzinę, nie wykazuje zbyt wielkich wahań (od 22 miliamperogodzin na miliamperogodzinę do 91 mg. na miliamperogodzinę), całkowita zaś ilość zaabsorbowanej wody w tym samym czasie waha się bardzo znacznie, bo w stosunku 43 do 4876.

Z. S. R. R.

Podwójne kotły wysokiego ciśnienia

Radziecka ustawa o nowym pięcioletnim planie wskazuje na konieczność technicznego przebrożenia siłowej gospodarki na podstawie zastosowania pary o wysokim ciśnieniu i wysokich temperaturach, ponieważ szerokie wykorzystanie pary o wysokich parametrach daje ogromne korzyści.

Przejdzie od 30 do 100 atm. obniża rozchód opatu o 13%. Zwiększenie w przyszłości ciśnienia na 180 atm. zapewni ekonomię opatu o 25%, co może dać Z.S.R.R. więcej, niż 2 miliardy rubli oszczędności w ciągu roku.

W związku z budową nowych siłowni z zastosowaniem pary o wysokich parametrach wysunęło się inne zagadnienie. Co będzie z dużą liczbą kotłów niskiego ciśnienia (10—33 atm.), znajdujących się obecnie w eksploatacji? Zastąpienie starych kotłów — nowymi, wywołałoby znaczne obniżenie produkcji energii.

Rozwiązanie tego zagadnienia było zaproponowane przez Instytut Energetyczny Ak. Nauk ZSRR, gdzie opracowano zasadę podwójnych (binarnych) kotłów wysokiego ciśnienia.

Nowy technologiczny schemat otrzymywania pary wysokiego ciśnienia daje możliwość przebudowania pracujących obecnie kotłów niskiego ciśnienia na kotły wysokiego ciśnienia bez znaczniejszych kosztów.

Wieloletnie badania, prowadzone w Instytucie Energetycznym przez C.M. Łukomskiego, były podstawą do nowego schematu. Proponowany podwójny (binarny) agregat kotłowy składa się ze zwykłego kotła niskiego ciśnienia i niedużego ewaporatora wysokiego ciśnienia. W kotle niskiego ciśn. ogrzewanym gazami z paleniska, nagrzewa się lub odparowuje substancję o wysokiej temperaturze wrzenia (np. stopione sole lub dwufenyl), która jest przenośnikiem ciepła. Ogrzaną substancję (lub jej parę) przy niedużym ciśnieniu (od 2 do 10 atm.) kieruje się do wodnego ewaporatora. Tu, kosztem różnicy tempe-

Nasuwa się więc logiczny wniosek, że ilości wody, absorbowanej przez powłoki, zawierające minię i chromian cynku, są dlatego tak małe, ponieważ ilości przepływającej elektryczności są na jednostkę czasu mniejsze, niż w wypadku powłoki z tlenkiem żelaza i chromianem ołowiu. Tłumaczyć to można jedynie różnicą oporów, gdyż nie ma dostatecznych podstaw do mniemania, aby różnica potencjałów mogła wahać się w tak szerokich granicach.

Doświadczenia te nasuwają przypuszczenie, że dodatni wpływ niektórych pigmentów na jakość powłok jest uwarunkowany nietyle zmniejszeniem przepuszczalności w stosunku do wody (osmoza), ile obniżeniem wpływu elektroosmozy z racji znacznego oporu właściwego danego pigmentu.

J. Ż.

ratur, otrzymuje się parę wodną wysokiego ciśnienia (do 300 atm.), która może być wykorzystana znanym sposobem dla otrzymywania energii elektrycznej.

Przymijając ciepło powierzchnia ewaporatora wysokiego ciśnienia, znajdującą się zwykle w środowisku gazowym (palenisko) o niedużym współczynniku przewodnictwa cieplnego, wg. proponowanego schematu, znajduje się w bardzo wygodnych warunkach przewodnictwa cieplnego (50—100 razy) dzięki oarczowaniu z pomocą ciekłego lub parowego medium, przenoszącego ciepło.

Te warunki sprowadzają do minimum kosztowne powierzchnie ogrzewalne wysokiego ciśnienia, które oprócz tego usunięte zostają ze sfery ogniowego ogrzewania, co usuwa możliwość przepalenia się rur.

Należy jeszcze raz podkreślić, że zastosowanie tego schematu daje możliwość wykorzystania obecnie pracujących kotłów niskiego ciśnienia po przeprowadzeniu stosunkowo niedużych przeróbek dla otrzymania pary wysokiego ciśnienia. Proponowany projekt został zaakceptowany przez Komisję Pary Wysokiego Ciśnienia przy Instytucie Energetycznym Ak. Nauk ZSRR i Ministerstwo Siłowni ZSRR.

W Instytucie Energetycznym Ak. Nauk pracuje już w ciągu całego roku eksperymentalne półtechniczne urządzenie wg. przedstawionego technologicznego schematu. Ciśnienie pary w drugim kotle osiąga 300 atm. przy ciśnieniu dewater (eutektyczna mieszanina dwufenylu z tlenkiem dwufenylu) wynoszącym zaledwie 10 atm.

Urządzenie to wykazało pewność w eksploatacji i łatwość w obsłudze.

W końcu 1946 roku zbudowano i rozpoczęto eksploatację pierwszego podwójnego kotła wysokiego ciśnienia oraz zaczęto budowę drugiego.

E. T.

KOMUNIKATY

W dn. 9 — 12.IX.1947 r. odbyło się w Zurichu zebranie Komitetu Wykonawczego oraz Rady Światowej Organizacji Technicznej. Na posiedzeniu Rady były reprezentowane 22 państwa; było to pierwsze zebranie Rady C.T.M.

Polska delegacja brała czynny udział w pracach Komitetu Wykonawczego i w obradach Rady. Dla nowego sformułowania odpowiednich postanowień statutu została wybrana komisja, której przewodniczył delegat Polski. Zaznaczono w statucie, że C.T.M. jest organizacją czasową i ma za zadanie m. in. stworzenia Światowej Federacji Technicznej. Ograniczono ilość przedstawicieli międzynarodowych organizacji technicznych w Radzie C.T.M. do dziesięciu, a w Komitecie Wykonawczym do trzech.

W programie prac na rok 1948 uwzględniono zagadnienia socjalne, związane z postępem techniki. Komisja, która ma pracować nad tymi zagadnieniami będzie wybrana przez Komitet Wykonawczy.

Przyjęto zaproszenie Komitetu Narodowego Egipskiego, aby przyszły kongres techniczny odbył się w Kairze wiosną 1949 r.

Następujące zagadnienia będą stanowiły tematy referatów na kongresie:

1. źródła energii i surowce w świecie;
2. postęp techniczny, jako czynnik socjalny;
3. tematy specjalnie interesujące Egipt: gospodarka wodna, paliwa płynne, mieszkania robotnicze.

Powzięto uchwałę, która uzależnia przyjęcie Austrii do C.T.M. od zgody N.O.T., zaś sprawę przyznania Włochom miejsca w Komitecie Wykonawczym odłożono do następnej sesji Komitetu. Polska sprzeciwiła się w przyznaniu miejsca w Komitecie Wykonawczym Iranowi. Na wniosek Polski zarezerwowano miejsce w Komitecie Wykonawczym dla jednego z państw Naddunajskich (Jugosławia, Bułgaria, Rumunia, Węgry).

Kandydatura Polski do Komitetu Wykonawczego została postawiona (łącznie z innymi kandydaturami) przez delegata angielskiego w imieniu prezydium C.T.M. Wniosek ten został przyjęty przez Radę jednomyślnie.

Tak na sesji Komitetu Wykonawczego jak i na sesji Rady, kilkakrotnie poruszano sprawę Politechniki Warszawskiej. Odczytano list Rektora Politechniki, ponownie upoważniono inż. Howarda, przewodniczącego Komitetu Narodowego Angielskiego do pełnienia obowiązków prze-

wodniczącego Komisji Pomocy dla Politechniki Warszawskiej. W tej sprawie delegacja polska kilkakrotnie zabierała głos.

Na wniosek delegacji polskiej uchwalono, że biuletyn C.T.M. będzie wydawany, poczynając od 1.I.1948 r., przez Generalny Sekretariat.

Na posiedzeniu Komitetu Organizacyjnego N.O.T., w dniu 4.X.47 r. uchwalono, że pierwszy walny zjazd Delegatów N.O.T. odbędzie się dn. 12.XII.47 r., zaś przyszły Kongres Techników — jesienią 1949 r.

W myśl porozumienia między przedstawicielami „Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego”; „Polskiego Towarzystwa Chemicznego”; „Instytutu Przemysłu Chemicznego” i „Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce”, — oba czasopisma chemiczne „Przemysł Chemiczny” i „Przegląd Chemiczny” będą ukazywały się począwszy od zeszytów listopadowych b. r., jako organy oddzielnych ugrupowań, a mianowicie:

PRZEMYSŁ CHEMICZNY jako organ Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce i

PRZEGŁĄD CHEMICZNY jako organ Stowarzyszenia I. T. P. Chem. w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Instytutu Przemysłu Chemicznego.

Równocześnie ustalono, jako zasadniczy kierunek „Przemysłu Chemicznego”, publikowanie zagadnień techniczno-ekonomicznych wraz z informacjami dotyczącymi przemysłu z prasy zagranicznej, ujętymi z punktu widzenia praktycznego zastosowania.

Jako kierunek zasadniczy „Przeglądu Chemicznego” przyjęto omawianie problemów technicznych z pogłębieniem naukowym, oraz informacje z prasy zagranicznej, dotyczące zagadnień naukowych.

Zwracamy się do P. T. Autorów i Czytelników z prośbą o łaskawe uwzględnienie podziału i sprecyzowanie zakresu obu czasopism przy adysytaniu materiału do redakcji.

Redakcja

Przemysł Chemiczny
Warszawa, Lwowska 17.

Redakcja

Przegląd Chemiczny
Gliwice, M. Strzody 23.

UWAGA: DO CZYTELNIKÓW

Redakcja Przemysłu Chemicznego zawiadamia:

1) Z dniem 1.I. 1948 r. opłata roczna miesięcznika „Przemysł Chemiczny” — zostanie podwyższona do zł. 1.000.—

Opłata 1 egz. pojedynczego do zł. 100.—

2) Opłaty za prenumeratę należy wpłacać wyłącznie na konto nasze w PKO Nr I-4680 (inne przekazy nie będą honorowane).

3) Do dnia 15.XII. 47 r. prosimy uregulować:

I. należność za prenumer. za I półr. 1948 r.

II. wyrównać zaległe za 1947 r.

S T A T Y S T Y K A

Przemysł chemiczny w sierpniu 1947 r.

Po poważnym wzroście produkcji niemal wszystkich ważniejszych działów wytwórczych przemysłu chemicznego w miesiącu czerwcu i objawach pewnej stabilizacji w lipcu, miesiąc sierpień zaznaczył się znowu szeregiem nowych szczytowych osiągnięć produkcyjnych, m. in. w dziale superfosfatu (20.715 ton), kwasu siarkowego (4.799 ton), kwasu octowego czystego (41 ton), ultramaryny (63 ton), mydła (660 ton), i tarcz ściernych (29 ton) — (patrz tablica I).

Wzmożenie produkcji saletrzaku w Chorzowie i uruchomienie Mościc pozwoliło na uzyskanie w sierpniu rekordowej ilości tego nawozu: 9,075 ton, wobec 3,378 ton w lipcu. Wzrosła także produkcja artykułów węglpochodnych (benzolowych i smołowych), elektrod węglowych, karbidu, bieli cynkowej, opon i dętek.

Pewien — na ogół niewielki — spadek zaznaczył się natomiast w produkcji barwników, farb olejnych i lakierów, azotniaku, kwasu solnego i obuwia gumowego, przyczym spadek ten usprawiedliwiony był częściowo trudnościami surowcowymi i technicznymi, częściowo zaś mniejszą w sierpniu ilością dni roboczych. Zmniejszenie produkcji farb olejnych i lakierów pozostaje w związku z niedostateczną dostawą oleju lnianego i tungowego; obniżenie produkcji kwasu solnego spowodowane było remontem urządzeń produkcyjnych, zaś chwilowe zmniejszenie produkcji obuwia gumowego było wynikiem przeprowadzanych w sierpniu remontów silników i walcarek.

Wykonanie zamierzonego na sierpień planu produkcji wskazuje niedobór jedynie w kwasie solnym (11,6%) i w mydłach (4,3%); **we wszystkich innych ważniejszych działach przekroczono znacznie planowane cyfry produkcji** (patrz tablica Nr II).

Z uruchomionych w sierpniu nowych działów wytwarzania wymienić należy produkcję parafenyldyny (miesięcznie ca 1.000 kg), produkcję catgut (frakcji I, mokrej), produkcję nadboranu sodowego, produkcję potażu żrącego (ca 80 ton miesięcznie).

Przez cały miesiąc sierpień prowadzone były dalsze intensywne prace, zmierzające do pełnej odbudowy PFZA w Mościcach. Dnia 15-go 8 br.

uruchomiono dział chlorowy; dzienna produkcja chloru (zużywanego w całości do wytwarzania wapna chlorowanego) dochodzi do 1.500 kg.

Zapoczątkowana w lipcu produkcja saletrzaku w Mościcach dała w ciągu sierpnia przeszło 2.800 ton cennego nawozu.

Z dokonanych w innych Zakładach prac inwestycyjnych wymienić należy ukończenie odbudowy i uruchomienie trzeciej jednostki produkcyjnej syntezy amoniaku w PFZA w Chorzowie, uruchomienie działu destylacji olejów surowych w Zakładach Chemicznych „Zaborze” (dla wytwarzania oleju karbolowego, impregnacyjnego i płuczkowego). Jako poważne osiągnięcie przemysłu koksochemicznego przytoczyć należy ukończenie budowy rurociągów na przestrzeni Gliwice — Knurów.

Czynnikami, które w stopniu największym utrudniały przemysłowi chemicznemu zwiększenie produkcji do rozmiarów, umożliwiających zaspokojenie wzrastającego zapotrzebowania krajowego i eksportowego na chemikalia, były jak i w poprzednich miesiącach przede wszystkim trudności techniczne w związku z dużym zużyciem urządzeń wytwórczych, następnie brak pomocniczych artykułów technicznych i niedostateczny dopływ surowców zagranicznych, jakkolwiek w tym ostatnim zakresie zaznacza się od kilku miesięcy — stała poprawa. Na skutek dostaw większych ilości oleju kokosowego oraz tranu utwardzonego i ciekłego z importu udało się zwiększyć w sierpniu produkcję mydła o 20%. Przemysł farb olejnych i lakierów otrzymał z importu awizowany od dawna pierwszy transport oleju lnianego (220 ton) i tungowego (35 ton), spodziewany jednak w związku z tym wzrost produkcji zaznaczy się dopiero we wrześniu.

W miesiącu sprawozdawczym pewne zakłócenia ruchu w Zakładach przetwarzających smołę dawały się odczuwać w związku ze zbyt powolnym obiegiem cystern.

Zatrudnienie zakładów i Zjednoczeń podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego wzrosło do 44050 pracowników (wzrost o 2,5% w stosunku do lipca). Zwiększenie stanu zatrudnienia spowodowane było przede wszystkim intensyfikacją prac nad odbudową i rozbudową fabryki w Mościcach, fabryk sody i kwasu siarkowego oraz sztandarowej f-ki „Rokita”.

Tablica I.

**PRODUKCJA WAŻNIEJSZYCH ARTYKUŁÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
w tonach**

L. p.	ARTYKUŁY	Miesiące		
		czerwiec 1947	lipiec 1947	sierpień 1947
1	Produkty smołowe	19 582	15 202	17 326
2	Produkty benzolowe	2 523	2 517	2 899
3	Elektrody węglowe	591	429	444
4	Materiały wybuchowe i prochy	931	958	1 014
5	Barwniki organiczne	153	167	161
6	Farby olejne i lakiery	232	217	211
7	Biel cynkowa	750	694	736
8	Ultramaryna	51	60	63
9	Kwas octowy czysty	35	26	41
10	Azotniak	10 508	10 752	10 174
11	Saletrzak	2 505	3 378	9 075
12	Superfosfat	15 347	18 334	20 713
13	Kwas solny	375	380	284
14	Kwas siarkowy	3 504	4 749	4 799
15	Amoniak	519	461	467
16	Karbid	2 292	2 204	2 210
17	Soda amoniakalna	6 968	6 832	6 928
18	Soda Kaustyczna	2 553	2 506	2 868
19	Mydło	437	500	660
20	Obuwie gumowe	199	229	156
21	Opony i dętki wszelkie	309	272	302
22	Tarcze ścierne	25	25	29

TABLICA II.
%% wykonania planu

L. p.	A r t y k u ł y	M i e s i a c e		
		czerwiec 1947	lipiec 1947	sierpień 1947
1	Prod. smołowe	157,4	123,0	140,1
2	„ benzolowe	96,7	97,0	110,9
3	Elektrody węglowe	98,3	117,0	121,0
4	Materiały wybuchowe i prochy	144,1	116,1	122,9
5	Barwniki organiczne	105,4	112,9	114,1
6	Farby olejne i lakiery	159,7	127,1	123,4
7	Biel cynkowa	156,3	115,6	122,6
8	Ultramaryna	126,5	248,5	125,0
9	Kwas octowy czysty	128,1	93,2	130,6
10	Azotniak	157,4	128,0	121,1
11	Saletrzak	63,9	112,6	203,9
12	Superfosfat	109,6	151,5	166,4
13	Kwas solny	127,7	125,6	88,4
14	Kwas siarkowy	74,4	105,0	106,0
15	Amoniak	146,5	100,7	102,0
16	Soda kaustyczna	116,0	113,9	157,4
17	Karbid	114,8	136,8	132,6
18	Mydło do prania i toaletowe	62,9	72,5	95,7
19	Obuwie gumowe	100,5	191,5	130,6
20	Opony i dętki wszelkie	117,5	104,9	117,0
21	Tarcze ściernie	125,0	123,2	143,4

Prenumerata roczna 500.— zł., $\frac{1}{2}$ roczna 250.—

Cena numeru 150.— zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,

A. Orszagh, Mgr. Z. Ryłłowa:

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 88-874.

Redaktor Inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40.000 zł., $\frac{1}{2}$ strony 25.000 zł., $\frac{1}{4}$ strony 15.000 zł.

Spółdz. Wydawn. „WIEDZA” Druk. Nr 8, W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B-40239

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU FARB i LAKIERÓW

GLIWICE, UL. STUDZIENNA Nr 8

TELEFON Nr 35-24 i 43-34

W Y R A B I A:

Biel cynkowa

Farby olejne

L a k i e r y

Ultramaryny
minię ołowianą
i glejtę

Z i e m n e

Farby
i chlorek cynku

M i n e r a l n e

Towary te rozprowadza

Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego

WARSZAWA, UL. MŁODZIEŻY JUGOSŁOWIAŃSKIEJ Nr 18