

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK 27 — IV

NR 12

GRUDZIEŃ 1948 R.

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Masy plastyczne

T R E Ś Ć

	Str.		Str.
Od Redakcji —	577	Estry kwasu krzemowego (alkoksylany) — inż. S. Chudzyński	645
Kataliza oraz inhibicja w procesach polimeryzacji — inż. L. Nowak	578	O pewnych pochodnych kauczuku naturalnego — inż. W. Zieliński	652
Polietylen — inż. W. Dahlig	586	Żywice mocznikowo-formaldehyłowe i ich zastosowanie do impregnacji tkanin — inż. mgr J. Panas	655
Możliwości produkcji styrenu w Polsce — inż. S. Porejko	591	Zastosowanie mas plastycznych do wyrobów włókienniczych — dr I. Bursztyn	659
Tworzywa poliwinylowe — inż. W. Łaskawski	595	Społwa z żywic syntetycznych — inż. M. Jarzyńska	669
Policzterofluoroetylen — inż. J. Żurakowska	610	Syntetyczne masy, jako izolatory termiczne i akustyczne — inż. T. I. Rabek	671
Fenol — surowiec dla mas plastycznych — inż. A. Jarzyński	613	Syntetyczne wymienniki jonów — inż. T. I. Rabek	678
Postępy w dziedzinie żywic fenolowych — dr B. Gluk	616	Słownictwo polskie w dziedzinie mas plastycznych — inż. S. Porejko	688
Bakelity — inż. M. Grochowski	622	Bibliografia — inż. M. Jarzyńska	692
Możliwości produkcji i zastosowania furfuralu — inż. J. Korngut	630	Statystyka	695
Żywice furanowe — inż. T. Wiśniewski	633		
Poliamidy — mgr M. Wajnryb	636		
Siarczan kaprolaktamu — inż. S. Chwaliński	644		

Содержание

От Редакции

- Инж. Л. Новак — Катализ и ингибция в процессах полимеризации.
Инж. В. Далиг — Полиэтилен.
Инж. С. Порейко — Возможности производства стирола в Польше.
Инж. В. Ласкавски — Поливинильные пластмассы.
Инж. Я. Жураковска — Поли - тетра - фтороэтилен.
Инж. А. Яжиньски — Фенол как сырье для пластмасс.
Др. Б. Глюк — Успехи в области феноловых смол
Инж. М. Гроховски — Бакелиты.
Инж. И. Корнгут — Производственные возможности и применение фурфурола.
Инж. Т. Висьневски — Фурановые смолы.
Мгр. М. Вайнрыб — Полиамиды.

- Инж. С. Хвалински — Серноокислый капролактан.
Инж. С. Худзински — Эфиры кремнекислоты (алкоксисиланы).
Инж. В. Зелински — О некоторых производных природного каучука.
Инж. мгр. И. Панас — Мочевино-формальдегидовые смолы.
Др. И. Бурштын — Применение пластмасс для текстильных изделий.
Инж. М. Яжинска — Клеистые вещества из синтетических смол.
Инж. Т. И. Рабек — Синтетические массы в качестве тепловых и акустических изоляторов.
Инж. Т. И. Рабек — Синтетические ионообменники.
Инж. С. Порейко — Польская номенклатура в области пластмасс.
Инж. М. Яжинска — Библиография.

CONTENTS:

Editorial

- On the Catalysis and Inhibitors During the Progress of Polymerisation — by L. Nowak
Poly Ethylene — by W. Dahlig
Production of Styrene in Poland — by S. Porejko
Polyvinyl Plastics — by W. Łaskawski
Poly-Tetra-Fluoroethylene — by J. Żurakowska
Phenol as a Raw Material for Plastics — by A. Jarzyński
Progress Obtained in the Field of Phenol — Resins — by B. Gluk
Bakelite — by M. Grochowski
Production and Uses of Furfural — by J. Korngut
Furan Resins — by T. Wiśniewski

- Polyamides — by M. Wajnryb
Caprolaktan Sulfate — by S. Chwaliński
Silicic Acid Esters — by S. Chudzyński
Some Derivatives of India-Rubber — by W. Zieliński
Urea-Formaldehyde Resins — by J. Panas
The Treatine of Textile Materials with Plastics — by I. Bursztyn
Synthetic Resins Adhesives — by M. Jarzyńska
Plastics as Heat and Acoustic Insulators — by T. I. Rabek
The Plastics Terminology in Poland — by S. Porejko
Biography — by M. Jarzyńska
Statistics

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

TREŚĆ ROCZNIKA 1948

IV (27)

I. OD REDAKCJI

II. APARATURA CHEMICZNA

Aparatura chemiczna — Inż. Z. Kabatek — nr 9	471
Elektrody węglowe — Inż. K. Nowak — nr 5	300
Filtry odpylające elektrostatyczne — Inż. W. Szybalski — nr 1-2	61

III. BARWNIKI

Przemysł barwników w Czechosłowacji — Inż. dr W. Cech — nr 9	463
--	-----

IV. CHEMIA FIZYCZNA

Rezonans chemiczny — Inż. J. Hurwic — nr 4	211
Wymieniacze organiczne — Inż. B. Planeta — nr 4	215
Wyzwolenie energii atomowej — Inż. J. Hurwic — nr 1-2	66

V. KAUCZUK

Nowoczesny przemysł gumowy — Inż. J. Żurkowska — nr 1-2	18
Rozwój metod otrzymania butadienu — Mgr E. Treszczanowicz — nr 1-2	14

VI. MASY PLASTYCZNE I TWORZYWA ORGANICZNE

Bakelity — Inż. Grochowski — nr 12	622
Estry kwasu krzemowego (alkoksylany) — Inż. S. Chudzyński — nr 12	645
Fenol — surowiec dla mas plastycznych — Inż. A. Jarzyński — nr 12	613
Kataliza oraz inhibicja w procesach polimeryzacji — Inż. L. Nowak — nr 12	573
Katalizy zawieszona — Inż. W. Szukiewicz — nr 4	205
Butadienowy ze spirytusu — Prof. St. Chudzyński — nr 7-8	384
— Dr I. Bursztyn — nr 4-2	51
— I. Bursztyn — nr 11	5
Żywice fenolowe w Polsce — nr 5	235

Organo-krzemowe masy plastyczne — S. Chudzyński — nr 1-2	22
Otrzymywanie butadienu z ropy naftowej — Mgr E. Treszczanowicz — nr 7-8	391
Polietylen — Inż. W. Dahlig — nr 12	586
Poliamidy — Mgr M. Wajnryb — nr 12	636
Policzterofluoroetylen — Inż. J. Żurkowska — nr 12	610
Przemysł mas plastycznych w Czechosłowacji — Inż. dr J. Seifert — nr 9	438
Postępy w dziedzinie żywic fenolowych — Dr B. Gluk — nr 12	618
Siarczan Kaprolaktamu — Inż. S. Chwaliński — nr 12	644
Spojwa z żywic syntetycznych — Inż. M. Jarzyńska — nr 12	608
Syntetyczne masy, jako izolatory termiczne i akustyczne — Inż. T. I. Rabek — nr 12	671
Syntetyczne wymienniki jonów — Inż. T. I. Rabek — nr 12	678
Tworzywa poliwinylowe — Inż. Łaskawski — nr 12	595
Włókna sztuczne — Inż. W. Risa — nr 9	567
Zastosowanie mas plastycznych do wyrobów kiennicznych — Dr I. Bursztyn — nr 12	599
Żywice mocznikowo-formaldehydowe i ich zastosowanie do impregnacji tkanin — Inż. Mgr J. Panas — nr 12	635
Żywice furanowe — Inż. T. Wisniewski nr 12	633

VII. MATERIAŁY — H. B. OWIE

Amonowo-saletrzan — nr 12	454
Dynamity — nr 12	511

Badania struktury kontaktu niklowego — E. T. — nr 3	193
Badania kinetyki wymiany wodoru w benzynach w zależności od składu katalizatorów glinowo-krzemowych — E. T. nr 11	569
Fluor i jego związki — Z. R. — nr 6	378
Katalityczna aktywność a zdolność wymienna glino-krzemianów — E. T. — nr 4	252
Kilka uwag o wyborze katalizatorów niejednorodnych dla reakcji gazowych — E. T. — nr 9	483
Nowe pochodne cykloheksanonu — Z. Eck. — nr 4	252
Nowe sformułowanie określenia katalizy — E. T. — nr 5	339
Otrzymywanie aldehydu octowego metodą bezręciową — E. T. — nr 5	340
Obliczanie liczby pól kolumny rektyfikacyjnej — A. O. — nr 5	340
Otrzymywanie nadtlenu wodoru metodą antrachinonową — A. O. — nr 1-2	109
Otrzymywanie fluoru — Z. R. — nr 7-8	432
Polimeryzacja metakrylanu metylu — E. T. — nr 3	191
Przegląd prac chemicznych instytutów badawczych w ZSRR — B. P. — nr 4	251
Struktura katalizatorów szkieletowych i ich geneza — E. T. — nr 10	531
Trzydziestolecie chemii radzieckiej — Z. R. — nr 1-2	108
Utlenianie związków aromatycznych dwutlenkiem selenu — E. T. — nr 3	192
Uwodornianie winylo-acetylenowych związków — E. T. nr 3	192

Amerykański przemysł chemiczny — Inż. T. Zamoyski — nr 7-8	421
Asfalty z amerykańskich rop naftowych — T. N. i J. S. — nr 5	329
Chemikalia z tłuszczów — Dresden — nr 1-2	98
Chemiczne podstawy współczesnych kierunków badań nad środkami leczniczymi — Inż. Z. Eckstein — nr 3	177
Nowe sposoby przerobu ropy naftowej jako podstawa przemysłu organicznego Ameryki — T. N. — nr 5	323
Syntetyczne środki oczyszczające — T. B. — nr 4	233
Wrażenia z Brytyjskich Targów Przemysłowych — Inż. W. Hennel — nr 6	365
Zastosowanie laboratoryjnych kolumn rektyfikacyjnych o wysokiej sprawności — Inż. A. Pile — nr 9	473

XVIII. RÓŻNE

Słownictwo polskie w dziedzinie mas plastycznych — Inż. S. Porejko — nr 12	688
Spis mikrofilmów — nr 1-2	110
Sprawozdanie z XXI Kongresu Chemii Przemysłowej — Inż. Gerlicz — nr 11	562
Zjazd Chemików Polskich — nr 7-8	436

XIX. KOMUNIKATY

XX. STASTYKA

XXI. BIBLIOGRAFIA

XXII. WSPOMNIENIA POŚMIERTNE

XXIII. WSPÓŁPRACOWNICY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO“ W ROKU 1948

Inż. C. Batorski
Inż. J. Pójak
Inż. Bałanowski
Inż. T. Barzykowski
Prof. Inż. E. Berger
Inż. P. Bojarska
K. Bulaty
Dr I. Bursztyn

Inż. Dr W. Cech
Mgr T. Chęciński
Inż. S. Chęciński
Inż. S. Chęciński
Dr J. Chęciński

Inż. A. Grossman
Inż. W. Goliszewski
Mgr W. Gumulka

Inż. L. Heger
Inż. K. Hertyk
Dr S. Hempel
Inż. J. Hęćko
T. Janik
Inż. M. Jarzyńska
Inż. A. Jarzyński
Dr H. Jędrzejewski
P. Jędrzyk
Inż. J. Kabatek
Inż. E. Kallinowski
Inż. K. Kalandyk
K. Kapitańczyk
Kazimierzczak
Kiebasiniński
Kosiński

Inż. Łaskawski
Inż. Z. Matuszewski
Inż. J. Michałowska
Inż. T. Niewiadomski
Dr Z. Nosek
Inż. L. Nowak
A. Orszagh
Dr St. Otolski

Inż. Mgr J. Panas
Mgr St. Piąkowski
Inż. A. Piotrowski
Inż. B. Planeta
Inż. W. Popławski
Inż. S. Porejko
Inż. A. Postulka

Inż. T. Rabek
Inż. W. Risa
Dr Inż. B. Roga

Dr J. Seifert
Inż. S. Siewierski

S. Struk
T. Szczęs
T. Szostak
Inż. J. Szuba
Inż. W. Szukiewicz
Prof. J. Supniewski
Inż. W. Szybalski
Inż. H. Tarchalska
Mgr E. Treszczanowicz
Inż. K. Tuszyński
Dr T. Urbański

Inż. J. Wanka
Mgr M. Wajnyb
Dr J. Weigner
Inż. T. Wiszniewski
Inż. K. Wiszniewski
Inż. M. Wąsek
Mgr J. Wolff

Inż. J. Zajączkowski
Dr W. Zajączkowski
Inż. S. Zajączkowski
Inż. J. Zajączkowski
Mgr J. Zajączkowski

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV

GRUDZIEŃ 1948

Nr 12

Od Redakcji

W okresie przedwojennym Polski przemysł chemiczny rozwijał się zadawalająco na odcinku nieorganiki i nawozów sztucznych. Zarówno pod względem ilości produkcji, jak też i jakości, oraz sił technicznych, zajmowaliśmy w tej gałęzi przemysłu jedno z pierwszych miejsc w Europie. Inaczej przedstawiała się sprawa w przemyśle organicznym. Tutaj byliśmy zdecydowanie słabi i praktycznie, poza skromnym przemysłem barwników, pracującym w dużej części na półproduktach importowanych, nie mieliśmy właściwie przemysłu organicznego.

Niedorozwój ten poza wymienionym już przemysłem barwników, szczególnie dołkliwie dawał się odczuć naszemu przemysłowi farmaceutycznemu, uzależnionemu w znacznej części od dostaw zagranicznych.

Jest rzeczą jasną, że bez silnej podstawy przemysłu organicznego, przemysł mas plastycznych nie miał widoków rozwoju. Z drugiej jednak strony czynniki decydujące w Polsce nie doceniały należycie roli przemysłu tworzyw sztucznych i nie usiłowały rozwiązać tego zagadnienia od podstaw. Przemysł tworzyw sztucznych, który liczy sobie okrągło 30 lat życia, w okresie między dwiema wojnami rozwinął się do wielkiej gałęzi przemysłu, odgrywającego pierwszorzędną rolę w życiu ekonomicznym. Szczególnie Niemcy oceniły należycie rolę przemysłu tworzyw sztucznych i nie szczędząc wielkich środków na jego rozwój, stworzyły z niego jeden z czynników swej ekonomicznej potęgi. W ostatnim dziesięćciu lat przemysł tworzyw sztucznych rozwija się w tempie coraz szybszym, przyczym w okresie tym, produkcja amerykańska, nie licząc syntetycznych kauczuków, wzrasta przeciętnie o 30.000 ton rocznie, dochodząc do 400.000 ton w roku 1946-ym, a łącznie z elastomerami do 1.250.000 ton. Wartość tej produkcji wynosiła ok. 450 miliardów dolarów.

W odpowiedniej skali do takich rozmiarów produkcji rozwijają się instytuty i laboratoria naukowe, badające każdą prawie reakcję organiczną z punktu widzenia zastosowania jej do mas plastycznych. Jednocześnie prowadzi się wyczerpujące i rozległe badania, dotyczące sposobu zastosowania w praktyce wyprodukowanych mas plastycznych. Asortyment handlowych gatunków mas plastycznych podnosi się do około 700. Przemysł mas plastycznych bazujący na silnym przemyśle organicznym, w konsekwencji przyczynia się ze swej strony do jego rozwoju, zużywając znaczne ilości chemikalii pomocniczych, jak barwników, pigmentów, plastyfikatorów, rozpuszczalników, katalizatorów, stabilizatorów itd.

Jest rzeczą jasną, że w pierwszych latach po wyzwoleniu przemysł mas plastycznych w Polsce nie miał dostatecznych warunków rozwoju. Jego narodziny musiała poprzedzić budowa od podstaw przemysłu organicznego. To wielkie i ciężkie zadanie jest już w stadium realizacji i nadszedł czas, aby postawić sobie zadania i wytknąć cel na odcinku mas plastycznych.

Nasza sytuacja ekonomiczna i nasza struktura społeczna jest inna niż krajów zachodnich, dlatego też i przemysł mas plastycznych musi spełniać nieco odmienne zadania, niż na zachodzie. Od przemysłu mas plastycznych oczekujemy, że dostarczy nam w pierwszym rzędzie wartościowego i niezbędnego tworzywa sztucznego do budowy maszyn, aparatów i urządzeń przemysłowych, że uzupełni nasze największe braki w dziedzinie ubiorów, dostarczając materiału na syntetyczne włókno, sztuczną skórę, folie itd., że dostarczy nam surowca do wyrobu lakierów i powłok ochronnych. Dalej przemysł mas plastycznych powinien uzupełnić nasze braki w środ.

kach pomocniczych dla włókiennictwa (apreturach), dostarczyć wartościowych klejów dla przemysłu, oraz środków do oczyszczania i zmiękczenia wód. Wreszcie przemysł mas plastycznych musi dostarczyć surowce dla naszego przemysłu gumowego. Dopiero w dalszej fazie rozwoju możemy myśleć o zastosowaniu mas plastycznych do wytworzenia przedmiotów zbytku, luksusowej galanterii itd. Aby osiągnąć zamierzony cel, musimy uruchomić produkcję co najmniej 25 klas związków, dających w sumie ok. 100 różnych gatunków mas plastycznych. Asortyment ten, aczkolwiek znacznie skromniejszy niż np. asortyment niemiecki, czy amerykański, pozwoli jednakże w zupełności w I-iej fazie rozwoju na zaspokojenie pierwszych potrzeb we wszystkich dziedzinach zastosowania. Dla wyprodukowania tego asortymentu trzeba będzie uruchomić ponad 30 nowych fabryk półproduktów. Ważniejsze z nich to fenol, rezorcyna, mocznik, melamina, bezwodnik ftalowy, octowy, maleinowy, pentaerytryt, styren i pochodne winylowe. Dalszy przerób i zastosowanie mas plastycznych

wymagać będzie uruchomienia produkcji kilkunastu różnych plastifikatorów, jak estrów ftalowych i fosforowych, pochodnych dwufenyłu, estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny, oraz sulfamidów aromatycznych. Wreszcie trzeba będzie uruchomić produkcję całego szeregu nowych rozpuszczalników i przyspieszaczy specjalnych.

Niewątpliwie zamierzenia te są śmiałe i ambitne, jednakże w zupełności realne. Przed nami piętrzyć się będą liczne trudności techniczne i aparaturowe, pracę utrudniać będzie brak doświadczenia i szczupłość środków finansowych, jednakże wierzymy, że wszystkie te trudności pokonamy. Sił dodawać nam będzie zaufanie do siebie samych, poparte osiągniętymi dotychczas sukcesami w dziele odbudowy i wiara w ustrój socjalistyczny, wyzwalaający z narodu nieskończone zapasy energii i entuzjazmu. Wiemy również, że w walce o ugruntowanie naszej siły ekonomicznej nie będziemy osamotnieni i spotkamy się ze strony naszych sojuszników z jak najdalej idącą pomocą.

Kataliza oraz inhibicja w procesach polimeryzacji

Inż. Lucjan Nowak

Z pośród niezmiernie wielkiej ilości procesów katalitycznych, prowadzących do otrzymywania takich czy innych produktów chemicznych, w całkowicie oddzielną grupę należy wyodrębnić procesy katalityczne, stosowane przy otrzymywaniu polimeryzowanych mas plastycznych. Takie wyodrębnienie jest konieczne z tego powodu, że z jednej strony zjawiska katalizy w procesach polimeryzacji odbywają się w całkowicie odmiennych warunkach fizykochemicznych, z drugiej zaś strony — w procesach polimeryzacji stosujemy zupełnie odrębne rodzaje katalizatorów, zarówno pod względem ich natury chemicznej, jak i stanu fizycznego. Prócz tego, w procesach polimeryzacji bardzo często są stosowane pewne czynniki katalizujące, jak światło i ciepło, i pod tym względem procesy te do pewnego stopnia przypominają procesy, przebiegające pod katalitycznym wpływem enzymów.

W katalizowanych procesach niepolimeryzacyjnych (np. uwodornienie) — zupełnie niezależnie od rodzaju stosowanego katalizatora —

należy odróżniać jakby cztery etapy, określające przebieg procesu:

1. Nagromadzenie się substratów reakcji na powierzchni katalizatora;
2. Dyfuzja substratów poprzez warstwę graniczną w kierunku powierzchni katalizatora;
3. Właściwa reakcja substratów na aktywnych centrach katalizatora;
4. Nagromadzenie się produktów reakcji na granicy katalizatora i oswobodzenie aktywnych centrów.

W procesach katalizowanej polimeryzacji nie występuje ani jeden z wymienionych etapów, po prostu z tego powodu, że w procesach tych katalizator najczęściej występuje w takim samym stanie fizycznym, jak i substraty, względnie produkty polimeryzacji. Katalizator polimeryzacyjny — jeżeli tak wolno wyrazić się — jest rozprze-strzeniony w całej masie polimeryzującej i po ukończeniu procesu pozostaje w polimerze, gdyż nie mamy ani potrzeby, ani możliwości wyodrębnienia katalizatora.

Jeżeli w zwykłych procesach katalitycznych do dziś dnia nie mamy choćby w przybliżeniu jednolitego poglądu na mechanizm katalizy, to w procesach polimeryzacyjnych — mimo braku ogólnego sformułowania — istnieje niemal całkowicie jednolity pogląd i jedynie w interpretacji niektórych szczegółów mogą występować pewne odchylenia w jedną lub drugą stronę — w zależności od tego, jakim materiałem dowodowym rozporządzamy. Jednolity pogląd na mechanizm katalizy w procesach polimeryzacji zawdzięczamy tej okoliczności, że procesy te przeważnie odbywają się w warunkach bardziej dostępnych dla badań oraz dlatego, że same procesy przebiegają bardziej jednokierunkowo. Podstawą procesów polimeryzacji są zjawiska, związane ze stanem elektronowym, zarówno samego katalizatora, jak i polimeryzującego monomeru.

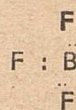
Nie wdając się w bardziej szczegółowe rozważania teoretyczne, związane z budową powłoki elektronowej poszczególnych atomów czy też cząsteczek, należy jednak zaznaczyć, że układami polimeryzującymi mogą być tylko takie związki chemiczne, które posiadają charakter związków mniej lub więcej nienasyconych lub też zawierają grupy atomowe, w których dwa dowolne atomy są związane więcej niż jednym wiązaniem chemicznym. A więc mogą to być związki, zawierające ugrupowania $C \equiv C$, $C = C$, $C = O$, $C = S$, $C \equiv N$, $N = C$ oraz takie związki, jak tlenek etylenu, nadtlutki organiczne, ozonki, laktony itp. Wszystkie te związki posiadają właściwość występowania w stanie spolaryzowania, polegającym na przesunięciu w stronę jednego lub drugiego atomu dwu elektronów wiążących, z jakich składa się każde wiązanie chemiczne. W naszym przypadku będzie tu chodziło o dwa elektrony, występujące w jednym z wielokrotnych wiązań chemicznych, łączących dwa dowolne atomy. Tego rodzaju para elektronów, nazywanych π -elektronami, odznacza się znaczną ruchliwością i pod wpływem pewnego pola elektrycznego ulega przesunięciu w jedną lub drugą stronę cząsteczki. Takie przesunięcie π -elektronów wywołuje niesymetryczne rozmieszczenie dodatnich i ujemnych ładunków w cząsteczce, co z kolei objawia się wystąpieniem momentu dipolowego. Mówimy, że cząsteczka ze stanu bezdipolowego przeszła w stan dipolowy, wielkość którego mierzymy momentem dipolowym. Jeżeli cząsteczka posiada nieznaczny moment dipolowy, wymykający się niemal pomiarom, nie oznacza to wcale, aby w cząsteczce

panowała idealna symetria w rozmieszczeniu ładunków. W związkach, podlegających polimeryzacji, nie chodzi nam zresztą o aktualny stan spolaryzowania, a raczej o podatność monomeru do polaryzacji. Z drugiej strony — istnieją związki, które albo z racji swego składu chemicznego, albo też budowy przestrzennej — posiadają mniej więcej stały moment dipolowy.

W procesach polimeryzacji mamy oddziaływanie cząsteczek katalizatora na cząsteczki monomeru, objawiające się występowaniem określonego rozmieszczenia ruchliwych π -elektronów, co może prowadzić do łączenia się cząsteczek monomeru w układy o coraz większym ciężarze cząsteczkowym. Samo oddziaływanie katalizatora na cząsteczkę narastającego polimeru może być dwójakiego rodzaju: 1 — jeżeli katalizatorem jest związek heteropolarny, mamy polarne narastanie polimeru; 2 — jeżeli katalizatorem nie jest związek heteropolarny, albo jeżeli mamy do czynienia z pewnymi fizycznymi czynnikami katalizującymi, narastanie polimeru posiada wszelkie cechy reakcji łańcuchowej.

Do katalizatorów heteropolarnych należą takie związki jak BF_3 , $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$ itp., z których najczęściej jest stosowany BF_3 . Jako najprostszy i najbardziej typowy przykład polarnego narastania polimeru możemy podać proces tworzenia się polimeru etylenu pod katalitycznym wpływem BF_3 .

W cząsteczce BF_3 atom boru jest połączony z trzema atomami fluoru, do czego zostały zużyte trzy zewnętrzne elektrony atomu boru:

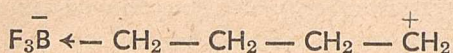


Elektrony te zostały odciągnięte w stronę atomów fluoru, wskutek czego w atomie boru przeważa dodatni ładunek jądra atomowego i cała cząsteczka BF_3 jest silnie spolaryzowana. W spolaryzowanej cząsteczce BF_3 atom boru jest jakby pozbawiony swych trzech zewnętrznych elektronów, a więc będzie on wykazywać dążność do osiągnięcia pewnego stanu równowagi między dodatnim ładunkiem jądra atomowego, a otaczającymi go elektronami. Takim stanem równowagi będzie stan, w którym atom boru będzie posiadać w swym pobliżu nie sekstet, lecz oktet elektronowy. Jeżeli w pobliżu spolaryzowanej cząsteczki BF_3 znajdzie się cząsteczka etylenu, to

pod wpływem BF_3 cząsteczka etylenu ulegnie indukcyjnemu spolaryzowaniu w ten sposób, że π -elektrony przesuną się w stronę atomu C, leżącego bliżej cząsteczki BF_3 . Cały proces możemy przedstawić przy pomocy schematu:



Schemat ten oznacza, że między BF_3 i etylenem nastąpił pewien stan równowagi elektronowej, gdyż atom boru jest teraz ołoczony oktetem elektronowym na który składa się sześć elektronów z trzech wiązań B — F oraz jedna para π -elektronów, należąca do cząsteczki etylenu. Jednak między BF_3 i cząsteczką etylenu nie mamy żadnego wiązania chemicznego, gdyż π -elektrony, występujące w pobliżu atomu boru, znajdują się na orbicie elektronowej cząsteczki etylenu, a nie powłoce BF_3 , na której zresztą już nie ma miejsca na żadne dodatkowe elektrony. Przez takie luźne połączenie się BF_3 z cząsteczką etylenu nastąpiło stałe spolaryzowanie cząsteczki etylenu, gdyż para π -elektronów uległa trwałemu przesunięciu w stronę atomu boru, a więc prawy atom C cząsteczki etylenu posiada obecnie tylko sekstet elektronowy. W podobnym stanie addukt $\text{F}_3\text{B}^- \leftarrow \text{CH}_2 = \overset{+}{\text{CH}}_2$ będzie tworzyć aktywne centrum, które jest zdolne do indukowania stanu polaryzacji w najbliższej cząsteczce etylenu. Druga taka spolaryzowana cząsteczka etylenu przyłączy się do adduktu, tworząc nowy, w którym znajdują się teraz już dwie cząsteczki etylenu:

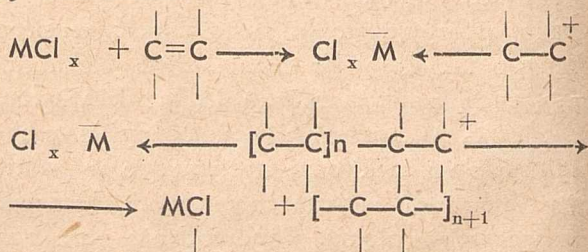


W nowym addukcie między obydwoma cząsteczkami etylenu może się wytworzyć wiązanie chemiczne, gdyż π -elektrony drugiej cząsteczki etylenu będą posiadać skłonność do przejścia ze swej powłoki elektronowej na powłokę elektronową, obejmującą teraz cząsteczkę nowego układu $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{CH}_2 = \text{CH}_2$. W każdym razie skłonność ta będzie wzrastać w miarę przyłączania się nowych cząsteczek etylenu, czyli w miarę wzrostu aktywnego centrum z lewa na prawo. W ten sposób addukt ulega ustawicznemu wzrostowi o nowe cząsteczki etylenu, gdyż prawy krańcowy atom C będzie stałe posiadać tylko sekstet elektronowy, co oznacza występowanie

przy tym atomie ładunku dodatniego oraz możliwość polaryzowania i przyłączania nowych cząsteczek etylenu.

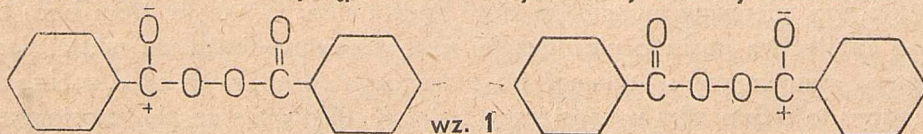
W miarę wzrostu czynnego polimeru wpływ indukcyjny cząsteczki BF_3 coraz bardziej maleje i w chwili, gdy cząsteczka polimeru dostatecznie wzrośnie — indukcyjny wpływ BF_3 ustanie, co oznacza zakończenie procesu polimeryzacji przy danym aktywnym centrum. Należy jednak dodać, że narastanie czynnego polimeru może ustać z przyczyn przeskoku protonu w kierunku BF_3 , wskutek czego krańcowa lewa grupa CH_2 przechodzi w grupę CH_3 , co automatycznie unicestwia indukcyjny wpływ BF_3 ; jednocześnie drugi proton ulega przeskokowi w kierunku skrajnego prawego atomu C i w środku łańcucha polimeru utworzy się jedno podwójne wiązanie $\text{C} = \text{C}$. Widzimy więc, że zakończenie procesu wzrostu czynnego polimeru może nastąpić albo z przyczyny zaniku indukcyjnego wpływu katalizatora, albo też z przyczyny przeskoku protonów. W pierwszym przypadku otrzymujemy polimery cykliczne i nasycone, w drugim — polimery łańcuchowe o jednym podwójnym wiązaniu, które prawdopodobnie znajduje się raczej bliżej środka łańcucha, niż przy jednym z jego końców. Etylen polimeryzuje przeważnie cyklicznie.

Opisany przebieg procesu polimeryzacji może być prototypem każdego polarnego procesu polimeryzacji, odbywającego się pod wpływem elektrofilnych (przyłączających elektrony) katalizatorów typu BF_3 . Ogólnie proces ten możemy ująć schematem:



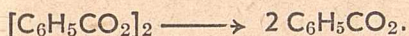
Z pośród innych katalizatorów najczęściej są używane nadtlénki, jak np. nadtlének benzoilu i nadtlének wodoru, a bardzo często zdarza się, że monomer zaczyna polimeryzować już pod wpływem tlenu powietrza.

Polimeryzacja monomerów w środowisku wodnym pod katalitycznym wpływem nadtlénku benzoilu, może być wyjaśniona występowaniem spolaryzowanej budowy nadtlénku:



W tym przypadku nadtlenek benzoilu spełnia taką samą rolę, jak BF_3 , czyli rolę katalizatora polaryzującego monomer oraz inicjującego proces polimeryzacji przez utworzenie centrum aktywnego, przy którym odbywa się narastanie polimeru.

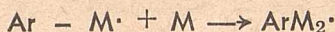
W środowisku gazowego monomeru proces polimeryzacji odbywa się pod katalitycznym wpływem wolnego rodnika $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, powstającego z rozkładu nadtlenku benzoilu:



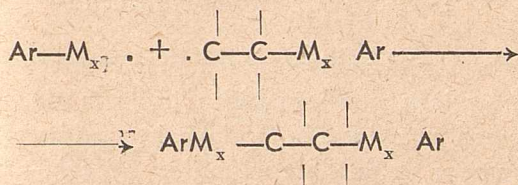
Wolny rodnik C_6H_5 (Ar.) tworzy z monomerem aktywne centrum

Ar - M.

które również posiada charakter wolnego rodnika, zdolnego do przyłączania następnych cząsteczek monomeru:



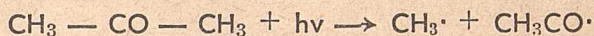
W ten sposób przebiega reakcja łańcuchowa czynnego polimeru, posiadającego stałe charakter wolnego rodnika i reakcja zakańcza się albo połączeniem z innym czynnym polimerem



albo też z przyczyny przeskoku protonu i oderwania się wolnego rodnika, który znów może rozpocząć nową reakcję łańcuchową.

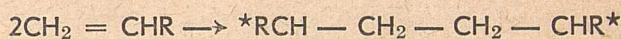
Istnieje przypuszczenie (1), że wolny rodnik $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ z nadtlenkiem benzoilu powoduje zwiększenie szybkości reakcji inicjującej w ten sposób, że rodnik najpierw reaguje z monomerem, a potem odłącza się z wydzieleniem monomeru w postaci aktywnego centrum. Na takie ujęcie wskazuje okoliczność, że proces polimeryzacji, przez cały czas swego przebiegu, posiada szybkość proporcjonalną do pierwiastka kwadratowego ze stężenia katalizatora (po przeliczeniu na wolny rodnik) (2). Tego rodzaju ujęcie daje najlepsze wyjaśnienie dla wielu niezwykłych efektów katalitycznych benzoilu (3).

W ostatnich czasach coraz większy nacisk jest kładziony na ujmowanie procesów polimeryzacji (poza procesami katalizowanymi heteropolarnymi związkami), jako procesów, odbywających się pod katalitycznym wpływem wolnych rodników. Tak np. etylen w obecności acetonu ulega powolnej polimeryzacji, przy czym wolne rodniki powstają z acetonu pod wpływem światła (4):



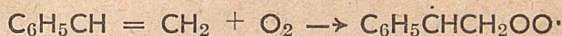
Wolne rodniki jednak rzadko powstają pod wpływem światła i w tego typu procesach polimeryzacji, raczej są stosowane wolne rodniki, otrzymywane na drodze termicznej, jak np. wolny rodnik $\text{CH}_3\cdot$ z azometanu, $\text{CH}_3\text{N} = \text{NCH}_3$, lub wolny rodnik $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCN}$ z dwunitrylu kwasu tetrafenylobursztynowego (5).

Niektóre olefiny możemy polimeryzować na drodze termicznej, przy czym zainicjowanie tego procesu prawdopodobnie jest poprzedzone utworzeniem się aktywnego dimeru (6):

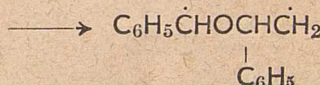
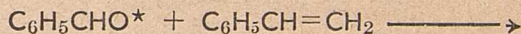


Tego rodzaju polimeryzację prowadzi się bardzo rzadko, gdyż wymagana jest nadzwyczajna czystość monomeru, sam zaś proces wymaga znacznej energii aktywacji (20-25 kcal dla winylowych pochodnych), w przeciwieństwie do procesów polimeryzacji, inicjowanych wolnymi rodnikami, gdzie jest wymagana energia aktywacji około 2 kcal.

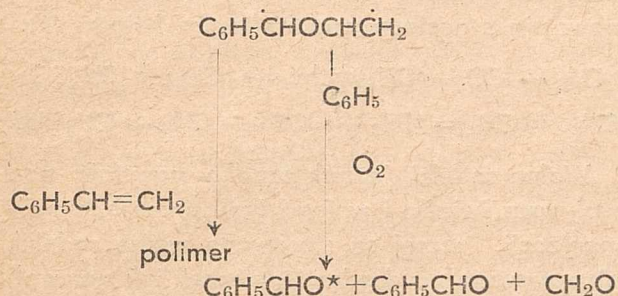
Polimeryzacja pod wpływem tlenu powietrza jest poprzedzana powstawaniem związku inicjującego, którym może być węglowodór nienasycony z jednym bardziej ruchliwym atomem wodoru. Tak np. krańcowy wódór grupy winylowej w styrenie, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHH}\cdot$ odznacza się znaczną ruchliwością (7) i w obecności tlenu reakcja może przebiegać w kierunku:



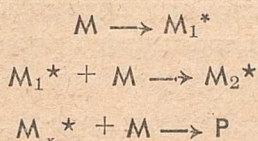
przy czym powstały nadtlenek posiada charakter wolnego rodnika. Nadtlenek ten ulega rozkładowi na aldehyd mrówkowy i benzaldehyd (8), ten ostatni zaś spełnia rolę aktywnego centrum, zdolnego do dalszej reakcji z cząsteczką styrenu:



Ostatni związek w obecności tlenu może ulegać dalszemu utlenianiu, połączonemu z rozpadem na aldehyd benzoowy i aldehyd mrówkowy, albo też gdy tlen uległ wyczerpaniu — stanowi aktywne centrum do właściwej polimeryzacji styrenu:

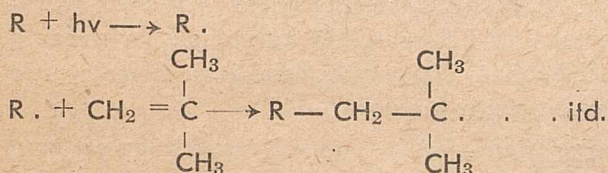


Polimeryzacja pod wpływem wolnych rodników zawsze posiada charakter reakcji łańcuchowej, przebiegającej według schematu:



gdzie M_1^* jest monomerem inicjującym, M_2^* , M_3^* ... czynnymi polimerami, narastającymi o nowe monomery dotąd, aż nastąpi przerwanie procesu polimeryzacji, połączone z ukazaniem się „martwego” polimeru.

W przypadkach, gdy monomer nie występuje w stanie znacznej czystości, możemy mieć do czynienia z wolnymi rodnikami, powstającymi z zanieczyszczeń pod katalitycznym wpływem światła, wobec czego proces możemy sprowadzić do zwykłego inicjowania polimeryzacji przy pomocy wolnych rodników np:



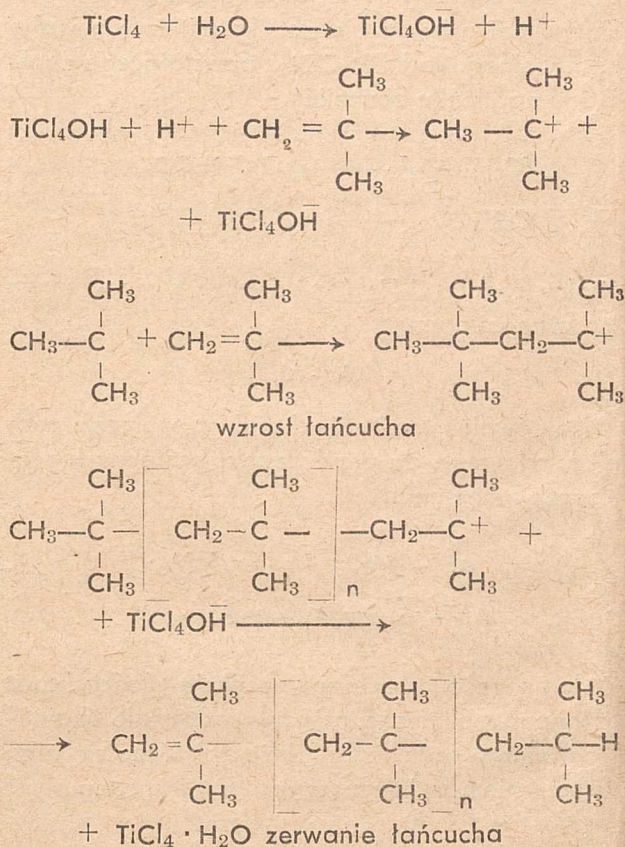
przy czym czynny polimer posiada również charakter wolnego rodnika.

Bardzo ciekawy jest sposób polimeryzacji acetyleny pod wpływem alfa - cząsteczek z emancji radowej (9). Początkowo tworzy się kation $[\text{C}_2\text{H}_2]^+$, który jako centrum aktywne wywołuje reakcję łańcuchową z dalszymi 19 cząsteczkami acetyleny:



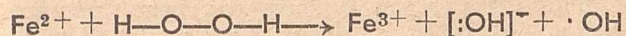
przy czym końcowy polimer jest zobojętniany przez doprowadzenie jednego elektronu.

Również bardzo ciekawy i oryginalny jest sposób aktywacji monomeru przy pomocy związków heteropolarnych tego typu, jak TiCl_4 , który wobec śladów wody aktywuje izobutylen:

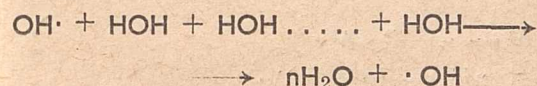


Polimeryzacja ciekłych olefin przy pomocy nadtlenu jest procesem nieco trudnym do skontrolowania, zwłaszcza pod koniec, gdy stężenie monomeru stanie się zbyt małe. W celu zachowania bardziej równomiernego przebiegu polimeryzacji, bywają dodawane rozpuszczalniki lub też niskowrzące zmiękczacze (np. ftalan dwubutyłowy), lecz tego rodzaju środki nie zawsze prowadzą do otrzymania polimeru o mniej więcej jednakowym stopniu polimeryzacji. Polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym otrzymujemy wtedy, gdy monomer jest rozproszony w innym, niepolimeryzującym środowisku, jak np. roztwór mydła (czy też inne związki) w postaci emulsji wodnej. Katalizator jest również dodawany w postaci zawiesiny czy też roztworu wodnego. Emulgowane olefiny najłatwiej są katalizowane nadtlenu benzylu, lecz są też stosowane nieorganiczne nadtlenuki, jak nadtlenuk wodoru, nadboran lub nadfosforan sodu. Dodatek niewielkich ilości łagodnie redukujących środków, jak

sole żelazawe, siarczyny i arseniny — wywołują przyspieszenie procesu polimeryzacji. Istnieje przypuszczenie (11), że związki te przyczyniają się do powstawania wolnych rodników np.:

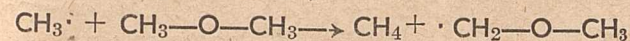
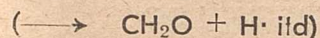


Sprawa oddziaływania wolnych rodników, np. $\cdot\text{OH}$, na monomery, otoczone pewną ilością cząsteczek wody, jest wyjaśniana w ten sposób, że rodnik w wodzie może odbywać pewną wędrówkę np.:

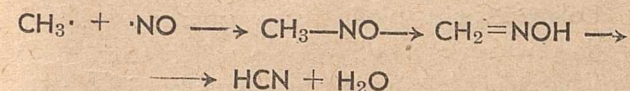


dotąd, aż wolny rodnik dosięgnie monomeru i przez utworzenie aktywnego centrum zapoczątkuje polimeryzację.

W opisanym przykładzie wędrówki wolnego rodnika $\cdot\text{OH}$ poprzez ilość cząsteczek wody mamy pewne opóźnienie początku polimeryzacji, gdyż woda w stosunku do wolnego rodnika spełnia rolę pewnej substancji buforowej. Tego rodzaju substancje, zdolne do łączenia się z wolnymi rodnikami, i po pewnym czasie wydzielania innego wolnego rodnika, nazywamy inhibitorami. Jednak inhibitory nie zawsze zachowują się podobnie, jak woda w stosunku do $\cdot\text{OH}$; niekiedy inhibitory reagują z wolnymi rodnikami w ten sposób, że wydzielają inny wolny rodnik, nieco mniej energiczny, a niekiedy nawet zupełnie nie wydzielają wolnego rodnika. Przykładem inhibitorów pierwszego rodzaju może być aceton, który pod wpływem światła ulega przemianom:



Przykładem inhibitorów drugiego rodzaju może być NO, który pod względem budowy elektronowej traktowany jest jako wolny rodnik $\cdot\text{NO}$



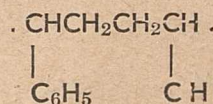
W pierwszym przypadku aceton jest inhibitorem dla wolnego rodnika $\text{CH}_3\cdot$, gdyż reagując z nim, wydziela inny wolny rodnik $\cdot\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, mniej działający energicznie, chociażby ze względu na większy ciężar cząsteczkowy. W drugim przypadku $\cdot\text{NO}$ zachowuje się jak antikatalizator.

Inhibitorami, używanymi w procesach polimeryzacji, są przeważnie substancje, które jakby

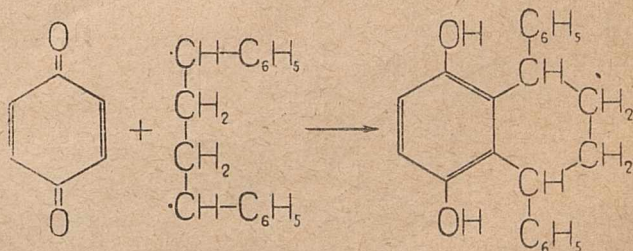
opóźniają chwilę rozpoczęcia się procesu polimeryzacji, uczestnicząc jednocześnie w wytwarzaniu centrum aktywnego, potrzebnego do rozpoczęcia procesu. Podczas okresu indukcyjnego inhibitor jest zużywany i zjawisko polimeryzacji nie odbywa się. Po zużyciu inhibitora proces polimeryzacji przebiega w sposób normalny tak, jak gdyby nie było inhibitora. Inhibitory oddają nam pewną przysługę w tych przypadkach, gdy np. chcemy uniknąć polimeryzacji lub też na pewien czas przerwać ten proces. Szczególne usługi oddają inhibitory wtedy, gdy chcemy zapobiec polimeryzacji związków, zdolnych do polimeryzacji nawet bez udziału katalizatora.

Typowymi inhibitorami w procesach polimeryzacji są chinony i związki nitrowe lub aminowe, jak np. p-benzochinon, p-toluchinon, fenantrenochinon, chloranil, o-nitrofenol, 2, 4-dwunitroanilina, m-dwunitrobenzen, dwunitro-o-krezol, 2,4 - dwunitrofenyloamina, 2,4 - dwunitrofenol, 2,4 - dwunitrofenylohydrazyna, 2,4 - dwunitrotoluen, kwas pikrynowy, 1, 3, 8-trójnitraftalen, nitrozo- β -naftol, 1-aminoantrachinon, benzydyna, 2, 4-dwuaminoazobenzen, metyloanilina, p-toluenodwuamina, fenylo- α i fenylo- β -naftylamina itp. Hydrochinon i katechina nie zawsze działają jednakowo sprawnie i raz mogą się zachować jako inhibitory, drugi raz — jako antikatalizatory. Pyrogallol jest bardzo sprawnym inhibitorem, natomiast fenol i krezole dają nikłe efekty.

Bardzo ciekawy jest chemizm inhibitorów, lecz, niestety, pod tym względem dokładniej został zbadany tylko chinon oraz niektóre związki nitrowe. Tak np. przyjmują (12), że styren podczas ogrzewania występuje w postaci dimeru wolnego rodnika:

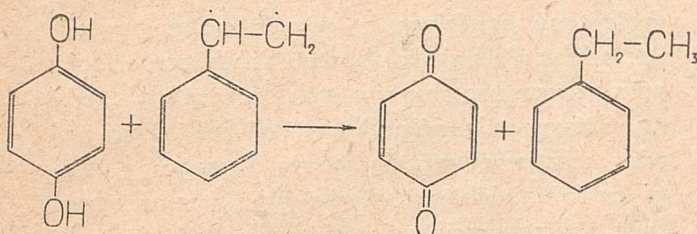


Związku tego nie należy jednak traktować tak, jak gdyby był dwurodnikiem, gdyż obydwa wolne elektrony posiadają przeciwne „spiny” i dimer jest całkowicie diamagnetyczny. Dimer ten reaguje z chinonem, tworząc addukt:

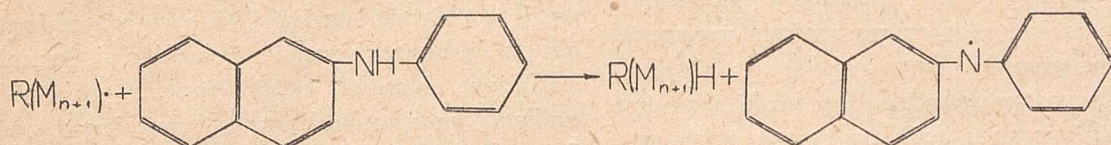


posiadający charakter słabego antykatalizatora. Produkt ten został wydzielony (13).

Działanie hydrochinonu jako inhibitora — prawdopodobnie należy wyjaśnić w ten sposób, że najpierw hydrochinon przechodzi w chinon:



który z kolei reaguje z dimerem wz. 3.



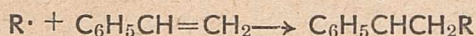
tworząc wyżej opisany addukt, zachowujący się

$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$
jak słaby antykatalizator (14).

Z chwilą wyczerpania całej ilości chinonu lub hydrochinonu, dimer



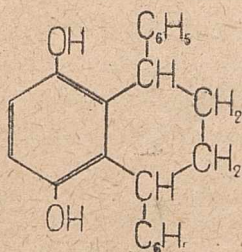
występuje jako wolny rodnik, wywołując tworzenie się aktywnego centrum:



Wytworzone centrum rozpoczyna właściwą polimeryzację styrenu:



Zyskiem z zastosowania chinonu — jako inhibitora w stosunku do styrenu — było z jednej strony opóźnienie właściwego procesu polimeryzacji, z drugiej zaś strony — obecność adduktu

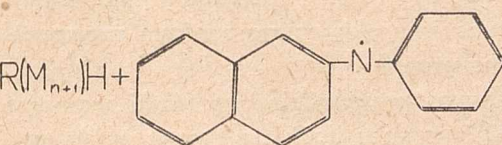
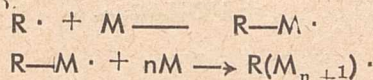


wz. 4.

posiadającego charakter słabego antykatalizatora, powoduje wczesne przerwanie polimeryzacji styrenu, co prowadzi do otrzymania polimeru o małym ciężarze cząstkowym.

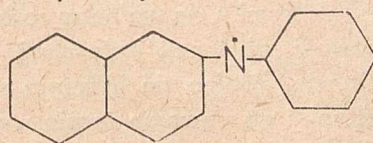
Inhibicja procesu polimeryzacji przy pomocy fenilo- β -naftylaminy jest wyjaśniana przy pomocy reakcji (wzór 5).

Jak widzimy, działanie inhibitorów jest różne i jedynie wspólną cechą jest to, że ich działanie objawia się w reakcjach łańcuchowych, przebiegających w zwolnionym tempie.



wz. 5.

Nowopowstały wolny rodnik

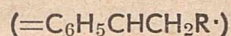
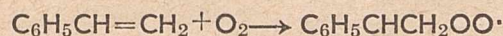


wz. 6.

inicjuje reakcję łańcuchową z następną cząsteczką monomeru.

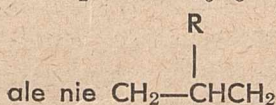
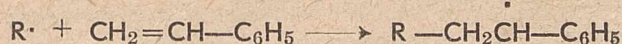
Jak widzimy działanie inhibitorów jest różne i jedyną wspólną cechą jest to, że ich działanie objawia się w reakcjach łańcuchowych, przebiegających w zwolnionym tempie.

W obecności powietrza najpierw tworzy się centrum aktywne np. w postaci nadtlenku styrenu:

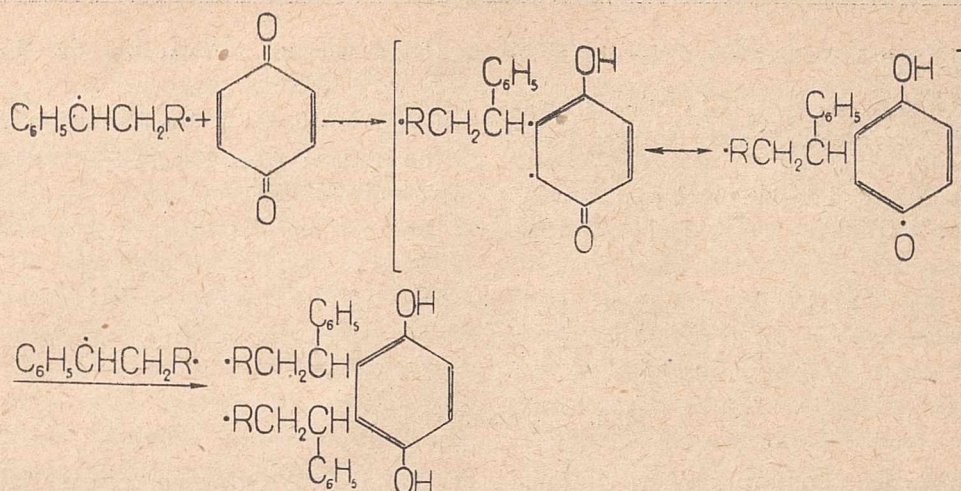


które następnie łączy się z inhibitorem przy czym produktem przejściowym jest semichinon (15). (wz. 7).

Polimeryzacja olefin przy pomocy wolnych rodników zawsze odbywa się w ten sposób, że wolny rodnik łączy się przy węglu bardziej elektroujemnym, tworząc nowy rodnik:

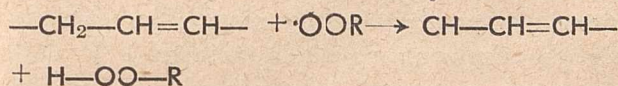


Tego rodzaju okoliczność powoduje, że dość rzadko mamy do czynienia z polimerem o bardzo

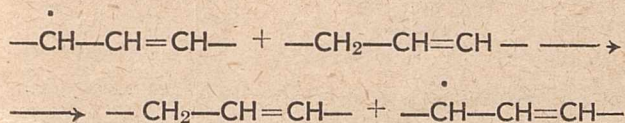


wz. 7.

długim łańcuchu, występują raczej polimery przestrzenne. Również należy dodać, że olefiny, zawierające ugrupowania $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ nie tworzą polimerów łańcuchowych, gdyż wodór przy α -atomie C jest łatwiej atakowany przez wolny rodnik, niż wiązanie olefinowe (16). Wobec takiego stanu rzeczy, wolne rodniki typu nadtlennkowego, $\text{R}\cdot\text{OO}\cdot$, bardzo łatwo przyłączają atom wodoru α -atomu, tworząc nowy rodnik:



Nowy rodnik przeważnie działa o wiele mniej energicznie, a poza tym, reakcja tego typu może przebiegać jeszcze dalej np.:



czyli mamy podobne zjawisko, jak przy wędrówce wolnego rodnika $\cdot\text{OH}$ poprzez cząsteczki wody:



Innymi słowy, olefiny, posiadające ugrupowanie $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, mogą się zachowywać jak typowe inhibitory, opóźniając znacznie rozpoczęcie procesu polimeryzacji. Węglowodory takie polimeryzują bardzo trudno i dla przyspieszenia polimeryzacji wymagają przejścia na katalizator heteropolarny. Natomiast dodatek innego monomeru, posiadającego ugrupowanie winylowe, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, zwiększa szybkość procesu polimeryzacji wskutek tworzenia się kopolimeru.

Zjawisko inhibicji procesów polimeryzacji jest bardzo często obserwowane i może występować wszędzie, gdzie mamy do czynienia z substancjami zdolnymi do polimeryzacji i nawet gdy są spełnione wszystkie warunki, potrzebne do rozpoczęcia procesu, a mimo to polimeryzacja chwilowo nie występuje. W tych przypadkach najczęściej mamy do czynienia z nieznanymi inhibitorami, występującymi jako zanieczyszczenia monomeru, przyczyniającymi się do zahamowania procesu polimeryzacji. Jeżeli inhibitor trwale hamuje rozpoczęcie polimeryzacji, wtedy należy traktować go raczej jako antikatalizator.

Summary:

The mechanism of catalysis and of inhibitors in polymerisation process is given.

Bibliografia:

- (1) Schulz i Huseman; Z. physik. Chem. B39,246(1938).
- (2) Cuthberston, Gee i Rideal; Proc. Roy. Soc. (London) A170,300 (1939). Price i Kell; J. Am. Chem. Soc. 62,3499 (1940).
- (3) Hey i Waters; Chem. Rev. 21,169 (1937); Kharasch, Mansfield i Mayo; J. Am. Chem. Soc. 59,1155 (1937); Kharasch i Brown H. C. ibid 63, 526 (1941); Brown D. J. ibid 62,2657 (1940).
- (4) Taylor i Jungers; Trans. Faraday Soc. 33,1353 (1937).
- (5) Schilz i Wittig; Naturwiss. 27,387 (1939).
- (6) Kern W. i Feuerstein K.; J. prakt. Chem. (2) 158,186 (1941).
- (7) Dimroth O.; Ang. Chem. 46,571 (1933); 51,104 (1938).
- (8) Miedwiediew i Zeitlin; Acta Physicochim. U.R.S.S. 20,3 (1945).
- (9) Lind S.C., Badwell D.C. i Pery I. H.; J. Am. Chem. Soc. 48,1556 (1926).
- (10) Plesch, Polanyi i Skinner; J. Chem. Soc. (London) 257 (1947); Evans i Polanyi; J. Chem. Soc. (London) 252 (1947).

(11) Haker i Weiss; Proc. Roy. Soc. (London) A 147,333 (1934).

(12) Kern W. i Feuerstein K.; J. prakt. Chem (2) 158,186 (1941); Kern W. Fortschritte d. Chemie, Physik u. Technik d. macromol. Stoffe, Berlin 1942.

(13) Breitenbach J. W. i Breitenbach H. L.; Z. physik. Chem. A 190,361-74 (1942).

(14) Goldfinger G., Naidus H. i Mark H.; J. Am. Chem. Soc. 65,995 (1943).

(15) Cohen S. G.; J. Am. Chem. Soc. 69,1657 (1947).

(16) Farmer; Trans. Faraday Soc 38,340 (1942); Karrer, Chimia 2 mai 1948.

P o l i e t y l e n

Inż. Włodzimierz Dahlig

Do najnowszych termoplastyków, o specyficznej strukturze (i własnościach), zaliczyć należy polimery etylenu, chlorku winylidenu i poliamidy. Związki te, odkryte i rozpracowane naukowo i technicznie przez Anglosasów, zostały wprowadzone na rynek pod nazwami: **polythen** (U.S.A.*) —1941), względnie **alkathen** (Anglia 1939 i 1940); **saran** (U.S.A. 1942); **nylon** (U.S.A. 1938, jako przedza 1940) ^{1), 2)}. Obecnie literatura naukowa podaje na ten temat wyniki wielu prac badawczych; patenty wydawane są setkami, a czasopisma techniczne i popularne zamieszczają artykuły i reklamy rewelacyjnej treści.

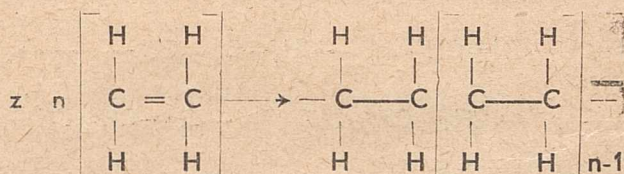
Nie uwzględniając już **nylonu**, który ma całkowicie ustaloną pozycję w świecie technicznym i handlowym, przemysł elektrotechniczny, przemysł radiowy i przemysł produkujący opakowania, stosuje na wielką skalę polimery etylenu i chlorku winylidenu.

Celem niniejszego artykułu jest podanie bliższych informacji o polietylenie, natomiast **saran**, którym zainteresował się nasz przemysł włókienniczy**), uwzględniony będzie jedynie okolicznościowo.

Etylen, mimo że posiada wiązanie podwójne, uważany był dawniej za substancję nie zdolną do polimeryzacji. Nie można pominąć faktu, że już w XVIII wieku były czynione próby „polimeryzacji” etylenu ^{3), 4)}, ale dopiero prace **Ipatiewa** i **Rutali** ⁵⁾, przy zastosowaniu ciśnienia 70 atm., temperatury 300° i katalizatorów (AlCl₃, ZnCl₂), dały w wyniku reakcji butan i inne węglowodory parafinowe. Dimeryzację etylenu w szkło w temp. 625° prowadzili **Burk, Baldwin**

i **Whitacre** ⁶⁾. Głównym celem tych prac było „upłynnienie” etylenu, tzn. przeprowadzenie go w paliwo typu gazoliny, ewentualnie otrzymanie smarów ⁷⁾. W tym też kierunku koncern Imperial Chemical Industries Ltd. w latach 1930 — 1933 przeprowadzał badania na szeroką skalę. Mimo stosowania wysokich ciśnień i temperatur, nie osiągnięto zamierzonego celu. Natomiast zauważono, że w pewnych wypadkach na ściankach reaktora pojawiają się ślady białawej substancji. Przy próbach powtórzenia tej reakcji, następowały gwałtowne eksplozje. Przez zastosowanie niższej temperatury uniknięto rozkładu, a substancja przypadkowo otrzymana, w krótkim czasie produkowana na skalę fabryczną*), stała się nową, o cennych własnościach, „masą plastyczną”.

Polietylen jest substancją o bardzo prostej budowie chemicznej:



gdzie n jest rzędu stu do kilku tysięcy.

Badania promieniami Rentgena wykazały obecność krystalitów, w których atomy węgla ułożone są w linię zygzakowatą w jednej płaszczyźnie:



Potwierdzenie występowania cech krystaliczności polimerów liniowych znajdujemy przez ba-

*) H. Gilman — Organic Chemistry (1947) na str. 743 podaje, że nazwa handlowa polietylenu w Anglii jest **Polythen**.

) w planie 6-cio letnim jest uwzględniona produkcja włókna **Saran-owego.

*) W Anglii I.C.I.; w U.S.A. du Pont de Nemours i Carbide and Carbon Union; w Niemczech I.G. Farbenindustrie.

danie krzywej chłodzenia⁸⁾. Można wpływać mechanicznie jak i termicznie na ilość i wzajemne ułożenie kryształitów. Odnosi się to także do **saran-u** i **nylon-u**⁹⁾. Tej bardzo cennej własności poświęcono dużo pracy badawczej¹⁰⁾. Z badania widma w podczerwieni wynika, że polimer ten nie składa się wyłącznie z łańcuchów, zawierających jedynie grupy $-\text{CH}_2-$, ale także w niewielkiej ilości występują grupy CH_3- ¹¹⁾, ¹²⁾. Polimery o budowie krystalicznej mają ostry punkt mięknienia, zbliżony do punktu topnienia substancji krystalicznych, o małym ciężarze cząsteczkowym. Polietylen o cięż. cząst. 3000 topi się w 100°, natomiast wysokopolimeryzowany o cięż. cząst. 15000 ma już wyraźny punkt mięknienia powyżej 115°; uwarunkowane jest to głębszymi zmianami strukturalnymi^{*}).

Polietylen ma bardzo niski ciężar właściwy — 0.92 — 0.93 w 20°. Podanie innych własności fizycznych nastrocza zasadnicze trudności. Brak międzynarodowych jednostek, jak i metod badania, stwarza dużą dowolność pod tym względem. Zamiast więc sprecyzowanego zestawienia, podane będą w sposób opisowy inne własności polietylenu, głównie tylko odróżniające go wybitnie od innych mas o analogicznym zastosowaniu.

Polythen jest substancją białawą, przeświecającą, w dotyku przypominającą parafinę, nie ma zapachu i smaku, jest odporny na wzmocnione działanie czynników atmosferycznych, jak i 2% ozonu, nawet w temp. 100°¹³⁾. Zapala się dość łatwo, pali się płomieniem nieb.-żółtym. Nie jest hygroskopijny (podobnie jak i **saran** w odróżnieniu od **nylon-u**, oraz minimalnie przepuszcza parę wodną. Szybkość dyfuzji pary wodnej przez film o grubości 0.03 mm z przestrzeni o 100% wilgotności, do przestrzeni suszonej CaCl_2

w temp. 25° — wynosi 0.05 mg/cm²/godz. Dobrze uformowany materiał, gotowany w wodzie przez 7 dni nie przybiera na wadze, natomiast źle uformowany nasiąka jedynie w 0.025%. W zwykłej temperaturze jest odporny na działanie wszystkich substancji, zarówno organicznych, jak i mineralnych. Stężone kwasy: azotowy i solny, jak również 50% ługi w temp. 100°, w ciągu 1 godz., nie wywołują widocznych zmian. W tych warunkach stężony kwas siarkowy nieznacznie go zwęglą, a dłuższe działanie kwasu azotowego powoduje osłabienie wytrzymałości mechanicznej. Polietylen nie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, eterze, glicerynie, acetonie, kwasie octowym, dwusiarczku węgla i oleju lnianym. Rozpuszcza się, bądź pęcznieje w temp. 60 — 70° w następujących rozpuszczalnikach: benzen, toluen, trójchloroetylen, czterochlorek węgla, chlorobenzen, eter naftowy (t. wrz. 80—120°), tetralina, terpentyna, olej parafinowy i mineralne oleje smarne. Rozpuszczalność w ksylenie w zależności od temperatury: 20° — 0.008%; 68.5° — 0.25%; 69.0° — 0.96%; 78.0° — 10.2%.

Termiczny rozkład polietylenu pod próżnią przeprowadzić można dopiero w temp. 300°. Do 290° nie występują nawet ślady rozkładu. Natomiast pod normalnym ciśnieniem już w temp. 120° działa tlen powietrza.

Ze względu na własności mechaniczne, polietylen może być zaliczony zarówno do „sztywnych” (ang.: rigid plastics), jak i „nie sztywnych” (nonrigid). W cienkiej warstwie jest elastyczny, choć nie gumowaty, co charakteryzuje większość nie sztywnych plastyków. Natomiast w grubszych warstwach jest dostatecznie twardy, aby go zaliczyć do sztywnych. Własność ta odróżniająca polietylen od polistyrenu, który jest twardy, ale i kruchy, była decydująca w rozwoju nowej masy. Zaznaczyć należy, że polietylen pod względem własności dielektrycznych nie ustępuje „superizolatorowi”, jakim jest polistyren.

Porównanie własności elektrycznych polietylenu i polistyrenu

	polietylen	polistyren	wartości b. mało zmieniają się z temp. i częstotliwością prądu. (50—10°/sek.)
stała dielektryczna w temp. 20°	2,3	2,5	
oporność w masie	$10^{17} \Omega/\text{cm}^3$	$>10^{17}$	
oporność powierzchniowa	$10^{14} \Omega/\text{cm}^2$	$>10^{16}$	
wytrzymałość na przebicie KV/mm	10 *	50	
spółczynnik stratności dielektrycznej tgδ	0.0005	0.0001 0.0004	

*) wielkość jedynie porównawcza.

*) w/g CIOS XXIX-62 str. 88 występują wtedy wiązania poprzeczne.

Polietylen można poddawać obróbce mechanicznej i termicznej. Jest tu całkowita analogia z innymi termoplastycznymi polimerami. Przy wykonywaniu zwykłego i wtryskowego odlewu, pamiętać jednak należy o dużym współczynniku kurczliwości, którego wartość waha się od 5% do 10%. Głównie zmniejszenie objętości następuje przy chłodzeniu od temperatury topnienia do temp. 80°. Aby więc otrzymać jednorodny odlew, należy uformowaną masę powoli chłodzić, szczególnie grubsze warstwy (małe przewodnictwo cieplne) oraz przez cały czas operacji nie zmieniać ciśnienia. W przeciwnym razie materiał jest niejednorodny, występują luki i pęcherze, a powierzchnia jest twardsza od warstw wewnętrznych.

Walcowanie na zimno zwiększa wytrzymałość mechaniczną; dzieje się to wskutek „orientacji” łańcuchów polimetylenowych. Własność tę mają i inne krystaliczne polimery, jak **saran** i **nylon**, o czym była już wzmianka.

Wyroby polietylenowe można spawać, miejsca jednak stopione należy chronić od dostępu tlenu.

Zabarwienie uzyskuje się przez wprasowanie barwnika w ilości 0.1 do 1%. Nie ma to wpływu na własności izolacyjne. Stosuje się wypełnienie dwutlenkiem tytanu, ale nie w dużym procencie, masa bowiem traci na wytrzymałości. Sadza, natomiast, poprawia własności mechaniczne, ale i zwiększa sztywność. Do polietylenu można dodawać i inne substancje organiczne, np. kauczuk naturalny i syntetyczny, gutaperkę; poliizobutylen zwiększa elastyczność, zmniejszając kurczliwość przy krzepnięciu i kruchość w niskich temperaturach; 15% dodatek parafiny nie obniża wartości polietylenu.

W zastosowaniu polietylenu wyzyskane są jego własności izolacyjne, i to zarówno elektryczne, jak termiczne i chemiczne. Podstawowe zastosowanie: izolacja kabli i drutów, szczególnie w przyrządach o wysokiej częstotliwości prądu. Dr. Hopff i dr. Goebel w referacie, wygłoszonym 15.II.43 r. w I. G. Farbenindustrie w Ludwigshafen ¹⁴⁾ podali, że izolacje stacji nadawczych zestrzelonych Wellingtonów R.A.F-u były z **alkathenu** produkcji I.C.I. Potwierdzenie tej wiadomości znajdujemy w drukowanych obecnie książkach ^{15), 16)}. Zarówno Anglia jak i Stany Zjednoczone produkowały polietylen wyłącznie do celów wojennych (radar, kable podmorskie, opakowania odporne na warunki tropikalne).

Obecnie zastosowanie polietylenu rozszerza się, i to w szczególności jako opakowanie. Konferencja przedstawicieli 185 towarzystw American Management Association ¹⁷⁾, która obradowała pod hasłem „właściwe opakowanie”, stwierdziła, że polietylen wkracza na rynek, jako znakomity materiał. Narazie **polythen** (jak również **saran** i **nylon** ¹⁸⁾) nie jest jeszcze produkowany w dostatecznej ilości i jest za drogi, ma jednak zapewnioną popularność, gdyż daje cienkie arkusze, nie posiada i nie przepuszcza zapachu.

W U.S.A. są w sprzedaży następujące wyroby z **polythen-u**: wydmuchiwane butelki na odczynniki chemiczne, np. do 48% HF, ze specjalnym „dziobkiem” do wylewania kwasu ¹⁸⁾; opakowania do lekarstw i kosmetyków; korki i nakrętki do butelek z kwasami stężonymi; torby do transportu chemikalii, wyrabiane z papieru nasyconego polietylenem. Przez powleknięcie na gorąco polietylenem roztopionym, względnie rozpuszczonym w ksylenie, lub zemulgowanym, wytwarzane są także tkaniny wodoszczelne i odporne na chemikalia.

Wyżej podane informacje, na temat polietylenu, obejmują literaturę chemiczną do 1946 r. włącznie (oprócz kilku późniejszych czasopism). Jest jeszcze z okresu ostatniego półtora roku obszerna literatura patentowa. Oczywiście trudna jest ocena, jaką wartość mogą posiadać patenty, znane jedynie z krótkich streszczeń w Chemical Abstracts, jednak stosunkowo duża ich ilość (73 patenty Bryt. i Amer.) i to zgłoszona przez najpoważniejsze firmy, mówi o tym, że zagadnienie polimeryzacji etylenu stale jest aktualne. Poszukuje się nowych katalizatorów, bada się reakcję w różnych warunkach, otrzymuje się nowe kopolimery (z pochodnymi fluorowodorowymi etylenu, tlenkiem węgla). W okresie więc, gdy polski świat chemiczny jest w stadium rozwijania rodzimego przemysłu mas plastycznych, warto jest zaznajomić się z produkcją polietylenu. Trudności natury technicznej, nie surowcowej, są niezwykle poważne. Jak już na początku artykułu było podane, etylen polimeryzuje się dopiero pod wpływem wysokiego ciśnienia rzędu kilkuset do kilkutysięcy atmosfer i temperatury poniżej 300°. Opierając się jednak na technicznym rozwiązaniu u nas syntezy amoniaku, gdzie warunki wytrzymałościowe aparatury nie są łatwe do spełnienia, sądzić należy, że posiadamy

możliwości przeprowadzenia polimeryzacji etylenu na skalę fabryczną. Decydować musi jedynie wartość produktu.

ETYLEN

Są następujące źródła etylenu:

1) Odwodnienie katalityczne alkoholu etylowego

2) Gaz koksowniczy

3) Pirogenacja ropy naftowej

4) Selektywne, katalityczne uwodornienie acetyleny.

Ze względu na to, że etylen, poza jego polimeryzacją, ma szerokie zastosowanie w przemyśle mas plastycznych (tlenek etylenu, chlorohydryna etylenowa, etylobenzen), zostaną podane nowe metody jego otrzymywania.

Z gazu koksowniczego ²²⁾.

Zasada procesu. Surowy gaz koksowniczy, jedynie po usunięciu smoły, amoniaku i naftalenu, spręża się i chłodzi. Wykrapla się wtedy HCN, węglowodory o $C > 2$, prawie cały H_2S i CO_2 oraz część etanu i etylenu. Następnie etylen skrapla się i poddaje frakcjonowanej destylacji. Koniecznym warunkiem jest, jak w każ-

dym procesie prowadzonym w niskich temperaturach, racjonalna gospodarka ciepłem.

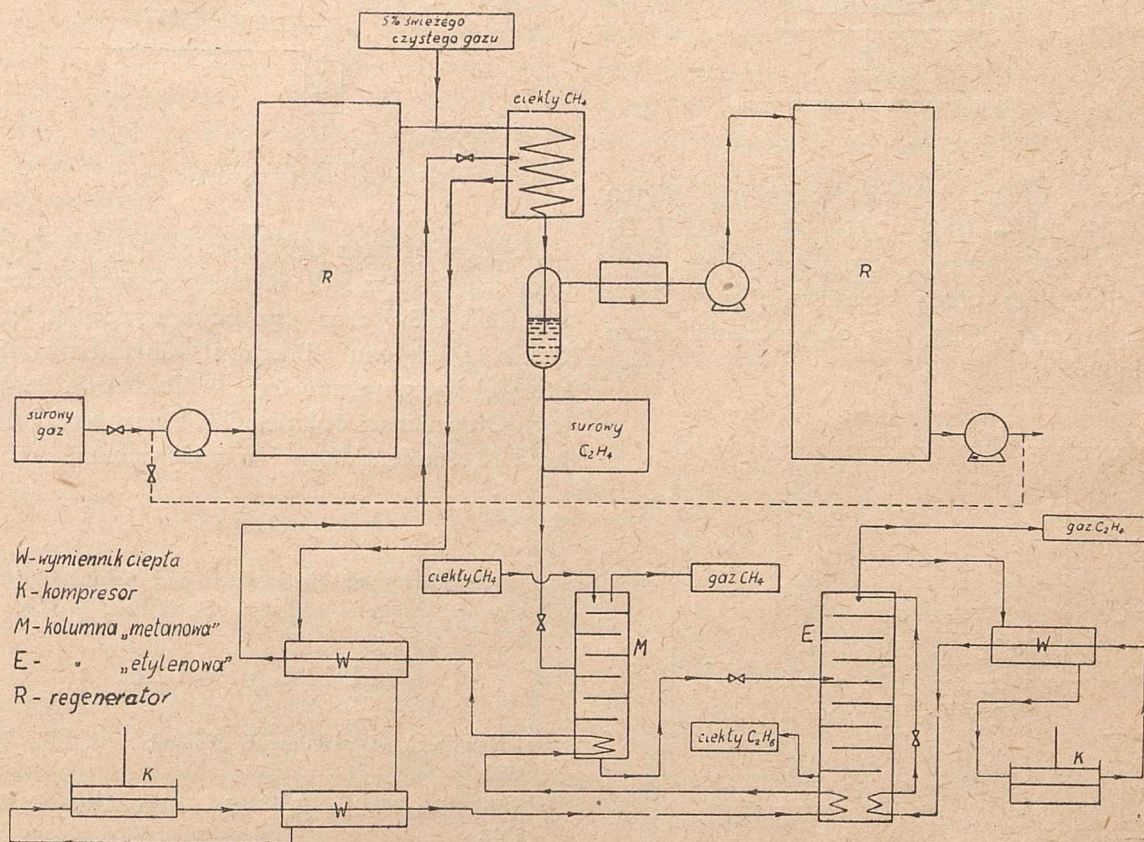
W/g załączonego schematu (Rys. 1) pracuje fabryka, która z produkcji koksowni 10.000 m³/godz. otrzymuje 2.000 ton 97% etylenu rocznie. Zużycie energii — 3.700 kWh na tonę.

Z acetyleny ²¹⁾

Acetylen, oczyszczony od H_2S i PH_3 , z 50% nadmiarem surowego wodoru (z elektrolizy soli, lub z reakcji działania pary wodnej na rozżarzone żelazo) w zespole reaktorów (rys. 2) daje 65% etylen, który po skropleniu jest rozdestylowany. Otrzymany 95% a nawet 98% etylen jest całkowicie wolny od acetyleny. Palladowa masa kontaktowa pracowała przez 12 miesięcy, a w miarę jej zużywania była podnoszona temperatura reakcji od 180° do 320°. Roczna produkcja wynosiła 25 — 30.000 ton. Etylen głównie był używany do syntezy tlenku etylenu.

Polimeryzacja etylenu.

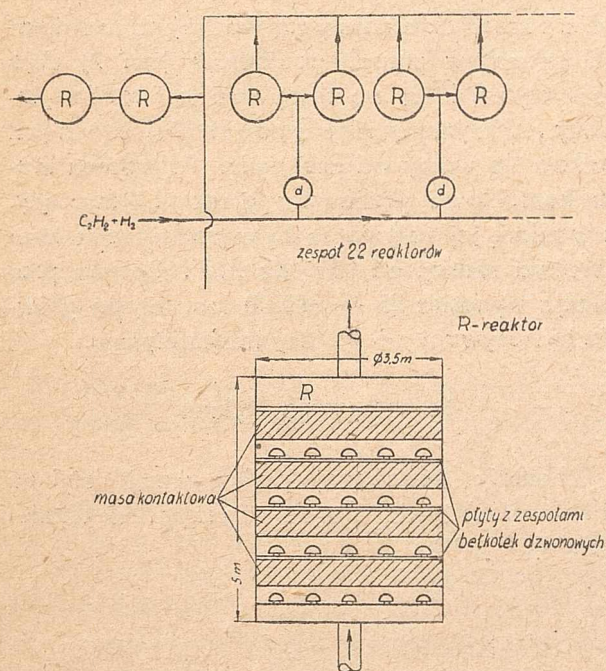
Schematy technicznej polimeryzacji etylenu w Niemczech podane będą w/g raportów alianckich ¹⁴⁾, ²⁰⁾, ²¹⁾.



Rys 1 Otrzymywanie etylenu z gazu koksowniczego

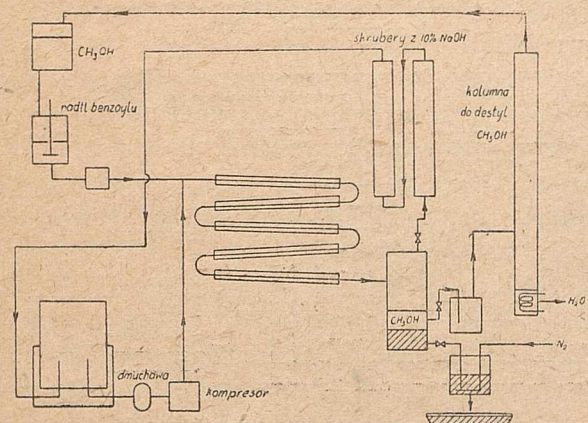
Warunki i wyniki polimeryzacji etylenu:

Katalizator	Temperatura	Ciśnienie	Ciężar cząst.	Nazwa niem.
nadtlenek benzoilu w alkoholu metylowym	110—120°	200—300 atm	2—3000	Wosk "A" Lupolen N
ślady tlenu	200—100°	1000 atm	15—20000	Lupolen H
0.5 % tlenu	250—300°	700—800 atm		Lupolen S



Rys 2 Katalityczne uwodornienie acetyleny

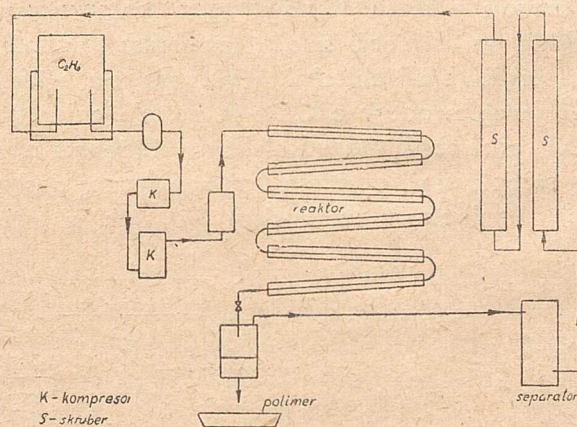
Zasada procesu. Wysokoprocentowy etylen (98% C_2H_4 , 1 — 1,5% C_2H_6 , 0,5 — 0,8% N_2 i 0,1 — 0,3% C_2H_2) przepuszczany jest pod wysokim ciśnieniem przez ogrzewane rury. Nieprzereagowany etylen, po oczyszczeniu wraca do obiegu.



Rys 3 Schemat syntezy LUPOLEN-u N

Wydajność jednorazowego obiegu etylenu sięga 8 — 20%, a licząc na zużyty etylen — 93 — 96%.

Niemcy otrzymywali **lupolen-y** na skalę półtechniczną w I. G. Ludwigshafen, a pod koniec wojny budowali w Gendorf duże zakłady o możliwości produkcyjnej 5 — 10 ton miesięcznie **lupolen-u H**.



Rys 4 Schemat syntezy LUPOLEN-u H

Prace związane z pirogenacją etylenu („O przemianach termicznych etylenu” praca doktorska J. Dubois 1931) oraz jego polimeryzacji („Paliwo ciekłe z etylenu” Przemysł Chemiczny 1934, str. 546) wykonywane były w Zakładzie Technologii Organicznej Politechniki Warszawskiej przez prof. K. Smoleńskiego i współpracowników.

Summary:

A short history of pirogenation and polymerisation of ethylene and properties and uses of polythene is given.

Bibliografia

- 1) Handbook of Plastics H. Simonds i C. Ellis N. Y. 1943.
- 2) Injection Moling of Plastics Islyn Thomas N. Y. 1947.
- 3) Ann. Chim. 21, 58 (1797).

- 4) Ann. Physik 2, 208 (1799).
- 5) Ber. 46, 1748 (1913).
- 6) Ind. Eng. Chem. 29, 326 (1937).
- 7) Egloff, Schaad i Lowry J. Phys. Chem. 35, 1825 (1931).
- 8) Trans. Faraday Soc. 32, 119 (1936).
- 9) Proc. Phys. Soc. London 55, 383 (1943).
- 10) Mechanical Behavior of High Polymers, Turner Alfrey — rozdział p. t. Crystallization of High Polymers str. 340 — 426.
- 11) Trans. Faraday Soc. 41, 246 (1945).
- 12) Chemia polimerów i elastomerów. Sprawozdanie z XI Międzynarodowego Kongresu Chemii Czystej i Stosowanej. Przemysł Chem. 11, 427/1948.
- 13) Brit. P. 581 279 (1946).
- 14) FIAT 448.
- 15) -ad 2) str. 180.
- 16) H. R. Simond — The New Plastics. (1947) str. 24.
- 17) Chem. and Eng. News 26, 1437 (1948).
- 18) Chem. and Eng. News. 26, 2015 (1948).
- 19) Chemical Products and Chemical News 95, 19 (1948).
- 20) BIOS 1706.
- 21) CIOS XXIX 62.
- 22) Schuftan Chemistry and Ind. London No 7, 99. (1948).

Możliwości produkcji styrenu w Polsce

Inż. Stanisław Porejko

Aczkolwiek tworzywa sztuczne, otrzymywane przez polimeryzację samego styrenu, względnie jego kopolimeryzację z innymi monomerami, lub wreszcie polimeryzację mieszaną, należą do dawno już znanych, to jednak ze względu na ich cenne własności fizyczne i chemiczne, przedstawiają one grupę wysokowartościowych materiałów plastycznych, a ich produkcja jest stale rozwijana i modyfikowana w państwach o dużym potencjale przemysłowym, jak Z.S.S.R., Ameryka, Anglia.

Dzięki doskonałym własnościom elektrycznym, a specjalnie: małemu współczynnikowi stratności dielektrycznej, polistyren znalazł szerokie zastosowanie w elektrotechnice prądów wysokiej częstotliwości, szczególnie w budowie radioaparatów. Prócz tego przemysł elektrotechniczny używa polistyren w postaci folii, jako doskonały izolator do kabli.

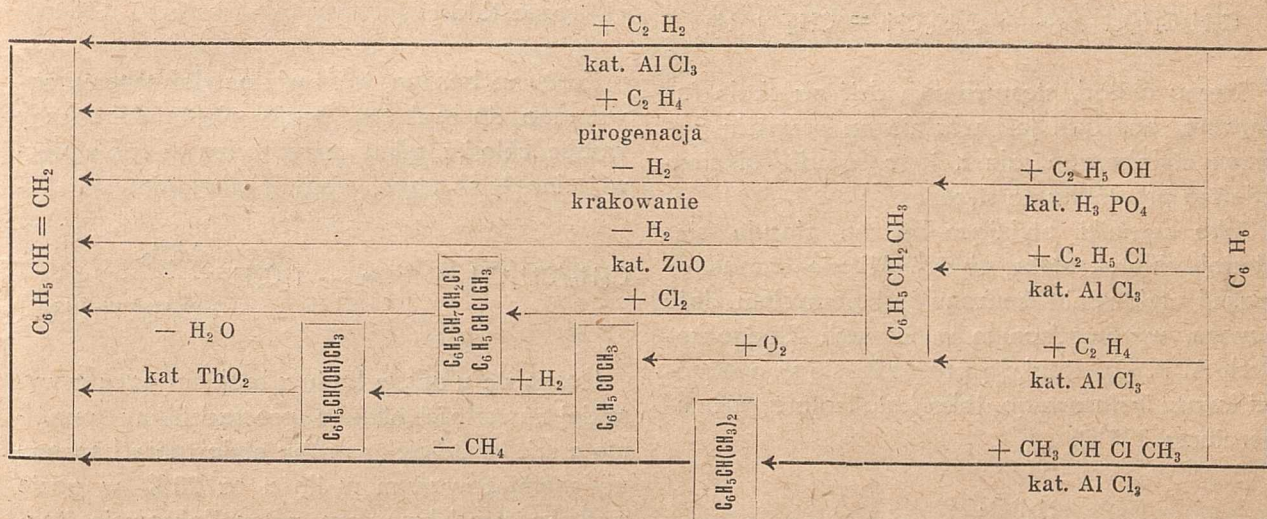
Produkcja styrenu jedynie w wyżej wspomnianym celu, nie wymagałaby zbyt dużej skali, ale

licząc się z bliskim uruchomieniem fabryk kauczuku syntetycznego, styren potrzebny będzie w znacznych ilościach do otrzymywania kopolimeru butadien - styren (niem. Buna S i SS), wyróżniającego się z pomiędzy innych kauczków syntetycznych wysoką odpornością na ścieranie, co ma specjalne znaczenie przy użyciu tego tworzywa do wyrobu opon samochodowych.

Tak więc w niedługim czasie powstanie u nas konieczność budowy dużej fabryki styrenu.

Aby zdać sobie sprawę, jaką drogą powinna się rozwijać w Polsce produkcja styrenu, zrobimy krótki przegląd znanych metod jego otrzymywania, pomijając możliwości wyodrębnienia go, jako produktu ubocznego w procesach suchej destylacji węgla, ze względu na procentowo małe ilości, jak też i trudności techniczne.

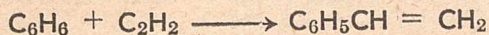
Prawie wszystkie znane syntezy styrenu na skalę fabryczną oparte są na benzenie, jako surowcu wyjściowym. Warianty przejść od benzeny do styrenu zawiera tablica I.



Tabl. 1.

Zestawienie powyższe oczywiście nie wyczerpuje wszystkich znanych dróg otrzymywania styrenu. Zawiera ono jednak obok metod technicznych i takie, które w rozwoju syntezy styrenu mają znaczenie raczej historyczne.

Na pierwszy rzut oka najbardziej racjonalna wydawałaby się synteza metodą bezpośredniego przyłączenia acetylenu do benzenu (1).



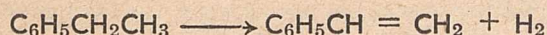
Próby w tym kierunku rozpoczęły już w 1886 roku R. VARET i G. VIENNE, stosując jako katalizator bezwodny chlorek glinu. Otrzymali oni jednak znikome ilości styrenu, a głównie połączenia typu „Kuprenu”. Mimo, że w Niemczech i Ameryce (2) temat ten usiłowano później rozwiązać innymi sposobami, nie udało się to jednak, jak dotychczas, w sposób rentowny nikomu.

Jeszcze wcześniej, bo w roku 1867, M. BERTHELOT opublikował wyniki swojej pracy na temat syntezy styrenu z benzenu i etylenu, polegającej na przepuszczeniu pary benzenu z etylenem poprzez rozżarzoną rurę żelazną. Metoda ta, wprawdzie też nie znalazła praktycznego zastosowania, warta jest jednak wzmianki, gdyż stanowi prototyp obecnie stosowanych syntez styrenu.

W rurze reakcyjnej zachodzi, prawdopodobnie, najpierw przyłączenie etylenu do benzenu z utworzeniem etylobenzenu:

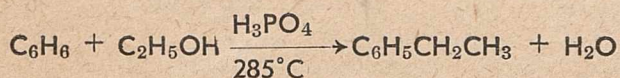


a potem jego natychmiastowe odwodornienie na styren:



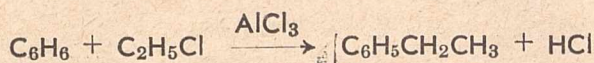
Szereg metod, stosowanych dziś na skalę fabryczną, opartych jest właśnie na przejściu poprzez etylobenzen, ale z jego wyodrębnieniem i dalszą przeróbką na styren.

Jako czynniki etylujące benzen stosuje się: etanol, chlorek etylu, etylen. Użycie etanolu w reakcji etylowania benzenu jest pomysłem dość nowym, wprowadzonym w Stanach Zjednoczonych A. P. (3). Reakcję prowadzi się w obecności kwasu fosforowego, jako katalizatora, w temperaturze 285°C:



Można w tej metodzie zastąpić etanol etylem.

Stosowanie chlorku etylu do etylowania benzenu ma dzisiaj znaczenie raczej historyczne i jest klasycznym przykładem reakcji FRIEDLA i CRAFTSA:



Natomiast etylowanie za pomocą etylenu, wobec chlorku glinu, znalazło szerokie zastosowanie (4):



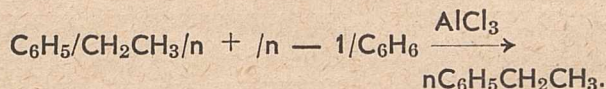
Ze względu na duże możliwości stosowania tej metody u nas w kraju, omówimy ją nieco obszerniej.

Według raportu brytyjskiego (5) w Ludwigs-hafen Niemcy produkowali etylobenzen metodą ciągłą, w oparciu o następujące surowce: benzen czysty (przemywany kwasem siarkowym), etylen 97% (z gazu koksowniczego), bezwodny chlorek glinu, otrzymywany drogą reakcji między glinem i fosgenem.

Produkt reakcji, przemyty najpierw wodą, potem 10% ługiem sodowym i osuszony wodorotlenkiem potasowym, rozdestylowany pod normalnym ciśnieniem, wykazywał następujący skład:

benzen	45%
etylobenzenu	35%
dwuetylobenzenu	15%
trój i czteroetylobenzenu	2 — 3%
pozostałości	1%

Zarówno benzen, jak i wieloetylobenzyny, zwracano do reaktora, gdzie wieloetylobenzyny wobec chlorku glinu przechodzą z powrotem w jednoetylobenzen, według schematu:



Licząc się u nas w kraju z brakiem gazu o wysokiej zawartości etylenu, prowadziliśmy wspólnie z inż. H. Bojarską próby etylowania benzenu etylenem, zawartym w ilości ca 28% w gazie pędnym, produkowanym przez Koksownię Knu-rów, jak też bezpośrednio gazem koksowniczym

o zawartości ca 1,5% etylenu. W obu wypadkach otrzymaliśmy jednakowe wydajności w przeliczeniu na etylen, a niemal identyczne z wydajnościami, osiąganą przy etylowaniu 97% etylenem. Natomiast powstawały duże straty w benzenie, który oddestylowywał z gazami, rozcieńczającymi etylen. Zastosowanie jednak odpowiednich absorberów, pozwoliło zmniejszyć straty do minimum i uczynić rentowną metodą przy użyciu gazu o zawartości 28% etylenu. Z kolei omówimy sposoby przeróbki etylobenzenu na styren. Jeżeli poddać etylobenzen pirogenacji w temperaturze 1000° w rurze żelaznej (6), to zachodzi jego odwodornienie do styrenu, jednak z małą wydajnością.

Dużo lepsze wyniki otrzymuje się, stosując metodę kontaktowego odwadarniania (7), która w obecnej chwili dominuje, jeśli chodzi o przejście od etylobenzenu do styrenu. Największą trudność techniczną stanowi tu oddzielenie styrenu od etylobenzenu metodą destylacji, gdyż ich temperatury wrzenia różnią się tylko o 2 stopnie. Sposób wymrażania jest dość kłopotliwy, ponieważ wymaga stosowania temperatur poniżej -30°C.

W reakcji kontaktowego odwadarniania etylobenzenu na styren, fabryka w Ludwigshafen stosowała katalizator o następującym składzie (5)

ZnO	77,4%
Al ₂ O ₃	7,6%
CaO	4,7%
MgO	4,7%
K ₂ SO ₄	2,8%
K ₂ CrO ₄	2,8%

Do pieca kontaktowego, w którym panowała temperatura 590°, wprowadzano etylobenzen, rozcieńczony parą wodną, w stosunku wagowym 1 : 1, 2. Reakcję prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem, wynoszącym ca 55 mm Hg. Produkt reakcji, po przejściu przez wymiennik ciepła, trafiał do chłodnicy, następnie do separatora, gdzie oddzielano warstwę wodną. Górną warstwę suszono chlorkiem wapnia i stabilizowano za pomocą 0,01% hydrochinonu.

Skład suchej warstwy węglowodorowej przedstawiał się następująco:

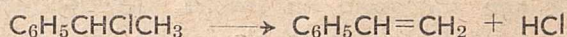
etylobenzenu	58%
styrenu	40%
toluenu	2%
benzenu	
pozostałości	

Problem oddzielenia styrenu rozwiązano przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, w układzie pięciu kolumn rektyfikacyjnych o wysokościach: 18, 12, 18, 18, 18 metrów, otrzymując styren o czystości ponad 99,7%.

Istnieją również inne sposoby przejścia od etylobenzenu do styrenu. Jeden z nich polega na schlorowaniu etylobenzenu w łańcuchu bocznym, z utworzeniem głównie α — chloroetylobenzenu obok niewielkich ilości β-chloroetylobenzenu:



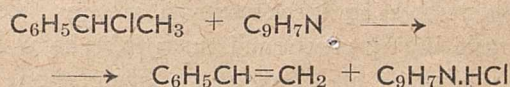
i następnym oderwaniem chlorowodoru, z utworzeniem grupy winylowej:



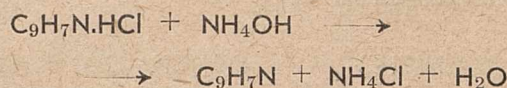
Jeżeli prowadzić reakcję chlorowania w łańcuchu bocznym, wbrew przyjętym zasadom, w nieobecności światła i na zimno, otrzymuje się chloroetylobenzen, podatniejszy do późniejszego oderwania chlorowodoru. Na podstawie własnych doświadczeń udało nam się stwierdzić, że świeżo otrzymany chloroetylobenzen znacznie łatwiej odczepia chlorowódor, niż długo składowany. To samo dotyczy podatności etylobenzenu do chlorowania.

Reakcję oderwania chlorowodoru od etylobenzenu da się prowadzić dwójako, albo z użyciem zasad wiążących chlorowódor, szczególnie organicznych, jak np. pirydyna, albo wobec katalizatorów takich, jak sole rtęci, chlorek cynku, kwas siarkowy, węgiel aktywny, ziemie bielące, tlenki rtęci, miedzi, żelaza. (8)

W przeprowadzonych przez nas próbach najlepsze wydajności uzyskaliśmy, stosując chinolinę, jako czynnik wiążący chlorowódor.



Ze względu na stosunkowo wysoką cenę chinoliny stosowaliśmy jej regenerację z chlorowodoru za pomocą amoniaku:



Katalityczne oderwanie chlorowodoru daje wprawdzie znacznie niższe wydajności, ale nie-

przereagowany chloroetylobenzen zawraca się ponownie do reakcji.

Przejsie od etylobenzenu do styrenu, poprzez chloroetylobenzen daje się też zrealizować w jednym stadium (9), jeżeli przez rurę żelazną, ogrzaną do temperatury 670°C, przepuszczać etylobenzen, czterochlorek węgla (czynnik chlorujący) oraz pirydynę (czynnik wiążący chlorowódor).

Metody przeprowadzenia etylobenzenu w styren, poprzez chloroetylobenzen, mają tę stronę dodatnią, że pozwalają uniknąć trudnego rozdziału produktów reakcji przez frakcjonowaną destylację, jak to ma miejsce w wypadku odwadniania etylobenzenu, ale monomer daje po spolimeryzowaniu masę, mającą tendencję do lekkiego żółknięcia na świetle, prawdopodobnie na skutek obecności niewielkich ilości chloru w pierścieniu.

Inna droga, wiodąca od etylobenzenu do styrenu — to utlenianie etylobenzenu do acetofenonu:



dalej redukcja do metylofenylokarbinolu:

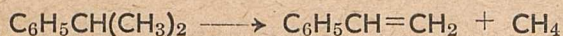


wreszcie oderwanie cząsteczki wody (10):



Stosowanie tak długiej drogi do otrzymania styrenu mogłoby mieć zastosowanie praktyczne jedynie w wypadku, gdyby powstała z innych względów konieczność produkcji acetofenonu, a raczej metylofenylokarbinolu i to w dużych ilościach.

Wprawdzie są informacje (5), że Niemcy w czasie wojny uruchomili dużą fabrykę w Hüls, gdzie utleniali etylobenzen na acetofenon, jednak trudno powiedzieć, czy to miało stanowić stadium pośrednie produkcji styrenu. W zakończeniu wspomnę jeszcze o metodzie krakowania izopropylobenzenu, stosowanej w Stanach Zjednoczonych A. P.:



Sposób powyższy, według zdania Wakemana (11) może w przyszłości wyprzeć syntezę sty-

renu poprzez etylobenzen. Izopropylobenzen produkuje się w Stanach Zjednoczonych A. P. na dużą skalę, jako paliwo o wysokiej liczbie oktanowej. Ponieważ izopropylobenzen można otrzymać przez alkilowanie benzenu, powyższa metoda została umieszczona w ogólnym zestawieniu syntez styrenu z benzenu.

Zastanowimy się teraz jakie metody należałoby wybrać, aby uruchomić jak najszybciej syntezę styrenu w Polsce.

Najbardziej odpowiednią metodą dla nas, ze względu na problem surowcowy, byłaby synteza styrenu poprzez etylobenzen z jego katalitycznym odwodornieniem. Gdyby zagadnienie rozdziału styrenu od etylobenzenu, przez destylację frakcjonowaną, napotkało u nas na zbyt wielkie trudności w rozwiązaniu go na skalę techniczną, wtedy możnaby skorzystać narazie z drogi chlorowania etylobenzenu, która w ogólnym wykonaniu jest znacznie łatwiejsza, aczkolwiek dłuższa.

Jeśli chodzi o surowce do produkcji styrenu, to mamy zasadniczo wszystkie — a więc etylen, którego obecnie najbogatsze źródło posiadamy w gazie pędnym z Knuruwa (28%); da się on użyć do syntezy już w takim rozcieńczeniu. Można by wzbogacić wspomniany gaz w etylen, stosując frakcjonowanie metodą Lindego. Etylen otrzymywany drogą katalitycznego odwodnienia alkoholu etylowego nad boksytom, względnie katalitycznego uwodornienia acetyleny nad palladem, osadzonym na gelu krzemionkowym, jest dla nas w obecnej chwili za drogi. Chlorek glinu dałby się produkować np. przez spalanie odpadków metalicznego glinu w chlorze. Glin możnaby regenerować z roztworów chlorku glinowego metodą elektrolizy. Dostateczne ilości chloru uzależnione są od rozbudowania u nas przemysłu elektrolizy soli kamiennej.

Benzen, ze względu na dobrze rozwinięty przemysł koksochemiczny, posiadamy w dostatecznych ilościach.

Niewielkich stosunkowo ilości chemikaliów do otrzymywania kontaktów, czy przy odwodornieniu, czy też przy odczepianiu chlorowodoru, można wogóle nie brać pod uwagę.

Gdyby nawet, w ostateczności wybrać metodę odrywania chlorowodoru od chloroetylobenzenu za pomocą zasad organicznych, to dysponujemy w dostatecznych ilościach pirydyną, wyodrębnioną przy przeróbce smoły węglowej.

Tak więc styren jest chyba jednym z nielicznych cennych monomerów, których produkcja w Polsce nie natrafiłaby na specjalne trudności surowcowe.

Summary:

Methods of obtaining styrene from benzene and possibilities of its application in Poland have been described.

LITERATURA

- (1) R. Varet, G. Vienne, Compt. rend. 64, 1375 (1886)
- (2) O. W. Cook, V. J. Chambers, Journ. amer. chem. Soc. 43, 334 (1921) W. O. Hermann, H. Deutsch, W. Haenel. A. P. 1810174, E. P. 228157

- (3) Dow. Ind. Eng. Chem. 34, 1267 (1942)
- (4) J. Salkind, J. Berkowitsch, M. Amussin, C. 34, II, 3435.
Distillers Co., H. M. Stanley, G. Minkoff, J. E. Youel F. P. 828513.
S. Natelson, Ind. Eng. Chem. 25, 1931 (1933)
- (5) B. I. O. S. Final Report No. 750.
- (6) Dow. Chemical Co., R. R. Dreisbach A. P. 2182313.
- (7) I. G., H. Mark, K. Wulff D. R. P. 550055, 534476.
- (8) Smith, A. P. 1687903
- (9) Smith, A. P. 2189771
- (10) S. Sabetay, Bull. Soc. chim. 45, 69 (1929)
I. G., F.P. 682567
- (11) R. L. Wakeman, The Chemistry of Commercial Plastics, 414 (1947)

Tworzywa poliwinylowe

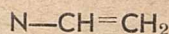
Inż. Włodzimierz Łaskawski

I. Własności ogólne termoplastów etylenowych

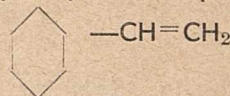
Jedną z głównych grup tworzyw sztucznych są masy, otrzymywane przez polimeryzację pochodnych etylenu. Typowe podstawowe człony tych związków, jak np. chlorek winylu, winyliden, styren, związki kwasu akrylowego oraz ich zdolności polimeryzowania się, były wprowadzone w dużej części znane oddawna, jednak faktyczny rozwój produkcji masowej i zastosowań technicznych powyższych żywic datuje się od ostatnich trzech, względnie nawet dwu dziesiętków lat, przybierając zwłaszcza w ostatnich latach, coraz bardziej na intensywności. Większość tych związków w swym stanie wyjściowym niespolimeryzowanym, charakteryzuje się przez posiadanie grupy winylowej, rodnika $—CH=CH_2$; stąd obejmowane są również nazwą tworzyw winylowych jak np. pochodne chlorku, octanu winylu, styrenu, kwasu akrylowego itd. Niektóre jednak posiadają grupę metylowinyłową: $CH_2=C(CH_3)—$ jak kwas metakrylowy i jego estry oraz izobutylen. W tym wypadku nazwą ogólniejszą jest określenie ich jako pochodnych etylenowych. Tak ze względu na charakter chemiczny produktów wyjściowych, monomerów, jak też i ze względu na wspólne właściwości użytkowe otrzymywanych z nich przez polimeryzację żywic, tworzywa otrzymywane przez polimeryzację pochodnych etylenu dzielą się praktycznie na kilka grup, a mianowicie:

wspomniano, występowaniem w ich monomerach rodnika winylowego,

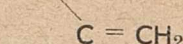
- 2) pochodne chlorku winylidenu: $CH_2=CCl_2$; jakkolwiek ściśle biorąc, nie są to związki winylowe, to jednak ze względu na wspólną polimeryzację z chlorkiem winylu rozpatruje się je łącznie z poprzednimi,
- 3) tworzywa poliwinylkarbazolowe, pochodne winylkarbazolu:



- 4) tworzywa polistyrenowe: pochodne styrenu



- 5) tworzywa akrylowe i metakrylowe, pochodne kwasu akrylowego $CH_2=CH.COOH$ i metakrylowego $CH_2=C(CH_3).COOH$. Ze względu na wspólne właściwości, rozpatruje się je razem.
- 6) tworzywa poliizobutylenowe, pochodne izobutyleny



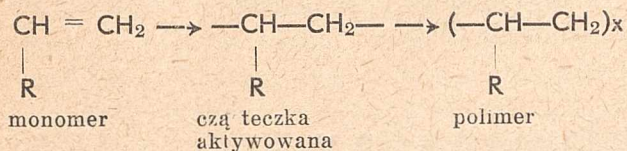
Własnościami swymi zbliżają się do kaucuków.

- 1) tworzywa ściśle poliwinylowe; są to nieorganiczne i organiczne estry alkoholu poliwinylowego, charakteryzujące się, jak

Tworzywa oparte na polimeryzacji pochodnych etylenowych otrzymywane są wszystkie przez reakcję polimeryzacji ich członów wyjścio-

wych, monomerów, przy czym ta metoda ich otrzymywania warunkuje budowę ich makrocząsteczek, a co za tym idzie ich własności fizyczne.

Warunkiem zdolności do polimeryzacji jest u nich występowanie wiązania podwójnego w postaci reszty etylenowej, rodnika winylu $-\text{CH}=\text{CH}_2$, względnie $-\text{CR}=\text{CH}_2$ w pochodnych metakrylowych i izobutylenowych. Przez połączenie cząstek monomerów w reakcji łańcuchowej w myśl schematu:



powstają w nich długie makrocząsteczki o budowie łańcuchowej, zwykle nierozgałęzione. Dzięki tej budowie i brakowi wiązań podwójnych, które zasadniczo w głównym trzonie zanikają przy reakcji polimeryzacji, tworzywa te są typowymi termoplastami: podgrzanie do pewnej granicy nie wywołuje u nich dalszych reakcji chemicznych. Zaznaczyć trzeba, że niektóre ich pochodne mięknią w temperaturze stosunkowo niskiej, względnie są w temp. pokojowych ciągliwe (etery poliwinylowe).

Tworzywa omawianej grupy posiadają pewne charakterystyczne własności użytkowe, odróżniające je od ich tworzyw sztucznych i powodujące w ostatnich latach ich gwałtowny rozwój. Szczegółowo będą one omawiane przy poszczególnych plastykach, na tym miejscu chodzi o wymienienie tylko najważniejszych, typowych, którymi są:

1. nadzwyczajna odporność na czynniki chemiczne — przede wszystkim poliwinyle;

2. wybitna wytrzymałość mechaniczna — poliwinyle i copolimeryzaty, polistyreny, metakrylaty;

3. zdolność do plastyfikacji (z wytworzeniem całego szeregu różnorodnych produktów, namiastek skóry, gumy itd.) — przede wszystkim poliwinyle;

4. nadzwyczajna odporność na czynniki atmosferyczne, połączona z nadzwyczajną przepuszczalnością dla światła — nawet ultrafioletowego — i wytrzymałością oraz zdolnością formowania — przede wszystkim estry kwasu metakrylowego;

5. wybitne własności dielektryczne — głównie polistyreny i poliwinylkarbazole;

6. niepalność przy chlorku winylu i copolimerach;

7. duże zdolności do wszechstronnej obróbki mechanicznej tak wiórkowej jak i bezwiórkowej.

Ujemnymi natomiast cechami tych mas są:

1. stosunkowo niski punkt zmiękania — wyższy poliwinylkarbazole oraz

2. dość duża stosunkowo cena.

Wynikiem metody otrzymywania plastyków, opartych na polimeryzacji pochodnych etylenu, jest ich polimolekularność; produkt polimeryzacji składa się nie z jednakowych makrocząsteczek, lecz z mieszaniny homologicznych polimerów, których skład zależy od warunków reakcji. Skutkiem tego ważna dla tych plastyków jest ta okoliczność, że własności żywic zmieniają się w zależności od sposobu otrzymywania. Równolegle z tym zmienia się również zakres ich zastosowań praktycznych. Pozwala to z jednej strony przez zmianę warunków polimeryzacji otrzymać produkty o szerokiej skali własności, z drugiej jednakże w wielu wypadkach utrudnia znacznie otrzymywanie ściśle określonych materiałów.

Produkcja i przerób omawianych tworzyw składa się z trzech etapów:

1. Otrzymywanie monomeru. W przypadkach gdy monomer jest albo swymi własnościami, albo przez dodanie odpowiednich inhibitorów zabezpieczony przed samoczynną polimeryzacją, możliwy jest jego transport. Zwykle jednak jest on przerabiany na miejscu produkcji, wobec czego unika się magazynowania większych ilości, względnie, w razie konieczności, przechowuje się go przy niskiej temperaturze i w atmosferze azotu.

2. Polimeryzacja. Jest to najtrudniejszy do wykonania odcinek produkcji, który wymaga opanowania całej techniki polimeryzacji. Potrzebuje ona odpowiednich dla każdego monomeru katalizatorów, emulgatorów itd. Dostawa, względnie wytwarzanie tych produktów jest ściśle z nią związana i musi być równocześnie zaplanowana i zabezpieczona.

3. Przeróbka tworzyw na produkty użytkowe stawia następujące specyficzne wymagania, różne niż dla innych plastyków. Po pierwsze: maszyny do obróbki termicznej, prasowania, nie mogą pracować w sposób analogiczny jak np.

przy bakelitach, gdyż przedmiot z masy termoplastycznej przed wyjęciem musi ostygnąć poniżej temp. mięknienia; wpływa to na wydajność aparatów, konieczność chłodzenia itd. Po wtóre — przeróbka zwłaszcza na masy miękkie typu skóry, celulojdu itd. wymaga często poważnych ilości zmiękczaczy, których ilość dochodzi do 40% zawartości. Łączy się to z koniecznością równoczesnego zaplanowania i uruchomienia produkcji zmiękczaczy, w kraju jeszcze nieprodukowanych, jeżeli nie mielibyśmy być skazani na ich import. Natomiast znacznie mniejszą rolę odgrywają u termoplastów wypełniacze, rzadziej używane, w porównaniu np. z masami fenolowymi.

Zdolność do polimeryzacji pochodnych etylenu, jako podstawa do otrzymania plastyków polimeryzacyjnych, nie jest jednakową dla wszystkich związków tego szeregu i jest uzależniona od rodzaju i położenia grup podstawionych. Różnica ta dotyczy tak łatwości polimeryzacji, jak też i wielkości cząsteczek otrzymywanych polimerów. Jako ogólną regułę można przyjąć, że związki ulegające łatwo polimeryzacji, dają produkty wysokocząsteczkowe i naodwrot.

Sam etylen i najbliższe jemu olefiny nierozgałęzione polimeryzują dość trudno, wymagają wysokich ciśnień, temperatury oraz specjalnych katalizatorów (AlCl_3 , BF_3).

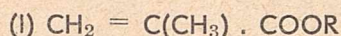
Podstawienie jednego wodoru w cząsteczce etylenu grupą elektryjemną np. chlorowcem, resztą kwasową, lub fenylem, powoduje wybitne zwiększenie zdolności do polimeryzacji: wszystkie pochodne winylowe jak chlorek winylu, octan winylu, styren, kwas akrylowy i jego estry, polimeryzują łatwo, z wytwarzaniem wysokocząsteczkowych produktów; z pomiędzy chloropochodnych bromek reaguje łatwiej niż chlorek, a jodek jeszcze energiczniej.

Podstawienie obu wodorów przy tym samym węglu — zwłaszcza grupami o charakterze kwasowym — powiększa jeszcze skłonność do polimeryzacji: chlorek winylidenu $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ polimeryzuje w porównaniu z chlorkiem winylu tak łatwo, że przechowywanie jego sprawia pewne trudności.

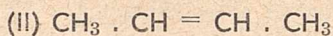
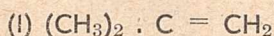
Wprost przeciwnie, dwupodstawione symetryczne pochodne etylenu, polimeryzują się trudno jak np. symetryczny dwuchloroetylen

$\text{CHCl} = \text{CHCl}$. Estry kwasu krotonowego (II) po-

limeryzują się trudno, podczas gdy estry kwasu metakrylowego (I) bardzo łatwo:



Podobnie łatwo polimeryzuje izobutylen (I), trudno 2-buten (II)



Trójpodstawione pochodne etylenu np. trójchloroetylen polimeryzują się z trudnością.

Wybitną zdolnością do polimeryzacji odznaczają się dwuolefiny — pochodne butadienu, tworząc podstawę dla syntetycznego kauczuku.

Opis samego procesu polimeryzacji pomijamy w tym miejscu, jako będący tematem oddzielnego referatu. Do charakterystyki otrzymywanych produktów z punktu widzenia chemicznego oraz samego przebiegu procesu polimeryzacji, służą następujące parametry:

- procent polimeryzacji — ilość każdorazowo spolimerizowanego monomeru,
- stopień polimeryzacji — średni ciężar cząsteczkowy czyli średnia długość łańcucha,
- stopień jednolitości polimeru — granica i rozrzut ilościowy ciężarów cząsteczkowych,
- szybkość polimeryzacji — zależność procentu polimeryzacji od czasu, przedstawiona w układzie współrzędnych, charakteryzuje kinetykę procesu,
- długość okresu indukcyjnego — wynika z poprzedniego,
- stopień dyspersji otrzymanego produktu — przede wszystkim przy polimeryzacji emulsyjnej — ważny ze względów technicznych dla przerobu emulsji.

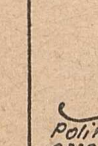
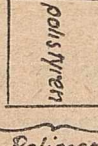
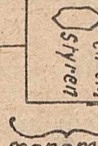
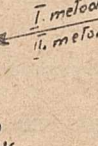
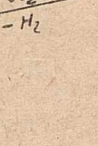
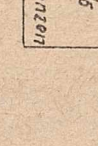
Dla oceny własności fizycznych otrzymywanych produktów, służą te same dane odnośnie wytrzymałości mechanicznej, termicznej oraz własności elektrycznych, jakich używa się dla innych tworzyw.

Przedmiotem niniejszego referatu są tworzywa ściśle poliwinylowe; polistyreny, żywice akrylowe i poliizobutyleny pomijamy.

II. Otrzymywanie monomerów winylowych

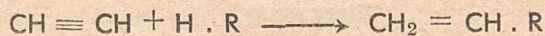
Przy otrzymywaniu monomerów rozważanych tu pochodnych ściśle winylowych, można wyodrębnić dwie zasadnicze grupy metod. Jedne opie-

5412W



Surówka
podstawowe

rają się na dużej reaktywności acetyleny i zdolności jego przyłączania z wytworzeniem grupy winylowej:



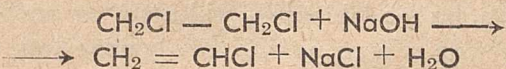
Drugie wychodzą z wyżej chlorowanych pochodnych etylenu i przez odłączenie w środowisku alkalicznym chlorowodoru dają odpowiednie pochodne winylowe. W ten sposób surowcem zasadniczym, dostarczycielem grupy winylowej w cząsteczce monomerów jest albo acetylen, albo etylen zależnie od warunków surowcowych danego kraju. W Niemczech przede wszystkim acetylen, w Rosji etylen z krakowania produktów naftowych, w Stanach Zjednoczonych oba źródła. Nawiązując do naszych warunków, to jako surowiec wchodzi tu w grę acetylen, a to ze względu na brak większych źródeł etylenu z przemysłu naftowego; etylen z alkoholu wraz z następnym chlorowaniem kalkuluje się drożej.

Chlorek winylu.

Chlorek winylu, najważniejszy składnik tworzyw poliwinylowych, otrzymany został po raz pierwszy w 1835 r. przez Regnault'a, jednak techniczne otrzymywanie jego i jego polimerów zostało zrealizowane dopiero w sto lat później. Otrzymuje się za pośrednictwem następujących metod:

1. Z dwuchloroetanu, otrzymywanego drogą bezpośrednią przyłączenia chloru do etylenu. Istnieją tu dwie odmiany:

- a) w alkoholowym roztworze wodorotlenku sodu (alkohol etylowy wzgl. metylowy) w temp. ok. 50 — 60° w myśl reakcji:



lub przez

- b) katalityczny rozkład dwuchloroetanu na drodze suchej w fazie gazowej na katalizatorze — węglu aktywnym w temp. 320 — 350°.

2. Przez bezpośrednie przyłączenie chlorowodoru do acetyleny. Reakcję przeprowadzić można:

- a) na drodze mokrej przez wprowadzenie mieszaniny chlorowodoru i acetyleny do cieczy katalitycznej, zawierającej roztwór chlorku miedziowego lub rtęciowego w roz-

cieńczonym kwasie solnym w temp. ok. 70 — 80°. Próby tej metody przeprowadzone w kraju nie dały korzystnych rezultatów;

- b) powszechnie stosowana jest metoda katalitycznego przyłączenia chlorowodoru w fazie gazowej. Jako katalizator stosuje się koks, silicagel lub węgiel aktywny z osadzonymi chlorkami baru, rtęci, też sam węgiel aktywny, a najlepsze rezultaty daje chlorek rtęci na węglu aktywnym. Ciśnienie normalne względnie nieco podwyższone o 0.5 a'm. Temperatura ok. 120 — 200° najczęściej 160°.

Własności fizyczne: gaz łatwo palny, p. wrzenia ok. —13°, łatwo rozpuszczalny w najczęściej używanych rozpuszczalnikach, o charakterystycznej woni i własnościach narkotycznych.

Dla obu surowców wyjściowych, acetyleny i chlorowodoru, stawia się duże wymagania pod względem czystości: przede wszystkim nieobecność wody, chloru, związków siarki i fosforu, trujących katalizatorów.

Drugi surowiec zasadniczy — chlorowódor, otrzymuje się w praktyce:

- a) jako produkt uboczny przy chlorowaniu,
b) z bezpośredniej syntezy z wodoru i chloru (np. w Schkopau),
c) przez termiczne odszczepienie z wyżej chlorowanych węglowodorów np. w Burg-hausen przez krakowanie czterochloro-etanu:



Stosuje się 10% nadmiar chlorowodoru w mieszaninie reakcyjnej. Reakcja odbywa się w reaktorach rurowych z płaszczem wodnym lub olejowym do ogrzewania względnie chłodzenia katalizatora, reakcja bowiem jest egzotermiczna.

Chlorek winylu oczyszcza się z gazów poreakcyjnych i wydobywa przez wymycie chlorowodoru wodą i roztworem ługu, usunięcie wody przez oziębienie i osuszenie stałym NaOH, a następnie przez oziębienie do temp. —50°, wykroplenie i destylację chlorku winylu.

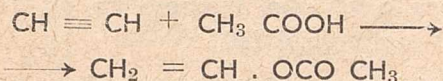
Octan winylu.

Z pomiędzy organicznych estrów winylowych, najważniejsze znaczenie ma octan winylu, poza nim pewną nieznaczną rolę odgrywa mrówczan

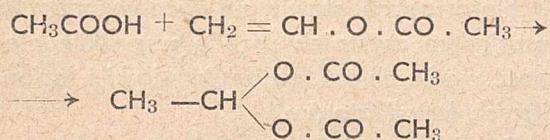
i chlorooctan winylu. Otrzymywanie octanu winylu na skalę techniczną datuje się od roku 1912 (Klatte).

Octan winylu otrzymuje się przez bezpośrednie działanie acetyleny na kwas octowy, jednak w samym przeprowadzeniu metody istnieją różne modyfikacje a mianowicie:

- a) Metoda w płynie z ciekłym kwasem octowym. Przez bezpośrednie działanie obu składników w obecności siarczany rtęci, powstaje octan winylu w myśl reakcji:



przy czym temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 70°, gdyż powyżej przeważa reakcja tworzenia się octanu etylidenu:



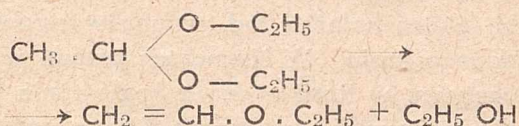
Czynnikami, wpływającymi na duży wydatek octanu winylu jest niska temperatura reakcji, oraz szybkie usuwanie utworzonego octanu winylu, co uskutecznia się przy pomocy strumienia nadmiaru acetyleny, dzięki stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia octanu winylu: 73°.

- b) Metody w fazie gazowej. W odpowiednim odparowniku przepuszcza się podgrzany acetylen przez siężony 98%-wy podgrzany kwas octowy i otrzymuje mieszaninę reakcyjną, zawierającą 10 — 15% kwasu octowego i 85 — 90% acetyleny, którą przeprowadza się przez podgrzewacze i wymienniki ciepła do rurowych aparatów reakcyjnych, wypełnionych katalizatorem — węglem aktywnym, zawierającym ok. 10 — 15% octanu cynku. Temperaturę reakcji — zależnie od wieku katalizatora — utrzymuje się w granicach 180 — 210°; reakcja jest egzotermiczna, reaktory chłodzone. Optymalny czas zetknięcia podawany jest od trzydziestu (I. G. Hoechst) do kilkunastu sekund. Wysokość konwersji kwasu octowego przy jednym przejściu przez katalizator wynosi 60%, ogólna wydajność powyżej 90%.

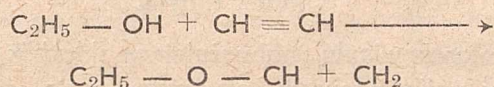
Estry winylowe wyższych kwasów tłuszczowych — za wyjątkiem mrówkowego — otrzymuje się podobnymi metodami.

Etery winylowe

Zastosowanie techniczne znalazły przede wszystkim 2 metody otrzymywania eterów winylowych. Historycznie starsza, używana w Ameryce, polega na katalitycznym rozkładzie acetalu w fazie gazowej na odpowiednich katalizatorach z odszczepieniem alkoholi.



Druga, nowsza, zapoczątkowana w Niemczech, wychodzi z acetyleny i opiera się zasadniczo na takiej samej zasadzie przyłączenia acetyleny do alkoholi, co metody poprzednie otrzymywania estrów winylowych:



Jako katalizator stosuje się siarczany rtęci, a przede wszystkim wodorotlenek sodowy. Nowe metody stosują ciśnienie 15 — 30 atm. i temperaturę 150°C. Eter metylowinylowy jest w normalnej temperaturze gazem, pozostałe etery — cieciami; etylowy wrze w temperaturze + 36°.

Chlorek winylidenu

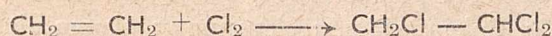
Chlorek winylidenu $\text{CH}_2 = \text{C} \text{ Cl}_2$ — niesymetryczny dwuchloroetylen ściśle biorąc nie jest pochodną winylową, lecz winylidenową. Ze względu na podobieństwo składu, na sposób otrzymywania oraz na to, że używany jest do polimeryzacji mieszanym z chlorkiem winylu, można go rozpatrywać w ramach pochodnych winylowych. Otrzymany został prawie równocześnie z chlorkiem winylu przez Regnault'a w r. 1838. Znaczenie praktyczne przez swoje copolimery chlorek winylidenu uzyskał dopiero w latach ostatnich. Przedstawia on ciecz o p. wrzenia 31,7°, nadzwyczaj skłonny do polimeryzacji już w czasie przechowywania. W świetle słonecznym polimeryzuje się w ciągu godziny na białą masę. Nadzwyczajną swą zdolność do polimeryzacji zawdzięcza, między innymi, swej niesymetrycznej budowie: symetryczny dwuchlo-

roefylen $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ nie polimeryzuje i jako produkt uboczny, powstający przy otrzymywaniu chlorku winylidenu, musi być usunięty.

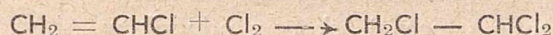
Chlorek winylidenu powstaje w 2 stadiach, a mianowicie:

1) przez otrzymanie niesymetrycznego 1,1,2-tróchloroetanu, który można otrzymać na kilku drogach:

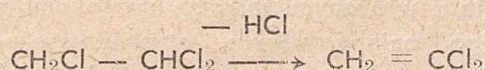
a) zwykle stosowana metoda przez chlorowanie etylenu wobec odpowiednich katalizatorów (antymon, żelazo, miedź w temp. 60°)



b) przez przyłączenie chloru do chlorku winylu, co pozwala oprzeć otrzymywanie jego na acetylenie:



2) drugie stadium polega na częściowym odszczepieniu chlorowodoru od tróchloroetanu działaniem czynników alkalicznych:



III. Octan poliwinylu

Octan poliwinylu jest pierwszym otrzymanym technicznie estrem poliwinylowym. Polimeryzację octanu winylu uskutecznia się w technice wszystkimi czterema metodami, zależnie od jego przeznaczenia, otrzymując polimeryzaty o nader szerokich granicach ciężaru cząsteczkowego: 3.000 — 100.000.

Polimeryzację blokową prowadzi się albo periodycznie w ogrzewanych pośrednio kotłach, zaopatrzonych w mieszałki i chłodnicę zwrotną, albo w sposób ciągły w wieżach, do których z góry wstępuje octan winylu, a z dołu wyczerpuje się na ciepło polimeryzaty o niskim ciężarze cząsteczkowym, a więc dostatecznie jeszcze ciekły. Jako aktywator dodawany jest nadtlenek benzoilu w ilościach ok. 1 — 0,2%, jako regulator — aldehyd octowy lub propionowy. Do wyżej cząsteczkowych produktów metoda ta nie nadaje się.

Polimeryzacja w roztworze jest przykładem wykorzystania specyficznego wpływu rozpuszczalników na stopień polimeryzacji octanu wi-

nylu. Do otrzymania poszczególnych typów i marek handlowych stosuje się różne rozpuszczalniki: alkohol, aceton, toluol i octan etylu w ilościach zmiennych od 30 — 50% z b. małą ilością nadtlenku benzoilu; temperatura polimeryzacji — ok. 80° , czas — przeciętnie 8 — 10 godzin. Stosowane są metody periodyczne albo ciągłe, tj. w kotłach z mieszałkami i chłodnicami lub wieżach przepływowych. Obok gatunku, również ilość rozpuszczalnika wpływa na stopień polimeryzacji; im bardziej rozcieńczony monomer, tym niższy polimer.

Po reakcji rozpuszczalnik odpędza się parą wodną. Polimeryzaty używane są przeważnie na kleje.

Wpływ specyficzny rozpuszczalników na polimeryzację octanu winylu.

Rodzaj rozpuszczalnika	procent polimeryzacji	Lepkość roztworu molarnego polimeru w benzenie w 25°C	Warunki reakcji
toluol	29	2,9	stosunek octanu winylu do rozpuszczalnika = 1:1. Temperatura — 78° , 0,2%
aceton	68	3,0	
octan etylu	23	5,6	
alkohol absolutny	89	8,2	
benzen	55	18,2	

Przy polimeryzacji w emulsji stosuje się katalizator rozpuszczalny w wodzie: wodę utlenioną w ilościach znacznie mniejszych, niż przy chlorku winylu, bo poniżej 0,1%, zaś jako emulgator — 10%-owy roztwór wodny alkoholu poliwinylowego w ilości 50% w stosunku do monomeru; czas ok. 15 godzin. Poza tym przebieg reakcji jest podobny do polimeryzacji chlorku winylu. Tą metodą otrzymuje się produkty wyżej cząsteczkowe o wysokim punkcie zmiękczenia.

Polimeryzację w suspensji, inaczej „perełkową”, przeprowadza się, stosując silne mieszanie przy pomocy mieszałki i prawdopodobnie powietrza, tylko z małym bardzo dodatkiem emulgatorów jako koloidów ochronnych przeciw zbijaniu się perełek polimeru. Polimer otrzymuje się wyżej cząsteczkowy, przeznaczony między innymi, do produkcji alkoholu poliwinylowego.

W handlu polioctan winylu znany jest jako „Vinnapas” (Burghausen, Niemcy) „Mowilith” (I. G. Hoechst, Niemcy), różnych typów. W Ameryce pod nazwą „Gelva”, „Vinilite A”.

Charakterystyczne własności octanu poliwinylu odróżniają go od innych żywic winylowych

i wykluczają użycie do jednych, a predystynują do innych celów. Zależą one w dużym stopniu od metody otrzymywania ciężaru cząsteczkowego.

Najważniejsze z nich są:

Brak zabarwienia i przejrzystości;

Niski punkt zmiękczenia, leżący w granicach 35 — 85°;

Bardzo duża odporność na wpływ światła;

Duża stosunkowo rozpuszczalność w wielu organicznych rozpuszczalnikach, zależnie od stopnia polimeryzacji. Nie rozpuszcza się w węglowodorach alifatycznych. Odporność chemiczna dość dobra, ale stężone alkalia i kwasy hydroлизują go.

Dość duża chłonność wilgoci.

Zdolność mieszania z wielu plastifikatorami, sztucznymi i naturalnymi żywicami, zwłaszcza z nitrocelulozą i niektórymi innymi estrami celulozowymi.

Bardzo duże własności adhezyjne.

Porównanie rozpuszczalności octanu i chlorku poliwinylu oraz copolimerów

Rozpuszczalnik	Octan poliwinylu		Chlorek poliwinylu		Polimeryzat mieszany około 88% chlorku winylu	
	na zimno	na gorąco	zimno	gorąco	na zimno	na gorąco
aceton	+	+	—	—	+	+
butanol	—	+	—	—	—	—
octan etylu	+	+	—	—	+	+
CCl ₄	—	+	—	—	—	—
etanol	+	+	—	—	—	—
metanol	+	+	—	—	—	—
toluen	+	+	—	—	—	—

+ = rozpuszczalny; — = nierozpuszczalny; —/— = częściowo rozpuszczalny lub pęczniący.

Najważniejsze zastosowania octanu poliwinylu są następujące:

1. Do wyrobów twardych nieużywany wobec niedostatecznej odporności termicznej.

Natomiast używa się niekiedy w mieszaninie z innymi żywicami termoplastycznymi np. octanem celulozy (płyty gramofonowe), woskami naturalnymi itd. Nie należy mieszać tego z copolimerami w których znalazł duże zastosowanie.

2. Jednym z głównych zastosowań jest wyrób lakierów, którym nadaje odporność na światło, bezbarwność (wyrób białych emalii) i dobrą przyczepność. Używany jest zwłaszcza w kombinacji z nitrocelulozą, której dodatek osłabia jego małą odporność wobec wody, a pozwala mieszać z innymi żywicami, rozpuszczalnymi w alkoholu i benzolu.

Zastosowanie do powłók gruntowych na drzewo i do lakierów na metale.

3. Dzięki własnościom adhezyjnym służy do różnych klejów przemysłowych i użytkowych dla materiałów jak: drzewo, skóra, papier, celofan, tekstylia. W tej dziedzinie stosuje się w postaci roztworów, emulsji lub żywicy stałej, sklejającej po ogrzaniu i stopieniu.

4. Specyficznym i nowym jest otrzymywanie i zastosowanie emulsji wodnych octanu poliwinylu zamiast jego roztworów, z zawartością nawet powyżej 50% suchej substancji. Otrzymuje się je przez polimeryzację emulsyjną octanu winylu. Celem nadania otrzymanym filmom elastyczności, po ich wyschnięciu dodaje się do emulsji doskonale zemulgowanego plastifikatora. Emulsje octanu winylu znalazły zastosowanie jako środki klejące do materiałów porowatych, jako apretura w przemyśle tekstylnym, do wyrobu sztucznej skóry z odpadków skórzanych i jako lepsze sklejające włókna skóry.

5. Do wyrobu niektórych gatunków szkła niepekającego („Triplex”). Otrzymuje się je, sprasowując w podwyższonej temperaturze płyty szklane z włożonymi między nie foliami przejrzystego octanu winylu, otrzymanego przez ostrożnie prowadzoną polimeryzację blokową i następnie ich rozcięcie na cienkie płytki. Inna metoda posługuje się roztworami octanu winylu w rozpuszczalnikach, które bardzo ostrożnie odparowuje się na płytach szklanych, a następnie płyty sprasowuje się.

6. Jedno z najważniejszych zastosowań octanu winylu — to polimeryzacja mieszana z innymi pochodnymi winylowymi, przede wszystkim z chlorkiem winylu.

7. Wreszcie octan poliwinylu jest materiałem wyjściowym do otrzymywania przez jego hydrolizę alkoholu poliwinylowego.

IV. Chlorek poliwinylu i polimeryzaty mieszane z octanem.

Otrzymywanie polichlorku winylu w skali technicznej zostało uskutecznione przede wszystkim dwiema metodami: polimeryzacją w roztworze i polimeryzacją w emulsji, która jest dziś powszechnie używaną metodą.

Polimeryzacja w roztworze jako łatwiejsza technicznie, była jakiś czas używana między innymi w Rosji do chwili opanowania procesu polimeryzacji emulsyjnej. Jako rozpuszczalnik wcho-

dził w grę aceton, dwuchloroetan, a zwłaszcza alkohol metylowy, względnie etylowy. Otrzymuje się jednak produkty niżej cząsteczkowe, a więcej rozpuszczalne, mniej wartościowe, o ile nie chodzi o specjalne cele (np. laki). Dochodzi tu często trudność dokładnego usunięcia rozpuszczalnika z polimeru, jego koszt oraz konieczność regeneracji. Czas polimeryzacji w roztworze jest dłuższy niż przy metodzie emulsyjnej i wynosi 2 — 3 doby.

Ilość rozpuszczalnika w stosunku do chlorku winylu wynosi 1 — 1,5 : 1; polimer albo pozostaje w roztworze i musi być wydobyty przez rozcieńczenie rozpuszczalnikiem lub destylacją, albo wypada z niego w miarę polimeryzacji (alkohol). Polichlorek winylu odróżnia się tym od innych polimerów winylowych, że nie rozpuszcza się w monomerze. Temperatura ok. 40 — 50°. Stosowany katalizator winien być rozpuszczalny w mieszaninie. Używa się nadtlenu benzoilu w ilości 1 — 2%.

Głównie stosowana jest polimeryzacja w emulsji. Podstawowym problemem jest wybór i udostępnienie odpowiedniego emulgatora i katalizatora (przyspieszacza).

Jako przyspieszacz stosuje się przede wszystkim nadilenek benzoilu rozpuszczalny w monomerze, woda utleniona i nadsiarczany rozpuszczalny nie w monomerze, lecz w wodzie, w ilości 0,5 — 1%.

Z emulgatorów najbardziej są znane następujące:

Mersolaty — sole sodowe kwasów o długości łańcucha C_{13} — C_{18} otrzymanych przez działanie chloru i dwutlenku siarki na odpowiednie frakcje węglowodorów, pochodzących z syntezy Fischera - Tropscha.

Nekal — dwuizobutylo-naftalenosulfonian sodowy. Używany jest jako emulgator przy polimeryzacji butadienu w procesie otrzymywania buni S.

Sulfonowane wyższe alkohole i węglowodory.

W braku powyższych zastosowanie znalazły mydła, jak olejan amonu, mydła rdzeniowe itd.

Żelatyna, stosowana w niektórych wypadkach nie jest właściwie emulgatorem, lecz raczej spełnia rolę koloidu ochronnego.

Stosowane są również niekiedy alkohol poliwinylowy, lateks kauczukowy, itd.

Zastosowane aktywatory i emulgatory winny być odpowiednio dobrane; niektóre wykluczają

się nawzajem, czy to z powodu rozkładu przy danym pH, np. woda utleniona i mydła, czy to z powodu wzajemnych reakcji.

Istotnym dla mechanizmu polimeryzacji jest to, czy stosuje się aktywatory rozpuszczalne w monomerze czy w wodzie. Intensywniej działają te drugie. W przypadku pierwszym często rezultuje się polimer nie w postaci emulsji, mleczka, lecz w postaci drobnych twardych ziarenek. Potwierdza to znany skądinąd fakt, że przy metodzie emulsyjnej polimeryzuje przede wszystkim rozpuszczający się sukcesywnie w wodzie emulgujący monomer i tworzy wysoko dyspersyjną emulsję polimeru.

Przy technicznym przeprowadzeniu polimeryzacji chlorku winylu następujące momenty wymagają uwagi:

Konieczność stosowania aparatury ciśnieniowej do 10 atm.

Zapobieżenie korozji aparatury przez utleniające działanie aktywatorów: zbiorniki stosuje się gumowane wzgl. wykładane winidurem (polichlorkiem winylu), autoklawy niklowe i emaliowane; sprawa aparatury jest podstawowa.

Dokładna regulacja początkowo doprowadzenia — potem odprowadzenia ciepła, autoklawy z płaszczem wodnym.

Odpowiednie mieszanie. Stosuje się albo autoklawy leżące, obrotowe, lub stojące z mieszadłem.

Polimeryzację prowadzi się albo metodą periodyczną, albo ciągłą; w drugim wypadku do stojących autoklawów w postaci walców o wys. 7 m, doprowadza się od góry monomer, wodę z emulgatorem i roztwór aktywatora, od dołu odprowadza się w sposób ciągły mleczko. Kontrolą procesu jest badanie emulsji na gęstość.

Przerób emulsji odbywa się albo przez skoagulowanie przy pomocy elektrolitów, odsączenie i suszenie polichlorku, albo przez koagulację i równoczesne wysuszenie strumieniem podgrzanego powietrza. W tym drugim wypadku wymagana jest stała, dobra emulsja, ponadto w produkcji pozostaje cały emulgator i aktywator; taki produkt nie nadaje się do niektórych celów np. elektrotechnicznych. Temperatura polimeryzacji wynosi 45°, czas 1 — 2 doby, procent polimeryzacji 80 — 90%.

Praktyka w przeróbce różnych polimeryzatów wykazała, że w wielu przypadkach polimeryzaty mieszane wykazują korzystniejsze własności, niż polimeryzaty czyste. Tak np. przez dodanie kilku wzgl. kilkunastu procentów octanu winylu

do chlorku i wspólną polimeryzację, otrzymuje się copolimeryzat łatwiej się plastyfikujący i obrabiający i nieco łatwiej rozpuszczalny.

Rzeczą istotną jest odróżnienie mieszaniny różnych polimeryzatów od ich polimeryzatu mieszanego. Własności ich są zupełnie różne; nawet przy jednakowym składzie pierwsza da się rozfrakcjonować odpowiednimi rozpuszczalnikami, u drugiego oba monomery są związane mniej lub więcej regularnie we wspólnym łańcuchu. Ogólnie mówiąc, tak jak nie wszystkie żywice polimeryzacyjne dają się ze sobą mieszać przez stopienie, tak też nie wszystkie monomery — nawet winylowe — wspólnie polimeryzują: chlorek i octan poliwinylu nie mieszają się ze sobą, ale dobrze wspólnie polimeryzują, styren i octan nie dają copolimerów.

Przy przeprowadzeniu polimeryzacji mieszanej należy uwzględnić że nie wszystkie monomery polimeryzują z równą szybkością, np. chlorek prędzej niż octan. Wtedy skład średni polimeryzatu będzie ulegał zmianie w czasie polimeryzacji i dopiero pod koniec przy wyczerpywaniu się zapasów monomeru skład średni zbliży się do wyjściowego. Z tego i z innych badań wynika, że polimeryzaty mieszane składają się często z mieszaniny copolimerów o zmiennym składzie. Ponieważ oba monomery nie polimeryzują w stosunkach stechiometrycznych, z tego wynika, że z dwu monomerów można zwyczajnie otrzymać polimeryzaty o rozmaitej, z góry określonej zawartości poszczególnych składników.

Przebieg wspólnej polimeryzacji chlorku i octanu winylu (wg Marvel'a)

Zawartość chlorku w mieszaninie w %	Sumaryczny procent spolimeryzowanych monomerów	Zawartość chlorku w polimeryzacie w %
12,5	45	17,2
12,5	65	15,0
12,5	78	13,9
12,5	95	12,5

Oprócz polimerów mieszanych, złożonych z dwu lub więcej monomerów istnieją polimery, u których jeden z członów nie okazuje sam dla siebie zdolności do polimeryzacji t.zw. heterocopolimery. Takiemi związkami są np. bezwodnik kwasu maleinowego, dwu- i trójchloroetylen itd.

Techniczne przeprowadzenie polimeryzacji, mieszanej różni się w zasadniczych momentach

od polimeryzacji czystych monomerów. Zależnie od szybkości polimeryzacji poszczególnych składników można oddzielnie regulować ich dawkowanie.

V. Własności, przerób i zastosowanie polimeryzatów prostych i mieszanych chlorku winylu.

Polichlorek winylu jako taki oraz w postaci polimeryzatów mieszanych stał się podstawą całej grupy przedmiotów użytkowych i technicznych. Ażeby wśród konkurencji i mnóstwa różnych mas plastycznych materiał nowego tworzywa wyrobił sobie tak wybitne stanowisko, musi odznaczać się pewnymi właściwościami lub ich kombinacją, niespolitykanymi u innych tworzyw. Cechami tymi są:

Nadzwyczajna odporność na czynniki chemiczne; wyroby polichlorku winylu (Vinidur) są odporne na kwasy rozcieńczone i stężone do temperatury 40° (dla kwasu azotowego tylko do koncentracji 60%), na alkalia żrące rozcieńczone i stężone do temperatury 40° i koncentracji 40%, roztwory soli, węglowodory alifatyczne, dalej alkohole, oraz szereg rozpuszczalników chemicznych. Nie są natomiast odporne, pęcznieją lub rozpuszczają się wyroby vinidurów w wyższych ketonach, estrach, węglowodorach aromatycznych, większości węglowodorów chlorowanych i niektórych kwasach organicznych. Odporność ta dała początek zastosowaniu polichlorku do budowy aparatury chemicznej i w ochronie przed korozją.

Niepalamość i z tem połączone zdolności do spawania gorącym powietrzem, wyróżniające go z pośród innych tworzyw, a znakomicie ułatwiające szerokie zastosowanie viniduru w budowie aparatury.

Doskonałe własności termoplastyczne, pozwalające na wszechstronną obróbkę termiczną przez prasowanie, wyciskanie, walcowanie.

Duża zdolność mieszania się z plastifikatorami, tworzenia z nimi filmów i mas podobnych do skóry, kauczuku, ceraty.

Wysokowartościowe własności dielektryczne, dzięki którym znalazł on szerokie zastosowanie jako materiał izolujący w przemyśle elektrotechnicznym.

Wysokie własności mechaniczne, stawiające go obok najbardziej poszukiwanych pod tym względem tworzyw sztucznych. Specjalnie cha-

rakterystyczną cechą jest połączenie dużej elastyczności i wytrzymałości na uderzenie z wytrzymałością na obciążenie.

VYNW o zawartości 96% polichloru winylu o ciężarze cząsteczkowym 22 — 23.000; także Koroseal.

Zestawienie porównawcze własności mechanicznych polichloru winylu i jego mieszanych polimerizatów z kilku innymi tworzywami

	Chlorek poliwinylu (Igelit PCU winidur)	Polimery mieszane chlorku winylu (Igelit MP winylity Mipolam astralon)	Polistyren	Fenoplasty bez wypełniaczy	Aminoplasty moczniakowe wypełnione celulozą	Celuloid
Wytrzymałość na zerwanie kg/cm ²	600	580	400	450	400	600
Wytrzymałość na zginanie kg/cm ²	1100	1000—900	800—1000	800	800	600
Wytrzymałość na uder kg cm/cm ²	100	200—400	20—30	5	7	150
Moduł elastyczności 1/4 kg/cm ² x	4.5—9	3	3	6	8	25
Punkt mięknięcia w/g Martensa °C	67	58	70	150	120	40
Średnia temperatura obróbki termicznej	165	140	140	150	145	100

Ujemnymi cechami polimerizatów chlorku winylu jest stosunkowo niski punkt mięknięcia, nie pozwalający na zastosowanie ich w podwyższonej temperaturze oraz mała wytrzymałość na niskie temperatury.

Polimeryzaty mieszane chlorku winylu odróżniają się od czystego polichloru winylu łatwiejszą obróbką termiczną: wymagana temperatura ok. 20° niższa, przy niewiele zmienionych własnościach mechanicznych, a niekiedy nawet polepszonych (wytrzymałość na uderzenie). Natomiast są one nieco mniej odporne na rozpuszczalniki i czynniki korodujące.

Otrzymuje się je zwykle z octanem winylu i estrami akrylowymi o zawartości w nich chlorku winylu powyżej 80%.

Sam polichlorek winylu przychodzi z fabryki w postaci białego proszku. W handlu istnieje on pod różnymi nazwami w zależności od kraju.

W Niemczech odróżniano:

Czysty polichlorek winylu jako Igelit P.C.U., otrzymane zeń wyroby twarde — jako Vinidur.

Polimerizat mieszany (przede wszystkim z octanem winylu) jako Igelit MP — wyroby zeń — Mipolam, Astralon (estry akrylowe) itd.

Polichlorek winylu dodatkowo chlorowany — Igelit P.C.

W Stanach Zjednoczonych najczęściej znane są pod nazwą „Vinylite” rozmaitych typów, zależnie od zawartości chlorku winylu i dzielone na:

a) żywice twarde o zawartości powyżej 95% polichloru winylu, mianowicie „Vinylite QYNA” lub „Geon” — polichlorek winylu — i „Vinylite”

b) żywice miękkie: polimeryzaty z octanem winylu zawierające, 85 — 95% polichloru:

Dane niemieckie podają średni ciężar cząsteczkowy znacznie wyższy, od 60.000 w górę.

Wszystkie wyroby z chlorku poliwinylu i copolimerów można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

a) Wyroby twarde bez dodatku zmiękczaczy (niekiedy z b. małym). Wyrabiane mogą być albo metodami obróbki termicznej bezwiórkowej jak przez: prasowanie, wyciskanie, odlew wyciskowy albo przez obróbkę wiórkową gotowych bloków, płyt, sztab zapomocą cięcia, piłowania, wiercenia;

b) Wyroby z dodatkiem plastyfikatorów; tutaj można zaliczyć też pasty i lakiery.

Proces obróbki termicznej wyrobów twardych wymaga trochę innych urządzeń niż przy tworzywach utwardzających się termicznie, gdyż masa termoplastyczna musi w aparacie ostygnąć od temperatury prasowania 150 — 160° do temperatury 50° i dopiero wtedy może być bez szkody wyjęta. Wpływa to na sprawność aparatury. Celem zapobieżenia przyleganiu do materiału formy, należy ją każdorazowo zwilżyć b. lekko roztworem mydła. Najważniejsze wyroby można ułożyć w następujące typowe grupy:

wyroby techniczne, jak płyty do grubości 4 cm, rury do średnicy 20 cm, wentyle, armaturę techniczną;

płyty antykorozyjne do wykładania zbiorników;

wyroby elektrotechniczne, jak skrzynki akumulatorowe, radio-odbiornikowe, itd.

artykuły sanitarne,

protezy dentystyczne i chirurgiczne;

artykuły użytkowe i galanteryjne;

sztaby, płyty i profile do obróbki mechanicznej, wiórkowej;

elementy filtrujące chemicznie odporne, jak siła, filtry;

folie otrzymywane przez rozwałcowanie w odpowiedniej temperaturze, przerabiane mechanicznie na pudełka, opakowania;

folie cieńsze o grubości 0,01 — 0,03 mm używane do izolacji w elektrotechnice (Vinifol, Lu-vitherm) bądź spojone z papierem dla celów opakunkowych.

Wyroby prasowane mają zazwyczaj odcień ceglasty lub cielisty i są nieprzezroczyste — za wyjątkiem folii. Typ „Astralon” (copolimer z estrami akrylowymi) daje wyroby półprzezroczyste.

Drugą grupę wyrobów z żywic poliwinylowych stanowią wyroby plastifikowane. Dodatek plastifikatorów, zmiękczaczy nadaje tworzywu miękkość, podatność, elastyczność, pozwalające na utrzymanie wyrobów typu gumy. Jako plastifikatory używane są:

Estry kwasu ftalowego z wyższymi alkoholami alifatycznymi od C_4 — C_{10} ; znane są pod różnymi nazwami handlowymi, przede wszystkim jako palatinoles różnych typów jak: ftalan dwubutyłowy, dwufenylowy, ftalan dwu — 2 — etyloheksylowy itd.; ftalany etylo i butyloglikoli; estry kwasu fosforowego: fosforan trójkrezolu, fosforan trójfenylu, fosforan trójbutylu i inne; chlorowany dwufenol — klofen; oleinian butylu itd.

Dodatek plastifikatorów do tworzywa waha się zwykle w granicach od 20 — 60%, niekiedy dochodzi do 90%. Ilość i jakość jego zależy:

a) od przeznaczenia materiału oraz wymaganych własności. Zmiękczacze obniżają naogół własności mechaniczne polimerizatów winylowych wysokocząsteczkowych, a podwyższają u niskocząsteczkowych,

b) od żądanej wytrzymałości na niskie temperatury — chodzi o obniżenie temperatury, w której materiał staje się sztywny i łamliwy,

c) od ciężaru cząsteczkowego polimeru — im jest on wyższy, tym większe ilości zmiękczaczy można wprowadzić.

Schemat obróbki obejmuje:

1) zmieszanie z plastifikatorami, stabilizatorami, z ewent. dodatkiem napelnaczy, pigmentów i barwników w temperaturze podwyższonej 70°C ,

2) dojrzewanie — żelatynowanie masy — kilka godzin przy 70°C ,

3) dokładne zhomogenizowanie na walcach ogrzewanych przy polimerizatach mieszanych i niskocząsteczkowych w temperaturze 100 — 130° , przy wysokocząsteczkowym igelicie przy 150 — 170° . Niedotrzymanie odpowiednich temperatur powoduje późniejsze wydzielanie zmiękczaczy.

4) Materiał z walców idzie do dalszej obróbki albo na kalandry dla wyrównania grubości i wygładzenia, a następnie do obróbki, której jednym z podstawowych elementów jest łączenie płatów przy pomocy termicznego sklejania brzegów odpowiednimi klejami np. roztworami chlorowanego chlorku poliwinylu, lub „spawania” gorącym powietrzem, albo po rozdrobnieniu do odpowiednich pras celem otrzymania przez odlew wytryskowy wyrobów sferycznych, albo wreszcie wwałcowuje się i osadza go na odpowiednich tkaninach.

Stabilizatory mają na celu przeciwdziałać wydzielaniu się chlorowodoru z polichlorku w wysokiej temperaturze na walcach i prasach. Używa się np. sody lub stearynianów wapnia lub ołowiu. Napelnacze i pigmenty nie grają takiej roli, jak przy wyrobach gumowych, gdzie wywierają decydujący wpływ na własności mechaniczne. Większe ich ilości wywierają tutaj wpływ raczej ujemny.

Z powyższych materiałów otrzymuje się:

Namiastki gumy do wyrobu węży różnych gatunków, gąbek, korków, kaloszy itd. namiastki skóry do wyrobu części obuwia, podeszew, ochronną odzież jak: płaszcze, fartuchy, rękawice, pokrycia podłóg, namiastki ceraty na pokrycie stołów, mebli itd. Pokrycia i izolacje przewodów i kabli itd.

Oddzielną technikę pracy stanowi używanie t.zw. past, tj. dyspersji sproszkowanych polimerizatów w zmiękczacach bez dodatku rozpuszczalników. Po wlaniu do odpowiednich form i ogrzaniu do temperatury około 160°C następuje żelatynowanie masy; w ten sposób powstają różne przedmioty użytkowe.

Ponadto przez rozpuszczenie omawianych polimeryzatów w odpowiednich rozpuszczalnikach, z ewentualnym dodatkiem zmiękczaczy otrzymuje się lakiery o wybitnej odporności na chemikalia.

VI. Etery poliwinylowe.

Etery winylowe polimeryzują naogół trudniej niż odnośne estry winylowe. Polimeryzacja zachodzi pod wpływem światła ultrafioletowego lub termicznie przy użyciu katalizatorów, jak SnCl_2 , AlCl_3 , SbCl_5 . Również jod katalizuje polimeryzację w przeciwieństwie do chlorku winylu, styrenu, metakrylatów. Stosowana jest również polimeryzacja w temperaturach niskich -10° do -80° przy użyciu BF_3 , dając masy o charakterze kauczuku.

Etery poliwinylowe o stopniu polimeryzacji 18 — 170, a więc niskim, są to przejrzyste, zwykle bezbarwne lub słabo zabarwione kleiste masy, zależnie od stopnia polimeryzacji o konsystencji gęstych olejów lub wosku. Odznaczają się bardzo dużą rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych. Z innymi żywicami polimeryzacyjnymi nie mieszają się, mieszają się natomiast z nitrocelulozą i żywicami dla lakierów. Znaczenie techniczne mają przede wszystkim etery metylowy, etylowy i izobutyłowy.

Etery te produkowane były przede wszystkim w Niemczech i wypuszczane przez I.G. pod markami: „Igevin” różnych typów (M, A, I, dalej twarde D i DI) oraz „Lufonal” i P.V.

Zastosowanie mają następujące:

Jako surowce do sporządzania klejów, kitów i mas klejących.

Jako środki apreturowe i zagęszczacze dla wodnych roztworów. W tym celu stosowane są często mieszaniny rozpuszczalnego w wodzie „Igevin M” (metylowy) z dekstryną, gumą arabską itp. koloidami.

Jako nietłne zmiękczacze i składniki lakierów dodawane do nitrocelulozy i naturalnych żywic.

Wreszcie jako składniki polimeryzatów mieszanych z innymi monomerami.

VII. Tworzywa poliwinylowe przetworzone.

Związki wielocząsteczkowe, otrzymane przez polimeryzację, odznaczają się wysoką odpornością chemiczną i z trudnością tylko wchodzą w reakcje chemiczne. Przez chemiczną obróbkę tych polimerów otrzymuje się niektóre bardzo cenne produkty, przede wszystkim sam alkohol poliwinylowy i jego pochodne.

Chlorowany chlorek poliwinylowy.

Przez chlorowanie chlorku poliwinylu suchym chlorem w temperaturze 60° — 70° w środowisku — zawiesinie — obojętnego rozpuszczalnika, np. czterochloroetanu i następane odsączenie w niskiej temperaturze, otrzymuje się produkt, którego zawartość chloru wzrasta z ok. 55% do 64 — 66%. Otrzymany w postaci białego proszku produkt odznacza się zwiększoną rozpuszczalnością; jest znany w Niemczech pod nazwą Ige-lit P.C.

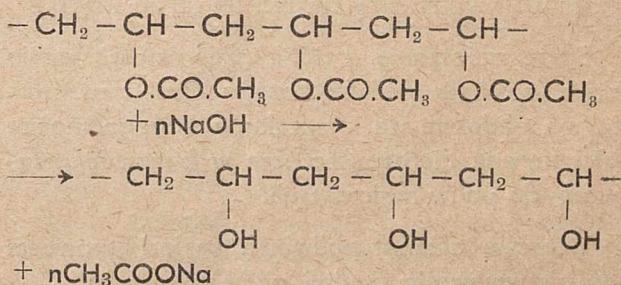
Zastosowania chlorowanego chlorku poliwinylu są następujące:

- 1) w roztworze jako klej, spoiwo do łączenia wyrobów chlorku poliwinylu;
- 2) jako lakier o dużej wytrzymałości mechanicznej filmu oraz do powlekania zbiorników i aparatury chemicznej jako nadzwyczaj odporny chemicznie materiał.
- 3) do otrzymywania syntetycznego włókna t.zw. włókna P.C. przez rozpuszczanie w odpowiednich rozpuszczalnikach i następne przędzenie przez wyparowanie tegoż. Włókno P.C. odznacza się bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną, przewyższającą znacznie włókna naturalne oraz odpornością chemiczną i nienasiąkliwością a używane jest do wyrobu sieci rybackich, odzieży ochronnej, sznurów itd. Wadą jego jest — jak wogóle u tworzyw winylowych — niska odporność na temperaturę (tylko do ok. 60°).

Alkohol poliwinylowy.

Otrzymywanie i własności

Alkohol poliwinylowy nie może być otrzymywany przez polimeryzację alkoholu winylowego ze względu na nietrwałość i niedostępność monomeru. Otrzymuje się przez hydrolizę octanu poliwinylu w roztworze alkoholowym przy pomocy alkaliów lub kwasów.



Otrzymane z octanów poliwinylowych o wyższych cząsteczkach używane są jako termoplasty do wyrobów prasowanych i wyciskanych. Ze względu na różnorodność produktów stosuje się tu nomenklaturę składającą się z dwu cyfr, z których pierwsza oznacza lepkość wyjściowego octanu winylowego (w c p s. dla normalnego roztworu w benzolu) a druga stopień acetalizacji (w %) np. „Alvar 10 — 70”.

Acetal formaldehydowy jest używany we wzrastających ilościach do izolacji drutów elektrotechnicznych, nawijanych jako materiał przewyższający pod względem sprężystości (nawijanie na szpulę) giętkości, a także odporności wielu używanych dotychczas izolatorów. Nakładanie izolacji odbywa się przez zanurzanie.

VIII. Chlorek poliwinylidenu.

Zastosowanie techniczne chlorku poliwinylidenu w postaci jego copolimerów jest wynikiem prac ostatnich kilku lat. Jak już wspomniano, sam monomer polimeryzuje nadzwyczaj łatwo, przy czym techniczne metody polimeryzacji podobne są do uprzednio opisanych przy użyciu aktywatorów przede wszystkim typu nadtlenków. Chlorek poliwinylidenu odznacza się wysoką słuszkowo temperaturą mięknienia: 180 — 200°, bardzo wysoką odpornością na wpływ chemikaliów i większości rozpuszczalników, trudno plastyfikuje się, przy ogrzewaniu do temperatury obróbki częściowo się rozkłada z wydzielaniem chlorowodoru, co powoduje niszczenie aparatów. Wskutek powyższych trudności przy przeróbce, nie stosuje się go do wyrobów w postaci czystego polimeru, lecz jako polimery mieszane, przede wszystkim z chlorkiem winylu, potem z octanem winylu, pochodnymi akrylowymi, allylowymi i innymi, posiadającymi cenne zalety odporności mechanicznej i chemicznej, oraz dające się łatwiej przerabiać. Bardzo ważną własnością chlorku poliwinylidenu, udzielającą się również jego copolimerom, jest zdolność do przechodzenia w formę o strukturze krystalicznej, co potwierdziły liczne badania rentgenograficzne. Strukturę tę nadaje się polimerom przez obciążenie i wyciąganie w temperaturach bliskich punktu mięknienia. Dzięki takiemu postępowaniu wytrzymałość na zerwanie wzrasta kilkakrotnie i przekracza 4.000 kg/cm².

Co się tyczy zastosowania chlorku poliwinylidenu, to najważniejsze jest jego użycie w ilości 85% jako copolimeru z chlorkiem winylu pod

nazwą handlową „Saran” do wyrobu syntetycznego włókna, odznaczającego się nadzwyczajną wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną na działanie chemikaliów i ogromnej większości rozpuszczalników. Włókno „Saran” wyrabiane jest w Ameryce i stosowane do wyrobu odpornych chemicznie tkanin, na odzież ochronną, materiały filtrujące itd.

Oprócz tego używane są polimery mieszane do przeróbki termicznej na wyroby prasowane i odlewane; są one stosowane tam, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość i odporność chemiczna.

IX. Ogólne wnioski.

Z dokonanego przeglądu tworzyw poliwinylowych widać, że posiadają one ogromnie szeroką skalę własności i zastosowań. Rozwój ich przypada na ostatnie lata, przy czym stoją przed nimi nieobliczalne perspektywy. Godnym jest uwagi, że wskaźnik produkcji tworzyw poliwinylowych w Stanach Zjednoczonych za ostatnie lata przewyższa blisko w dwójnasób wzrost produkcji innych tworzyw. Ze względów surowcowych posiadamy wszelkie dane co do ich produkcji, która ma być skoncentrowana około podstawowego surowca tj. acetyleny, w Zakładach Syntezy Chemicznej w Dworach, gdzie montuje się i ma być w br. uruchomiona na podstawie przeprowadzonych własnych prób laboratoryjnych periodyczna instalacja półtechniczna do produkcji polichlorku winylu w ilości ok. 200 kg na dobę. Plan sześciolletni przewiduje podniesienie sukcesywne produkcji od 1000 do 3000 ton w r. 1955. Nieco później uruchomiona zostanie produkcja octanu i polimerów mieszanych a w r. 1955 żywic akrylowych.

Summary:

Properties and methods of obtaining thermo-plastic polymer of ethylene and mono-vinyls have been described.

Literatura

1. R. Houwink „Chemie u. Technologie der Kunststoffe” Lipsk 1942.
2. R. Wakeman „The Chemistry of Commercial Plastics” N. Jork 1947.
3. P. Powers „Synthetic Resins and Rubber” N. Jork 1943.
4. H. Simonds C. Ellis: „Handbook of Plastics” N. Jork 1943
5. Pietrow, Rutowski i Łosiew „Technologia Sintetycznych Smół i Plasticznych Mass” Moskwa 1946.
6. Raporty alianckie B. I. O. S. i C. I. O. S.

Policzterofluoroetylen

Inż. Janina Żurakowska

Najdawniejsze prace nad otrzymywaniem pochodnych fluorowych etylenu rozpoczęto już około 1890 r. W tym właśnie czasie ukazują się publikacje, opisujące próby wytwarzania czterofluoroetyleny przez reakcję fluoru z węglem, fluoru z pochodnymi chlorowymi metanu, lub fluoru srebra z czterochloroetylenem.

Prace te, jednak, nie dały pozytywnych wyników, tak że zostały na czas dłuższy zarzucone.

Dopiero w roku 1933 Ruff i Bretschneider opracowali reakcję wytwarzania tego związku przez rozkład czterofluorometanu w łuku elektrycznym, po którym następowało bromowanie, a potem działanie cynkiem w celu oddzielenia czystego czterofluoroetyleny od produktów pirolizy. W rok później Locke, Brode i Henne otrzymali ten produkt przez działanie cynku na czterofluorodwuchloroetan.

W okresie wojennym Ruff i Willenberg opracowali metodę, polegającą na wytwarzaniu sześciofluorometanu przez reakcję fluoru z ciankiem srebra, który następnie rozkładali w łuku elektrycznym, otrzymując pośród innych produktów pirolizy czterofluoroetylen. Inna znowu metoda, chroniona patentami amerykańskimi Nr 2.384.821 (1945 r.) oraz Nr 2.387.247 (1945 r.), polega na pirolitycznym rozkładzie chlorodwuchlorometanu oraz bromodwuchlorometanu.

Ponieważ metoda ta daje wyniki lepsze od wspomnianych poprzednio, opiszemy ją dokładniej. — Teoretycznie reakcja przebiega według następującego równania:



przy czym przy optymalnych warunkach wydajność czterofluoroetyleny może wynosić 90—95%. W produktach ubocznych powstaje cały szereg związków łańcuchowych chlorofluorowodorowych typu od $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{Cl}$ do $\text{H}(\text{CF}_2)_{14}\text{Cl}$ o temperaturach wrzenia, wahających się w granicach od -10°C do $+228^\circ\text{C}$, dalej pewna ilość cyklicznych związków o wzorach: C_3F_6 , C_4F_6 , C_4F_8 , C_5F_{10} , których temperatury wrzenia wynoszą od -29 do $+34^\circ\text{C}$ oraz nieznaczna ilość, około 0,2% bardzo trujących substancji, zidentyfikowanych jako chlorofluorometylocyklopropany.

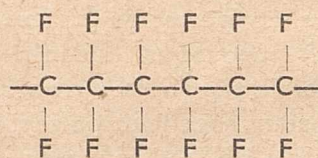
Proces przeprowadza się w temperaturze powyżej 650°C w specjalnym piecu o kształcie rury,

wykonanym z węgla, srebra, lub platyny, ogrzewanym najlepiej elektrycznie. Zakres optymalnych temperatur reakcji, określonych w patencie Nr 2.387.247 na 650° do 800°C , został następnie rozszerzony w patencie Nr 2.384.821 do granic 600 — 1000°C .

Jednochlorodwuchlorometan doprowadza się porcjami do komory reakcyjnej, w której powinien pozostawać określona ilość czasu, potrzebną do rozkładu, zależną od temperatury, ciśnienia, ilości zanieczyszczeń itp.

Otrzymane produkty rozkładu przeprowadza się przez płuczki z wodą dla usunięcia HCl , suszy nad bezwodnym siarczanem wapnia, skrapla w zbiorniku, ochładzanym mieszaniną CO_2 z acetonem, a ostatecznie w odbieralniku, chłodzonym ciekłym azotem, poczem następuje proces oczyszczania C_2F_4 od produktów ubocznych.

Według danych z laboratorium Dupont de Nemours, otrzymany czterofluoroetylen jest to gaz bezbarwny, bezwonny o temperaturze wrzenia -76° , temperaturze krzepnięcia -142° , reagujący energicznie z bromem i chlorem, łatwopalny w powietrzu. Przez zastosowanie zwiększonego ciśnienia, nawet w temp. pokojowej, można go zamienić w stały polimer, posiadający budowę łańcuchową następującego typu:



Polimer ten został otrzymany po raz pierwszy przez Plunkett'a w laboratoriach Kinetic Chemicals Inc., w czasie prac nad refrygatorami. Plunkett zwrócił uwagę na niezwykle właściwości otrzymanego tworzywa oraz ewentualne duże możliwości jego technicznego zastosowania, wobec czego zastrzegł metodę polimeryzacji w patencie amerykańskim Nr 2.230.654 z r. 1941.

Nie ograniczając zakresu ochrony patentowej, autor podaje cały szereg przykładów, ujawniających wpływ katalizatorów, rozpuszczalników, temperatury oraz czasu trwania procesu na jego ostateczną wydajność. Zestawienie wyników tych doświadczeń podajemy zgodnie z oryginalną tabelą:

Przykład	Części C_2F_4	Czas	Tempe- ratura	Katalizator i rozpuszczalnik dla monomeru	Wydajność w częściach	w %
I	8,5	10	25	brak	0,6	7,1
II	7,8	21	20	„	0,05	0,64
III	7,3	21	20	0,1 części $Zn\ Cl_2$	1,1	1,37
IV	5,4	3	25	0,1 „ $Ag\ NO_3$	0,05	0,97
V	6,8	10	25	0,1 „ $Ag\ NC_3$	0,3	4,4
VI	7	21	25	0,1 „ $Ag\ NO_3$	2,3	33
VII	4	—	25	$Ag\ NO_3 + 2,5$ alkoholu metyl.		
VIII	4,5	3	25	$Ag\ NO_3 + 2,2$ alkoholu metyl.	1,3	29
IX	7,4	—	25	$Ag\ NO_3 + 3,3$ alkoholu metyl.	2	27
X	8,8	21	25	nadtlenku benzoylu	0,05	0,57
XI	3,5	—	50	brak		

Jak widzimy z powyższego, chlorek cynku, a jeszcze bardziej azotan srebra, przyspieszają przebieg tej reakcji, zwłaszcza w obecności alkoholu metylowego, działającego jako rozpuszczalnik monomeru.

Dalsze materiały, dotyczące rozwoju tego procesu znajdujemy w patencie Brubackera Nr 2.393.967 z roku 1946, w którym autor zaleca sposób polimeryzacji, w granicach temperatur od 0 do 20°C, pod ciśnieniem powyżej jednej atmosfery, w obecności wody o zmiennym stosunku do czterofluoroetyleny od 20 : 1 do 1 : 20.

Przeprowadzenie polimeryzacji czterofluoroetyleny jest bardzo ciekawe z punktu widzenia teoretycznego, gdyż obala istniejącą dotychczas teorię, według której połączenia węgla z węglem, mające wszystkie wodory podstawione, nie są zdolne do polimeryzacji addycyjnej.

Praktyczne wykonanie tego procesu wymaga jednak dużej precyzji i uwagi, gdyż zachodzi on gwałtownie z wydzieleniem dużej ilości ciepła, rzędu 20.000 do 25.000 kalorii na mol, co łatwo może spowodować rozkład na węgiel i czterofluorek węgla.

Policzterofluoroetylen odznacza się bardzo korzystnymi własnościami, czemu należy zawdzięczać szybki rozwój jego produkcji w stosunkowo krótkim czasie. Własności te ujęto w podanej niżej tabeli:

ciężar właściwy 2,1 do 2,3 g/cm³
objętość właściwa 0,47 — 0,43 cm³/g
współczynnik załamania 1,35 do 1,30
wytrzymałość na rozerwanie 140 — 315 kg/cm²
wydłużenie 300 do 400 %
wytrzymałość na ściskanie 120 kg/cm²
wytrzymałość na zginanie 140 kg/cm²
udarność w/g Izoda 4.

twardość w/g Rockwella R 35

przewodnictwo cieplne $6 \cdot 10^{-4}$ kal/sek·cm²·°C·cm

Ciepło właściwe 0,25 kal/g·°C

Wytrzymałość dielektryczna przy krótkim oddziaływaniu 20.000 volt/mm

Opór objętościowy 10^{-16} ohm/cm

Stała dielektryczna przy $60 \cdot 10^3$ 10^6 10^8 cykli: 2

Współczynnik stratności dielektrycznej przy $60 \cdot 10^3$ 10^6 10^8 cykli: 0,0002

Absorbowanie wody — żadne.

Działanie słońca — nie działa.

Działanie słabych kwasów — nie działają.

„ mocnych kwasów — nie działają.

„ słabych zasad — nie działają.

„ mocnych zasad — nie działają.

Działanie rozpuszczalników organicznych — nie działają.

Przepuszczalność dla promieni ultrafioletowych — dobra w granicach 2000 — 4000 Å.

Jak widzimy, jedną z jego znamiennych cech jest ogromna odporność chemiczna i to zarówno na działanie rozpuszczalników organicznych, które nawet nie powodują pęcznienia jak i najbardziej aktywnych związków nieorganicznych.

Już Plunkett w swoim patencie zaznaczył, że jest on odporny na „wodę zimną i gorącą, aceton, eter, eter naftowy, alkohol etylowy, alkohol izoamylowy, czterochlorek węgla, trójfluorotrójchloroetan, dwuchlorobenzen, octan etylu, pirydynę, nitrobenzen, 30 % NaOH, ropę naftową, kwas octowy lodowaty, stężony kwas siarkowy i azotowy”, do której to listy możemy dorzucić jeszcze wodę królewską, kwas chlorosulfonowy, chlorek acetylu, trójfluorek boru i to w granicach temperatur do 300°C. Jedynie stopione metale alkaliczne atakują policzterofluoroetylen, oczy-

wiecie wskutek usuwania atomów fluoru z łańcucha polimeru. Nie zauważono jednak normalnej reakcji polimeru z chlorem, bromem lub jodem, chociaż substancje te są częściowo jakby absorbowane.

Natomiast przy działaniu fluoru pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej przebiega egzotermiczna reakcja, której wynikiem jest czterofluorek węgla, wydzielający się w postaci gazu i ewentualnie pozostałość w postaci zwęglonych części.

Policzterofluoroetylen jest odporny na działanie wilgoci, a ślady wchłoniętej wody tłumaczy się pozostałościami fluorowodoru w polimerze.

Drugą ważną cechą policzterofluoroetyleny są jego korzystne własności termiczne. Wprawdzie polimer ma gorsze własności mechaniczne w temperaturze 300°, aniżeli w pokojowej, ale może przebywać przez dłuższy czas w podwyższonej temperaturze, przy czym spadek wytrzymałości będzie wynosił tylko 10 — 20%. Dopiero powyżej 320° obserwuje się gwałtowne pogorszenie własności mechanicznych, co tłumaczy się tym, że polimer traci budowę mikrokryształiczną i przechodzi w stan bezpostaciowy, a w temperaturze 400° następuje jego rozkład. Materiał zachowuje również cenne własności w niskich temperaturach w granicach do — 100°C.

Powody tej dużej odporności chemicznej jak i termicznej są zrozumiałe, jeżeli przyjrzymy się bliżej budowie cząsteczkowej policzterofluoroetyleny. Prostota tej cząsteczki — $\text{CF}_2 - \text{CF}_2$ — doprowadza łatwo do budowy kryształicznej, pomimo małych stosunkowo sił, występujących pomiędzy łańcuchami, przy czym jak wykazały prace doświadczalne, zgodne z rozważaniami teoretycznymi, otrzymuje się łańcuchy proste bez odgałęzień, co powoduje dużą ścisłość i zwartość budowy.

Wielka energia wiązań, pomiędzy węglem i fluorem, wynosząca w monomerze 105 do 110×10^3 kalorii na mol, przy odległości atomów 1,42 Å zwiększa się o dalsze 8 — 10×10^3 kalorii na mol wskutek zmniejszenia tej odległości w polimerze do 1,35 Å. Potrzebne są więc duże siły, aby zerwać te wiązania. Z drugiej strony za najbardziej aktywny czynnik chemiczny uważamy związki mocno utleniające, a znowu fluor, jako najbardziej elektroujemny element daje najwyższy stopień utlenienia, a więc największą stałość chemiczną. W celu utlenienia policzterofluoroetyleny trzeba zerwać wiązania

C — C, co pociąga całkowite zniszczenie cząsteczki. Z drugiej strony, jak wykazały przeprowadzone badania, ciepło topnienia i krystalizacji policzterofluoroetyleny rośnie w miarę wzrostu ciężaru molowego, natomiast entropia przy rozpuszczaniu wykazuje tylko niewielki przyrost. Wynika stąd, że pole rozpuszczalnika jest zbyt słabe, aby rozruszyć budowę częściowo uporządkowanego polimeru. Dopiero w wyższych temperaturach, kiedy polimer przejdzie już w stan bezkształtny, możliwe jest wprowadzenie zmiekczaczy.

Jeżeli chodzi o własności elektryczne, policzterofluoroetylen łączy w sobie dwie bardzo cenne cechy: niską stałą dielektryczną i mały współczynnik stratności dielektrycznej, przy czym wartości te pozostają stałe w szerokim zakresie zmian częstotliwości, która może wahać się w granicach 60 — 3000 megacykli.

Zjawisko to jest zrozumiałe, gdyż jak wiemy, wartości te związane są z symetryczną budową cząsteczki. Jeżeli cząsteczkę, zawierającą duże ilości dipoli, poddaje się działaniu zmiennego pola elektrycznego, to one starają się każdorazowo ustawić równolegle do kierunku linii sił pola co jest związane z pochłanianiem dużej ilości energii. Przy cząsteczce jednak symetrycznej, mającej jak w wypadku policzterofluoroetyleny, dipole jedynie w grupach końcowych łańcucha, straty dielektryczne, powinny być minimalne, co też odpowiada wynikom doświadczalnym.

Jeżeli chodzi o własności mechaniczne policzterofluoroetyleny, to jak widzimy z tabeli są one dobre i tworzywo to ma wszelkie szanse jaknajszerszego zastosowania. Przeszkodą do masowego wytwarzania wszelkiego rodzaju artykułów z policzterofluoroetyleny stanowi tutaj niezwykle duża lepkość tego produktu w temperaturze zmiekczenia, które utrudnia jego dalsze przerabianie i wymaga opracowania specjalnej techniki. Pomimo stosowania dość wysokich temperatur od 320 do 340°, a więc powyżej punktu przejścia stanu kryształicznego w bezkształtny, lepkość ta jest tak duża, że przy użyciu odpowiedniego ciśnienia dla wtlaczania materiału do formy, występuje wyraźne zorientowanie łańcucha w kierunku ruchu, co oczywiście jest szkodliwe w gotowym wyrobie.

Niektóre artykuły o mało skomplikowanych kształtach próbowano wytwarzać przez wtlaczanie na zimno drobnych granulek tego materiału, co dawało dobre wyniki.

Chociaż czysty policzterofluoroetylen jest kolorem białego, w artykułach przemysłowych posiada on często zabarwienie szare, jako wynik śladów zanieczyszczeń.

Pigmenty i wypełniacze są względnie rzadko stosowane.

Znaczny spadek wytrzymałości spowodowany dodatkiem np. 30 do 40% drobno sproszkowanej krzemionki, zachodzi prawdopodobnie częściowo wskutek różnicy rozszerzalności cieplnej tych materiałów w czasie ich stygnięcia. Grafit dodaje się czasami dla zmiękczenia tworzywa, co jest pożądane przy wyrobie uszczelek, odwrotnie mika podnosi sztywność formowych artykułów. Wypełniacze te powodują wyraźne zwiększenie strątności dielektrycznej tworzywa.

İnną trudnością w technicznym stosowaniu policzterofluoroetylenu jest niemożność rozpuszczania go, dzięki czemu nie nadaje się on do polewania. Starano się temu zapobiec przez wytrącanie cienkich warstw z odpowiednich wodnych zawiesin, ale metoda ta nie jest jeszcze technicznie opracowana.

Jednak pomimo wszystkich tych trudności zastosowanie policzterofluoroetylenu wzrasta, okazał się on, bowiem, niezastąpionym wprost tworzywem do wszelkiej aparatury chemicznej, a głównie uszczelek przy pokrywach, kołnierzach, pompach, do wyrobu rur, mieszadeł oraz wszelkich innych części stykających się bezpośrednio z najbardziej aktywnymi związkami chemicznymi.

Wielką zaletą jest tutaj również jego stałość termiczna w wymienionej poprzednio granicy temperatur.

Tworzywo to znalazło również szerokie zastosowanie, jako materiał izolacyjny przy prądach o dużej częstotliwości, gdzie specjalnie korzystna jest jego niska stała dielektryczna oraz mała strątność dielektryczna.

Jest on, zwłaszcza, nie zastąpiony jako materiał izolacyjny w fabrykach chemicznych, gdzie stawiane są specjalnie surowe wymagania.

Summary:

Methods of obtaining poly-tetra-fluoro-ethylene, its properties and uses are given.

Literatura

Ellis — „Chemistry of Synthetic Resins“ tom II, rok 1935
R. Wakeman — „The Chemistry of Commercial plastics“ 1947.

Modern Plastic Encyclopedia 1947.

Ind. Eng. Chem. Lipiec 1940, czerwiec 1940, październik 1946, marzec 1947.

Modern Plastics, czerwiec rok 1946.

Literatura patentowa głównie amerykańska.

US Pat 2230654 (1941)

US Pat 2384821 (1945)

US Pat 2387247 (1945)

US Pat 2392388 (1946)

US Pat 2393967 (1946)

US Pat 2396629 (1946)

US Pat 2400094 (1946)

Fenol — surowiec dla mas plastycznych

Dr inż. Andrzej Jarzyński

Jakkolwiek szybki i niezwykle bogaty rozwój chemii oraz przemysłu mas plastycznych dostarczył szereg nowych materiałów, o nieznanych dotąd właściwościach, jednak wielka grupa, która jako pierwsza, rozwinęła się na skalę przemysłową, nie straciła dotąd swego znaczenia. Są to masy plastyczne fenolowe z grupy mas termicznie utwardzających się (thermosetting), odkryte przez Dra Backelanda w r. 1908. Szybki rozwój tej gałęzi przemysłu, jak również wielostronne zastosowanie mas fenolowych, zapewniają im nadal ważną pozycję w przemyśle. Dalszy rozwój tego przemysłu jest hamowany przez brak podstawowego surowca, fenolu. Na skutek braku fenolu zaczęto stosować fenole wyższe, jak krezole i ksylenole. Jednakże aż do roku 1937 w U.S.A. 66% żywic fenolowych produkowano z fenolu.

Oprócz mas plastycznych fenolowych, otrzymywanych przez kondensację z aldehydami, produkuje się z fenolu trójkrezylofosforan, plastyfikator dla celulozoidu, celofanu, mas poliwinylowych i in. Trójkrezylofosforan służy także jako środek do ekstrakcji fenoli z wody pogazowej. Zastosowanie fenolu do innych gałęzi produkcji chemicznej jest nieznaczne, w porównaniu z zapotrzebowaniem na masy plastyczne. Do roku 1937 w Stanach Zjednoczonych tylko 5% całego zużycia fenolu było przeznaczone na barwniki i półprodukty farmaceutyczne.

Początkowo jedynym źródłem fenoli była smoła węglowa, a następnie woda pogazowa. Do czasu powstania przemysłu mas plastycznych fenol i wyższe fenole nie miały większego zastosowania; używano je do celów dezynfekcyjnych

i produkcji środków farmaceutycznych. Dopiero zwiększone zapotrzebowanie na fenol zmusiło do szukania sposobu całkowitego wyzyskania fenoli, jakich dostarcza sucha destylacja węgla kamiennego, a następnie do podjęcia produkcji fenolu na drodze syntezy. Ciekawe światło na zagadnienie fenoli w Niemczech rzucają pewne cyfry, znalezione w planach I. G. — Farbenindustrie z dnia 15.8.1941 r. Według tego planu produkcja i przeznaczenie fenoli w Niemczech były następujące:

45.000 — 50.000	ton rocznie na masy plastyczne;
15.000	ton rocznie ksilenoli i pyrokatechiny do lakierów;
12.000	ton rocznie do produkcji środków zmiękczających;
17.000	ton rocznie na kwas adypinowy i pochodne;
12.000	ton rocznie do produkcji garbników;
12.000 — 15.000	ton rocznie na inne cele;
113.000 — 121.000	ton rocznie.

Wydobycie fenoli ze smoły węglowej straciło dziś na znaczeniu, gdyż większą część fenolu prostego otrzymuje się syntetycznie, jednakże wyższe fenole: krezole i ksilenole otrzymuje się nadal, niemal wyłącznie, ze smoły. W smole koksowniczej znajduje się około 0,7% fenolu i około 1,5% wyższych fenoli (licząc na sucho smołę). Smoła nisko-temperaturowa, otrzymana przy półkoksowaniu węgla kamiennego, zawiera dużo więcej fenoli.

Według Sinnatta⁽¹³⁾ zawartość wszystkich fenoli w smole nisko-temperaturowej (otrzymanej w 600°) wynosi 32,9%. W porównaniu z zawartością fenoli w smole koksowniczej (około 2,2%) różnica jest wielka. Niestety, przemysłowe wykorzystanie tych fenoli ze smoły koksowniczej, a jeszcze bardziej ze smoły nisko-temperaturowej jest utrudnione. Stosowana na dużą skalę dotychczasowa metodyka pracy jest następująca. Smołę rozdestylowuje się i z odpowiednich frakcji, ekstrahuje się fenole za pomocą roztworu wodnego NaOH. Potem ekstrakt oczyszcza się i otrzymane w ten sposób fenolany sodowe rozkłada się za pomocą CO₂, fenole odwadnia się i destyluje. Jest to metoda kosztowna w odniesieniu do frakcji smoły koksowniczej; do smoły nisko-temperaturowej nadaje się mniej, a to ze

względem trudności oddzielenia emulsji. W Niemczech próbowano wydobywania fenoli ze smoły nisko-temperaturowej na drodze ekstrakcji. Opracowano metodę „Metasolvan”, która polega na ekstrakcji za pomocą metanolu o odpowiednim stężeniu. W instalacji półtechnicznej w Wyrach uzyskano w ten sposób ze smoły, otrzymanej przy półkoksowaniu węgla, 8% fenoli.

Wykorzystanie wody pogazowej, jako źródła fenoli, było daleko większe. Zależnie od stosowanego czynnika, rozróżnia się 3 metody ekstrakcji fenoli z wody: za pomocą czynnika 1) stałego, 2) płynnego lub 3) gazowego.

Stałym czynnikiem może być węgiel aktywny (metoda Carbo-Norit-Union), lub węgiel kostny. Ekstrakcja za pomocą czynnika płynnego rozwinięta się najbardziej. Z pośród wielu rozpuszczalników, stosowanych do tego procesu, należy przede wszystkim wymienić benzol, lekki olej ze smoły, trójkrezylofosforan, estry kwasów organicznych, oraz trójchloroetylen. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika zależy od wielu warunków. W Stanach Zjednoczonych najczęściej stosowany jest benzol, często z pewnymi dodatkami, zwiększającymi rozpuszczalność, jak anilina, chinolina i inne składniki zasadowe. W Niemczech, natomiast, częściej stosowano trójkrezylofosforan. Robione były także próby zastąpienia tego rozpuszczalnika przez trójtrotylofosforan. Zastosowanie obu tych rozpuszczalników fenolu nie przeszkadza całkowitemu odfenolowaniu wód na drodze biologicznej.

Na szczególną uwagę zasługuje proces ekstrakcji fenoli z wody za pomocą estrów alifatycznych, a głównie octanu butylu. Proces ten, pod nazwą „Phenosolvan”, został opracowany przez I. G. Farbenindustrie razem z firmą Lurgi. W czasie wojny zostały w Niemczech wybudowane 3 duże instalacje na skalę przemysłową. Jedna z nich była w Dworach, (niezupełnie skończona). Główną zaletą tej metody jest to, że fenole z rozpuszczalnika uzyskuje się na drodze destylacji, bez użycia NaOH. Ponadto rozpuszczalnik ma temperaturę wrzenia niższą od ekstrahowanych fenolów, daje się również łatwo odzyskać z cieczy ekstrahowanych. Dalsze badania wykazały, że zamiast octanu butylu można stosować z dobrym skutkiem: keton metylo-butyłowy i metylo-izobutyłowy, eter dwu-butyłowy, eter dwu-izopropylowy i octan amylu⁽¹⁸⁾.

Ostatnią, wreszcie, metodą ekstrakcji fenoli z wody pogazowej jest ekstrakcja za pomocą czynnika gazowego. Najbardziej rozpowszech-

nioną jest metoda Koppersa, z zastosowaniem pary wodnej.

Proces polega na ciągłej cyrkulacji strumienia pary wodnej przez gorącą wodę, zawierającą fenole, a następnie roztwór ługu sodowego. Otrzymuje się czysty fenol, ponieważ dochodzi on do ługu w stanie pary. Pewną odmianą procesu Koppersa jest metoda Heffner-Tiddy oraz metoda I. G. Farben. (słusująca gorące gazy).

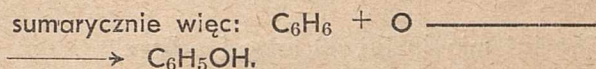
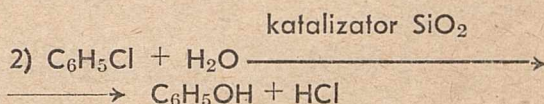
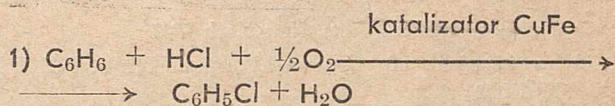
Produkcja fenoli ze smoly i wody pogazowej jest bardzo ograniczona rozmiarami przemysłu kokso-chemicznego. Fenole stanowią bardzo drobny ułamek procentu przerabianego węgla, dlatego też wydajne zwiększenie ilości fenoli, jakie można uzyskać ze smoly i wody, połączone jest z kolosalnym zwiększeniem przerobu węgla w koksowniach. Ze względu na to, że ilości benzolu, otrzymanego na tej drodze, są dużo większe niż ilości fenoli, rozwinął się znacznie przemysł produkujący fenol na drodze syntezy z benzolu. Nie jest to zupełnie racjonalne. Na podstawie cyfr porównawczych zawartości fenoli w smole, w zależności od temperatury, można sądzić, że powyżej 800°C sucha destylacja węgla powoduje rozkład fenoli na benzol i związki alifatyczne. Ponowne otrzymanie fenoli z benzolu jest połączone z dużym nakładem kosztów. Może kiedyś, gdy z metalurgii żelaza zniknie wielki piec, a żelazo będzie otrzymywane w bardziej racjonalny sposób, koksownictwo zaniecha produkcji koksu metalurgicznego, a przez to i stosowania wysokich temperatur do suchej destylacji węgla i w łagodniejszych warunkach przerobu węgla dostarczy obok innych cennych związków także więcej fenolu.

Wszystkie, stosowane obecnie metody syntezy fenolu, opierają się na benzolu, jako na zasadniczym surowcu. Najdawniejsza metoda polega na tym, że benzol sulfonuje się kwasem siarkowym i otrzymany produkt stapia się z wodorotlenkiem sodowym. Otrzymany fenolan sodowy rozkłada się kwasem, a fenol destyluje się. Proces ten jest dość kosztowny, w praktyce uciążliwy i narażający na duże straty surowca i produktu, jest bowiem prowadzony okresowo i wymaga dobrej organizacji pracy i czujnej kontroli chemicznej.

Druga metoda Dow Chemical Co, polega na tym, że najpierw benzol chloruje się, a otrzymany chlorobenzol poddaje się hydrolizie za pomocą ługu sodowego. W tym celu chlorobenzol emulguje się z 15% roztworem wodnym NaOH i pod ciśnieniem 250 atm. ogrzewa się do 400°C.

Powstaje fenolan i chlorek sodowy. Fenolan wyekstrahowuje się eterem propylowym i rozkłada się na fenol za pomocą kwasu solnego, względnie siarkowego lub węglowego. Jeżeli do rozkładu fenolanu używa się kwasu solnego, otrzymuje się NaCl, który w połączeniu z chlorkiem, tworzącym się w reakcji z chlorobenzolem, może wrócić do elektrolizy. Z elektrolizy otrzymuje się chlor do chlorowania benzolu i NaOH do rozkładu chlorobenzolu na fenol. Przy chlorowaniu benzolu otrzymuje się chlorowodór, potrzebny dla rozkładu fenolanu sodowego. W ten sposób proces produkcyjny zachodzi w obiegu, który wymaga doprowadzenia tylko świeżych ilości surowca i energii oraz nieznacznego uzupełnienia strat chlorku sodowego. Dużą trudnością była korozja reaktora. W dalszym rozwoju, jednak, zastosowanie stali poniklowanej usuwa tę trudność, czyni ten aparat dostatecznie odpornym na korozję. Drugą trudność stanowi oczyszczenie solanki przed elektrolizą. Zaletą procesu jest brak produktów ubocznych i odpadków oraz łatwość prowadzenia ruchu.

Najnowsza metoda, nazywana metodą regeneracyjną Raschiga, polega na połączeniu dwóch procesów: 1) otrzymania chlorobenzolu z benzolu, chlorowodoru i powietrza, 2) hydrolizy chlorobenzolu za pomocą pary wodnej. Oba procesy wymagają katalizatora. Schemat reakcji jest następujący:



Stosując do adsorpcji HCl w reakcji (2) ograniczoną ilość wody tak, aby otrzymać kwas 17%, można ten kwas solny zastosować do reakcji (1). Teoretycznie więc zużywa się tylko benzol i tlen z powietrza. Ze względu na silną korozję aparatury przez kwas solny, metoda ta nie jest jeszcze opłacalna, pomimo że wydajność procesu wynosi 90% wydajności teoretycznej. Jedyna w Niemczech fabryka fenolu, oparta na tej metodzie, wybudowana została w Ludwigshafen i w r. 1944 została zbombardowana.

W U.S.A (North Tonowanda, Na) jest fabryka, produkująca według tej metody ok. 3.000 ton fenolu rocznie, lecz bliższych danych technicznych o niej brak. Inne metody produkcji fenolu z benzolu stanowią tylko modyfikację tych trzech zasadniczych metod.

W warunkach, w jakich znajduje się Polska, mogą znaleźć zastosowanie różne metody produkcji fenoli. W zakresie wykorzystania fenoli ze smoły węglowej i wody pogazowej zrobiono u nas dotąd jeszcze mało. Powstaje obecnie przemysł półkoksowania węgla kamiennego; przewiduje się w związku z tym tylko ekstrakcję z wody pogazowej. Pożądane byłoby również rozpoczęcie prób w celu wyzyskania fenoli ze smoły nisko-temperaturowej, tak bogatej w fenole. Powstaje również fabryka fenolu syntetycznego. To wszystko pozwala mieć nadzieję, że zaopatrzenie w fenol naszego przemysłu mas plastycznych jest na przyszłość zapewnione.

Summary

Phenol as a raw material for plastics. A review of main sources of phenol. The methods of utilization of phenols in coal tars and in ammonia liquors have been discussed as well as three main methods of production of synthetic phenol.

Literatura

- 1) V. E. Yarsley — *Plastics Applied*, London 1946. The National Trade Press Ltd.
- 2) Carswell — *Phenoplasts*, New York 1947
- 3) Investigation of German Plastics Plants. CIOS XXIX-62

- 4) *Plastics and interm. chemicals*. BIOS No. 1105
- 5) *The Manufacture of Thermoplastics in Plants of I. G. Farben* BIOS. Final Report No. 1069
- 6) *Some German Synthetic-Resin Processes*. BIOS No. 781
- 7) *Solvent and Plasticizers in Germany*. BIOS Final Report No. 1652
- 8) *The Production of tetrahydrofuran intermediates*. CIOS XXIX-12
- 9) *Phenol-formaldehyde Resins*. CIOS XXXIII-23, BIOS No. 507
- 10) *Manufacture of Adipin Dinitrile and Hexamethylenediamine*. BIOS Final Report No. 368 i 478
- 11) *Reaction of Cyclic Vinylactams with Phenols*. BIOS Final Report No. 908.
- 12) *Chemistry of Coal Utilization*, H.H. Lowry, Editor. New-York 1945 John Wiley & Sons
- 13) Sinnatt, *Brennstoffchemie* 16, 67 (1935)
- 14) *Phenol Recovery*. BIOS No. 934
- 15) Doctor Raschig, *Chemische Fabrik Ludwigshafen*. Coal Tar Distillation, Chlorinated Phenols, Phenol-Aldehyde Resins, Synthetic Phenols. BIOS Final Report No. 507
- 16) Dr Raschig GmbH. Tar products. BIOS No. 937
- 17) P. Hoening — *Phenolgewinnung aus den Gaswaesern der Kokereien*. Z. angew. Chem. 42, 325, (1929)
- 18) V. Lowenstein — Lom, B. Schnabel and V. Kejla — *The Phenolsolvan Process*, Petroleum, 10, 82 — 4 (1947)
- 19) *Phenolsolvan Process*. BIOS No. 623
- 20) *Isobutyl acetate for extraction*. CIOS XXXII-107
- 21) *Phenol*. CIOS XXIII-25, XXIX-14, XXX-102, BIOS No. 664
- 22) A. Dierichs — *Die Entphenolung von Industrieabwaessern*. Chem. Technik 15, 13, 144 (1942)
- 23) *Distillation of Phenols*. BIOS No. 560 i 596
- 24) *Unit Proces in Organic Synthesis*. P. H. Groggins, Editor. New York 1946, III ed. Mc Grow Hill.
- 25) Dr W. Mathes, Dr F. Raschig, *Angewandte Chemie*, 52, 581 (1939)
- 26) *Lurgi Ges. Dephenolation*. BIOS No. 938
- 27) *Manufacture of Synthetic Phenol*. BIOS No. 939

Postępy w dziedzinie żywic fenolowych

Dr Bruno Gluk

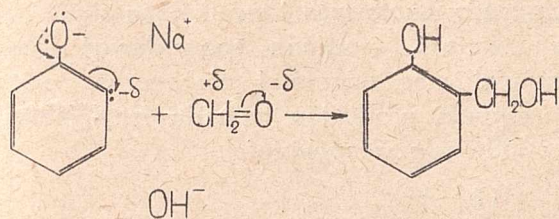
Chociaż minęło już 40 lat od odkrycia przez Backelanda reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem i mimo szerokiego rozpowszechnienia otrzymywanego tym sposobem produktu, zwanego bakelitem, to jednak do dnia dzisiejszego wiemy bardzo mało o właściwym sposobie jego powstawania, jak również o jego chemicznej budowie.

Liczne prace badawcze, wykonane w ostatnich latach przedwojennych oraz w okresie wojny, umożliwiają stworzenie jaśniejszego obrazu mechanizmu wyżej wymienionych reakcji, jak również ich końcowego produktu.

Mechanizm addycji cząsteczek formaldehydu do cząsteczek fenolu, można łatwo wytłumaczyć za pomocą teorii elektronowej. Dzięki rezonansowi mechanicznemu fenolu w pozycji orto i para tworzą się punkty o wysokim zagęszczeniu elektronów, posiadające luźno związane atomy wodoru, poddające się łatwo kondensacji typu aldolowego z utworzeniem fenolalkoholu według równania (rys. 1).

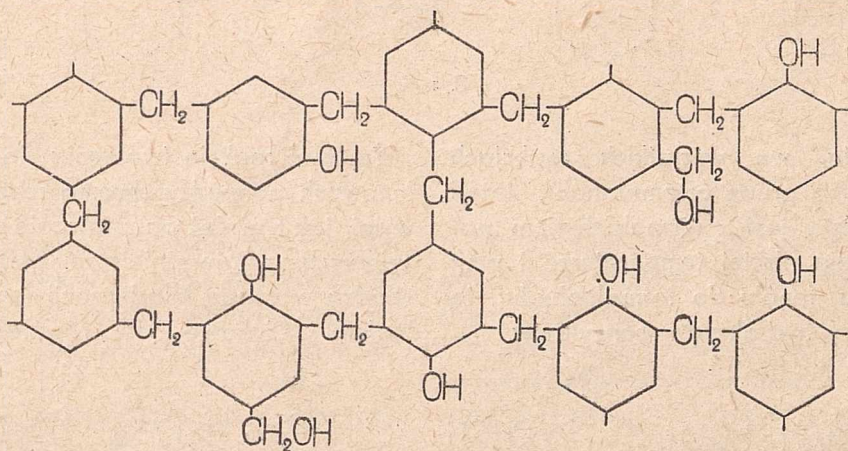
W celu otrzymania produktu typu bakelitu kondensuje się fenol z formaldehydem w obecności zasadowego katalizatora. Dawniej sądzono, że przez wiązania poprzeczne cząsteczek fenolu

z formaldehydem otrzymuje się regularną siatkę o następującej budowie (rys. 2).



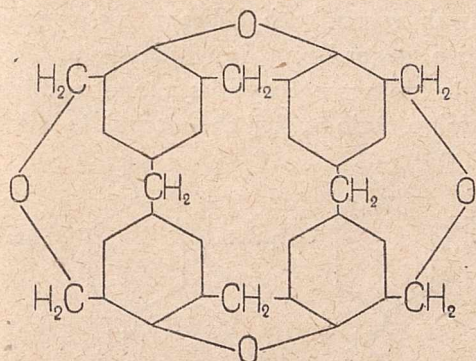
Rys. 1.

nie może posiadać prawie regularnej budowy, przedstawionej na rysunku 2, lecz będzie zawierać większą liczbę nieregularnych pierścieni powiązanych poprzecznie w trójwymiarową budowę (Rys. 5), mającą dzięki nieregularności siatki stosunkowo znaczną ilość wolnych przestrzeni. Fakt ten wyjaśnia, dlaczego bakelity wykazują gorsze własności mechaniczne niżby tego należało się spodziewać po tworzywie o regularnej budowie cząsteczek. To może być również po-



Rys. 2.

lub też pierścienie symetryczne przedstawionego poniżej typu: (rys. 3).



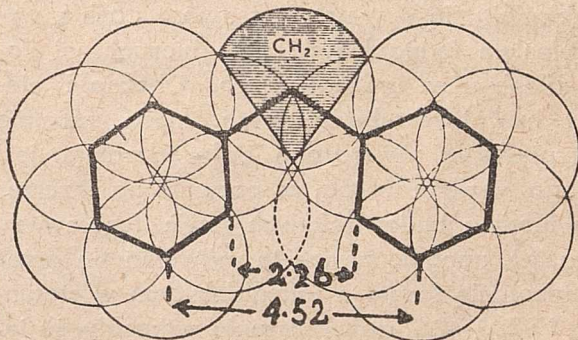
Rys. 3.

Wzór Backeland'a i Raschig'a.

Biorąc jednak pod uwagę uzyskane obecnie wartości odległości i kątów w wiązaniach dla dwufenylometanu oraz efektywne wymiary wchodzących w jego skład atomów węgla, musimy dojść do wniosku, że wymieniony typ budowy nie odpowiada rzeczywistości. Jak widzimy z rysunku 4, najmniejsza możliwa odległość pomiędzy środkami dwóch pierścieni benzenowych, leżących obok siebie w jednej płaszczyźnie, wynosi około 5,3, w przeciwnym bowiem razie dwa atomy węgla zachodziłyby na siebie.

Z powyższego wynika, że ostateczny produkt kondensacji za pomocą wiązań poprzecznych,

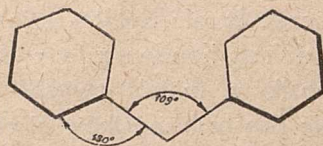
wodem dużej zdolności nienapełnionych bakelitów do absorbowania wody, jak również gwałtownego spadku własności dielektrycznych.



Rys. 4.

Rysunek wykonano przy użyciu wartości Sturt'a na odległości i kąty międzyatomowe.

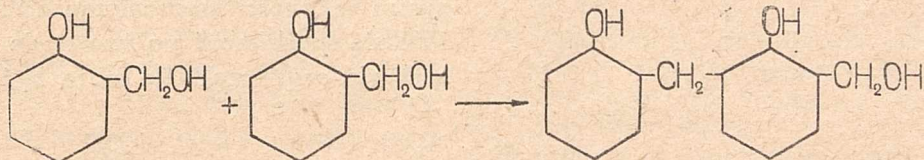
W czasie kondensacji fenolu z formaldehydem w środowisku zasadowym, przebiega cała seria reakcji, tworzących szereg różnorodnych pro-



Rys. 5.

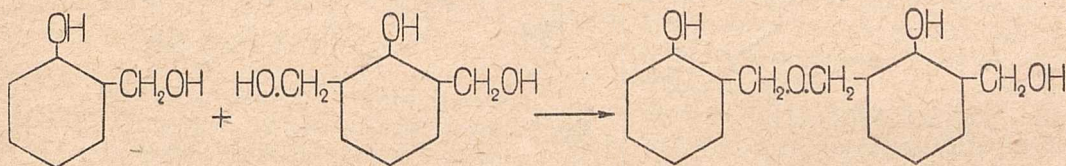
Wzór dwufenylometanu o strukturze trójwymiarowej. duktów, które ze swej strony podlegają dalszym reakcjom, doprowadzającym do produktu końcowego, będącego kompleksem związków o nie-

regularnej budowie, którego nie da się zdefiniować prostym wzorem chemicznym. Pierwszymi najprostszymi produktami reakcji są fenolometanole, które następnie mogą kondensować z drugą cząsteczką fenolu lub drugim fenolometanolem, o podobnej budowie, według następującego równania:



Rys. 6.

(dla uproszczenia, we wszystkich reakcjach przedstawiono tylko grupę ortometanoli). Jeżeli fenol kondensowany jest z formaldehydem powoli, we względnie niskiej temperaturze i przy wysokim stosunku fenolu do formaldehydu, to otrzymuje się etery hydroksydwubenzylowe:



Rys. 7.

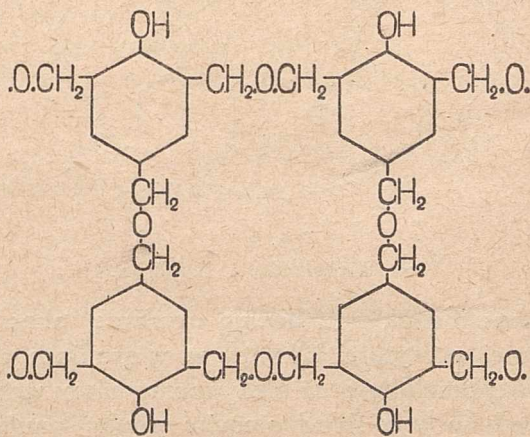
Etery te są stosunkowo nietrwałe i, naogół, rozkładają się w wyższych temperaturach z wydzielaniem formaldehydu oraz nieznacznej ilości aldehydów aromatycznych. Obecność eterów hydroksydwubenzylowych, którą zupełnie przypadkowo stwierdzono doświadczalnie, jest z tego względu ważna, że pozwala na stworzenie teorii o budowie lanych żywic fenolowych. Chociaż, naogół, żywice te wytwarza się przez kondensację fenolu z formaldehydem w stosunku 1 : 2, 3—2,5, doświadczenia wykazały, że jeden mol fenolu może reagować najwyżej z trzema molami formaldehydu. Fakt ten stoi w sprzeczności z dawnym modelem budowy żywic lanych z mostkami o. o'-p. metylenowymi, gdyż w przypadku całkowitej kondensacji fenolu z formaldehydem w stosunku 1 : 3, wszystkie pozycje orto i para cząsteczek fenolu byłyby zajęte, co uniemożliwiłoby dalszą kondensację z utworzeniem zwykłych mostków metylenowych. Przyjmując utworzenie się prostych mostków eterowych, możemy sobie przedstawić budowę idealnych żywic fenolowych wg rys. 8.

Dzięki dłuższym mostkom eterowym, wiążącym dwa pierścienie benzenowe, cząsteczki eteru dwubenzylowego mogą występować w jednej

plaszczyźnie, tworząc makrocząsteczkę o siatce regularnej. Ta regularna budowa cząsteczki lanych żywic fenolowych i wynikająca stąd większa zwartość, powinna spowodować lepsze własności mechaniczne i elektryczne, aniżeli w przypadku produktów typu dwufenylometanu, co odpowiada rzeczywistości.

Te dwie reakcje tworzenia się mostków metylenowych pomiędzy dwoma rdzeniami benzenowymi, jak również powstawanie eterów dwubenzylowych są najważniejszymi reakcjami, jakie zachodzą w czasie kondensacji fenolu z formaldehydem. Ciekawe jest również powstawanie

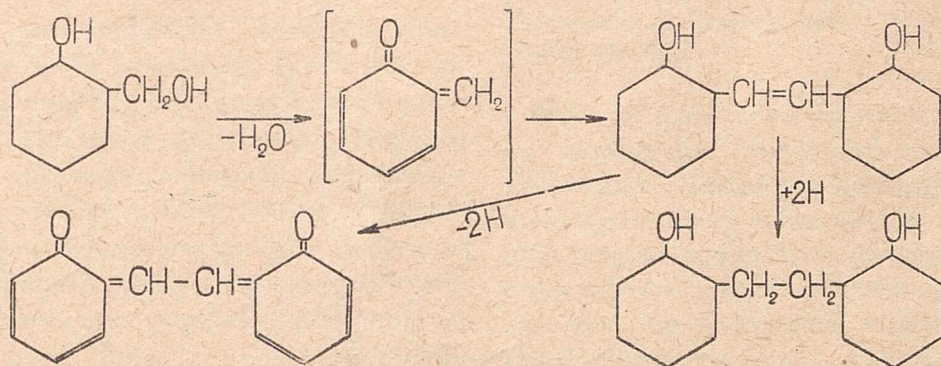
w pewnych wypadkach chinonu metylenowego, co zostało stwierdzone doświadczalnie. Chociaż związki te nie zostały wyodrębnione wskutek ich dużej zdolności do reakcji chemicznej, to jednakże



Rys. 8.

oddzielono i zidentyfikowano ich polimery podwójne, potrójne i inne. Chinon metylenowy tworzy się według wszelkiego prawdopodobieństwa, przez odwadnianie fenylalkoholu lub eteru dwubenzylowego. Reakcja zachodzi tylko w wyższych temperaturach w czasie operacji utwardzania. Pomijając polimeryzację mogą one

również dawać dwumery w postaci dwuhydroksystilbenów, które z kolei utleniają się do chinonów stilbenowych z częściową redukcją do dwuhydroksydwufenylometanu. (Rys. 9).

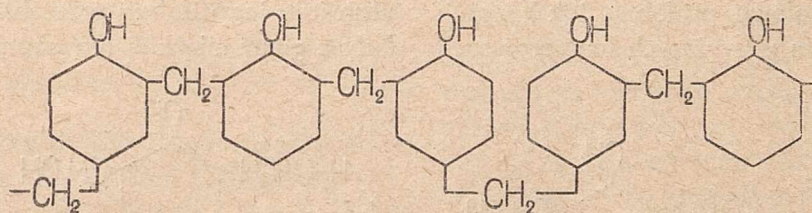


(może być dwu, trój- lub wyższy polimer)

Rys. 9.

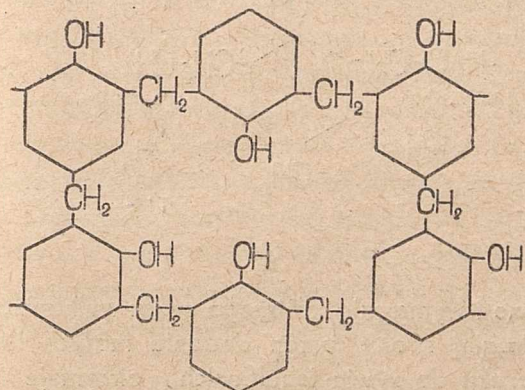
Występowanie chinonu metylenowego oraz jego polimerów jest ciekawe, gdyż wykazuje, że żywice fenolowe nie tworzą się wyłącznie na skutek kondensacji, ale częściowo również przez polimeryzację.

Przez kondensację formaldehydu, w obecności kwaśnego katalizatora, otrzymuje się produkty zwane nowolakami. Żywice te utworzone są całkowicie z krótkich łańcuchów fenylometylenowych, zawierających 2 — 12 cząsteczek fenolu o ciężarze cząsteczkowym, wahającym się w granicach 700 — 800. Przypuszcza się ogólnie, że żywice te składają się z łańcuchów regularnych następującego typu:



Rys. 10.

i że przez wiązania poprzeczne otrzymuje się podaną niżej siatkę regularną:



Rys. 11

Wziąwszy jednak pod uwagę wszystko, co zostało powiedziane o budowie dwufenylometanu (rys. 4), występowanie regularnych łańcuchów fenylometylenowych uważa się za niemożliwe,

a zamiast nich powstaje całkowicie nieregularna siatka z łańcuchami, skierowanymi we wszystkie strony. (Rys. 12).

Z tego względu nie możemy się spodziewać otrzymania teoretycznej ilości wiązań poprzecznych, powodujących powstawanie siatki regularnej, jak na figurze 4, podobnie jak w produkcie otrzymywanym przez zasadową kondensację fenolowo-formaldehidową, natomiast uzyskuje się budowę nieregularną, zawierającą znaczną ilość przestrzeni wolnych. Duża zdolność adsorbowania wody przez cienkie filmy nowolaku, jak również spadek własności dielektrycznych pod działaniem wysokiego napięcia, wynika z ich głąb-

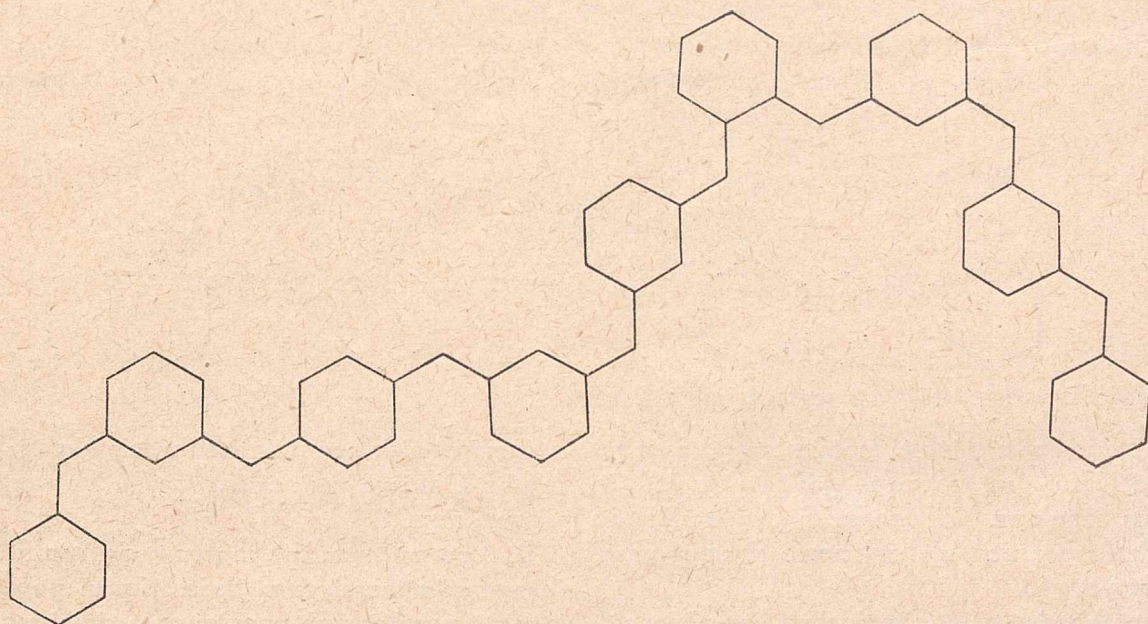
częstej budowy, umożliwiającej przenikanie wody wraz z rozpuszczonymi w niej elektrolitami.

Wraz z rozwojem teorii mechanizmu powstawania oraz budowy produktów kondensacji fenolowo-formaldehidowej, żywice fenolowe znalazły wielką ilość nowych zastosowań, a równocześnie opracowanych zostało wiele nowych odmian. Nie będziemy wyliczać wszystkich zastosowań oraz odmian tego produktu, a tylko opiszemy parę bardziej interesujących przykładów.

Okazało się, że żywice fenolowe działają na kauczuk jako czynniki wulkanizujące. W warunkach wysokiej temperatury wulkanizacji fenoloalkohole reagują z cząsteczkami kauczuku. Re-

akcja przebiega dwustopniowo, przy czym jako czynniki, tworzące wiązania poprzeczne, występują o.o. dwuhydroksymetylofenole. (Rys. 13).

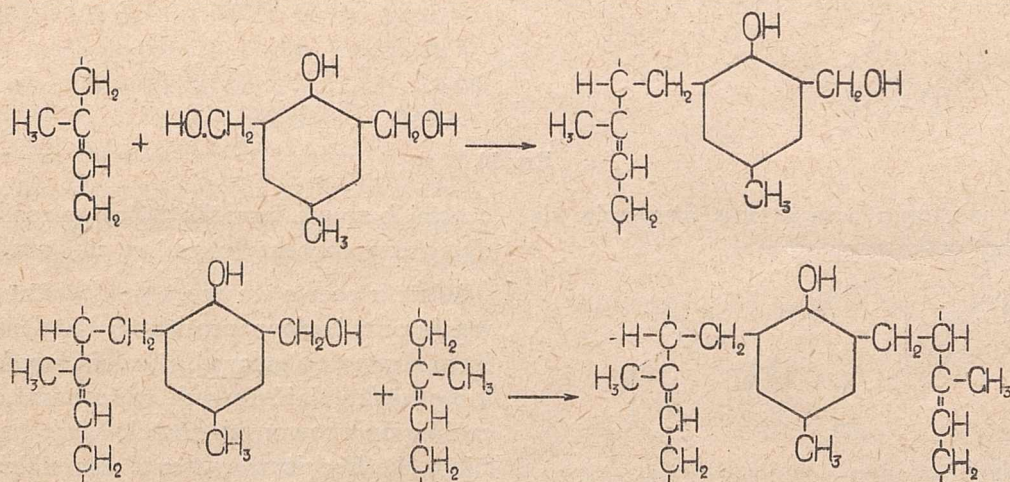
ce zupełnie ich nie posiadają, to jeżeli chodzi o twardość, warunki układają się wręcz odwrotnie. Wynika stąd logicznie, że przez wygrzewa-



Rys. 12.

Reakcja ta jest ciekawa z punktu widzenia teoretycznego, ponieważ potwierdza możliwości tworzenia się w wyższych temperaturach chinonów metylenowych. Reakcje pochodnych fenoli z cząsteczkami typu kauczuku, mają znaczenie nie tylko teoretyczne, ale i praktyczne. Pomijając fakt, że żywice fenolowe, podobnie jak kauczuk, ulegają przemianom w wyższych temperaturach,

nie mieszaniwy obydwu składników, powinno się otrzymać nowy produkt, łączący w sobie ich indywidualne cechy. Rzeczywiście, w połączeniu materiałów obu typów zachowuje się większość cennych cech kauczuku i żywicy. Żywice fenolowe dodane w niewielkiej ilości do kauczuku, ułatwiają jego dalszą przeróbkę. Formowe artykuły z gumy miękkiej lub ebonitu stają się moc-



Rys. 13.

nie mają one innych wspólnych własności, a raczej własności ich dopełniają się wzajemnie. Podczas, gdy wulkanizowany kauczuk wykazuje dobre własności elastyczne, a utwardzone żywi-

niejsze i wymagają krótszego czasu wulkanizacji. Z drugiej strony, przez dodanie małych ilości kauczuku do żywic fenolowych, otrzymuje się wyroby o większej giętkości bez pogorszenia

zdolności formowania. Produkty te uzyskały wielkie znaczenie praktyczne jak np. „Hycar” butadienowo-akrylonitrylowy kauczuk syntetyczny, odporny na działanie oleju, który stosuje się bardzo szeroko jako modyfikator do artykułów formowanych z żywic fenolowych. Wyroby te odznaczają się dużą odpornością na zginanie. Pochodne fenolowe mogą być również stosowane do różnych polimerów, powodując powstawanie mosików poprzecznych. Przez reakcję z poliace-talem masłowo-wynylowym dochodzi się do produktów typu kauczukowego, posiadających znaczną elastyczność oraz zwiększoną odporność na działanie ciepła. Materiały tego typu zostały wypróbowane doświadczalnie.

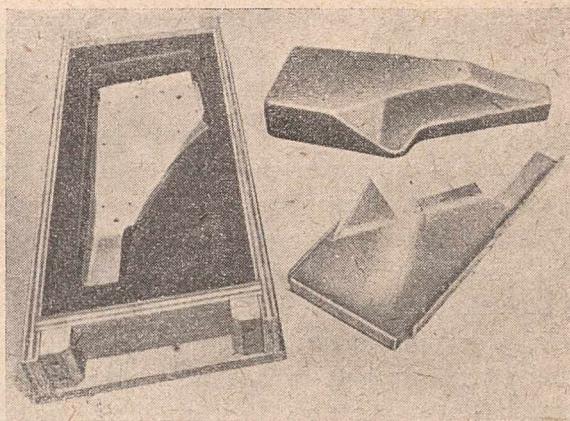
Ostatnio żywice lane wzbudziły wielkie zainteresowanie. Na rynku ukazały się nowe produkty o nieprzebranej różnorodności kolorów, nieprzezroczyste, prześwitujące, lub przezroczyste jako artykuły do celów dekoracyjnych jak również użytkowych. Naogół, żywice te wykazują znakomitą, odporność na działanie wody, odporność chemiczną, trwałość wymiarów, oraz wielką łatwość obróbki. Przez nową modyfikację procesu wytwarzania żywic lanych, otrzymuje się przezroczyste płyty, łatwe do polerowania, niełukujące się, nie elektryzujące się i posiadające doskonałą zdolność przepuszczania światła. Za pomocą specjalnego procesu można wytwarzać z tych płyt przedmioty o złożonych kształtach, podobnie jak z plexiglass'u.

Potrzeba szybszej produkcji narzędzi dla przemysłu lotniczego, jak również konieczność oszczędzania stali, ołowiu, cynku i innych metali, używanych powszechnie do wytwarzania tych narzędzi, stworzyły konieczność zbadania możliwości zamiany metali przez masy plastyczne. Okazało się, że znaczna ilość różnego rodzaju narzędzi może być wykonana z napełnionych żywic lanych. Produkcja taka wymaga znacznie mniej czasu i jest ogromnie oszczędna. W wyniku powyższego z żywic lanych rozwinęła się produkcja narzędzi dla przemysłu lotniczego. W tym celu nieutwardzoną żywicę miesza się w stanie ciekłym z odpowiednim napełniaczem i przyspieszczem, a następnie wlewa się do drewnianej lub szklanej formy o pożądanym kształcie.

Podajemy przybliżone własności napełnionych żywic lanych:

wytrzymałość na ściskanie	(w p.s. i)	8.000 — 10.000
„ „ zginanie	„	3.000 — 5.000
„ „ rozciąganie	„	3.000 — 2.400
Udarność w/g Izode	(ft. 16 s)	0,25 — 0,3
Ciężar właściwy		1,15 — 1,4
Wytrzymałość na działanie ciepła	powyżej	150°C.
Płynięcie na zimno		żadne

Dalszym przykładem są narzędzia, używane do formowania części kabiny samolotowej z plexiglass'u. Stemple do tłoczenia wykonuje się z żywicy fenolowej przez zwykłe odlewanie według pożądanego kształtu. Zabieg piaskowania, oraz polerowania, jest konieczny do wytwarzania optycznie doskonałych części wymaganych w lotnictwie.



Forma do tłoczenia o skomplikowanych kształtach.

W nowoczesnym odlewnictwie zastosowanie lanych żywic fenolowych do wytwarzania modeli okazało się korzystne. Wzory te, odlane w/g dokładnych wymiarów, są używane do wykonywania na kopiarkach form stalowych do odlewów wtryskowych i do pras. W przeciwieństwie do stosowanych dotychczas modeli z drzewa lub gipsu, mają one tę zaletę, że posiadają twardą powierzchnię, nie podlegającą wykruszaniu.

Inne zastosowanie stanowi produkcja stempli do bloków do pras hydraulicznych i do wytłaczania przedmiotów z blach, metali lekkich, szablonów, sprawdzianów wykonawczych, modeli odlewniczych, wzorów rysunkowych i warsztatowych, modeli kopiarek i wielu innych.

Odrębną odmianę lanych żywic, produkowanych stosunkowo od niedawna, są t.zw. żywice szybkoztwardniejące, wymagające tylko 5 — 15 min. ogrzewania, do których stosuje się specjalny sposób utwardzania centryfugalnego. Żywice te znajdują zastosowanie do wytwarzania części o zbyt wielkich wymiarach do normalnego formowania.

Inna grupa produktów kondensacji fenolo-formaldehydowej znalazła ważne zastosowanie w ostatnich latach i ma szanse dalszego rozwoju, zwłaszcza wtedy, kiedy wszystkie jej własności będą należycie wykorzystane. Żywice te, zdolne do wymiany jonów znane są pod nazwami Wofatyl'ów, Catex'ów i in. Są one stosowane do odmineralizowywania wody i w czasie wojny umożliwiły używanie wody morskiej do picia, co uratowało wiele ludzkich istnień. Na skalę przemysłową wprowadzono je do cukrownictwa i innych przemysłów, gdzie konieczne jest usunięcie soli z roztworów. Ważne jest nowe zastosowanie,

rozwinęte w U.S.A. dla oddzielania ziem rzadkich. Przez selektywne rozpuszczanie za pomocą roztworu winianu i cytrynianu amonu przy ustalonym pH otrzymuje się szereg ziem rzadkich w ilościach kilogramowych. Te same metody mogą być stosowane do oddzielania cennych izotopów radioaktywnych, np. od innych produktów rozkładu wytwarzanych przez słońce uranowy.

Summary:

Certain types of more interesting phenol-resins and their uses in the plastics industry are described.

BAKELIT

Inż. Marian Grochowski

Wstęp

Wiek dwudziesty jest znamienny jako wiek syntetyczno-organicznych tworzyw sztucznych. Najważniejszym gospodarczo tworzywem był dotychczas kauczuk, z jego przeszło 40.000 różnego rodzaju wyrobami. Szeroko stosowany kauczuk naturalny w najbliższej przyszłości zostanie niewątpliwie zastąpiony przez kauczuk syntetyczny oraz inne żywice, pochodzenia syntetyczno-organicznego. Drugą z kolei nowoczesną i również najważniejszą grupą tworzyw syntetycznych są obecnie fenol- i aminoplasty, zwane powszechnie bakelitami i pollopasami. Te właśnie tworzywa, wraz z kauczukiem, nadają pewnym dziedzinom życia gospodarczego niespotykane dotychczas tempo rozwojowe. Przeszło 60% światowej produkcji tworzyw sztucznych, nie kauczukowych, przypada w ostatnich latach właśnie na fenol- i aminoplasty. Tworzywo kauczukowe uzyskuje swe znakomite właściwości, jak elastyczność, dopiero po poddaniu tzw. procesowi wulkanizacji, tj. ogrzewaniu pod ciśnieniem wyrobów zawierających kauczuk i siarkę.

Również fenol- i aminoplasty muszą być poddawane analogicznemu do procesu wulkanizacji, tzw. hartowaniu, aczkolwiek innego rodzaju pod względem chemicznym. Jest to konieczne, ażeby uzyskać doskonale własności wyrobów, jak twardość cieplną, mechaniczną oraz własności izolacyjne, chemoodporność, a głównie właściwość uplastycznienia się w chwili formowania, z zachowaniem nadanego kształtu wyrobów, kiedy żywica przestaje być topliwa, nawet

w temperaturze podwyższonej. Wykryty proces hartowania tych żywic, jedyny w swoim rodzaju i dotychczas niespotykany w technice, jest pierwszorzędną zdobyczą wiedzy; postawił on te żywice na pierwszym miejscu wśród innych syntetyczno-organicznych tworzyw plastycznych, które w odróżnieniu od nich są stałe termoplastyczne wzgl. miękkie, zwykle w granicach od 20 do 100°, ograniczając tym samym swe możliwości zastosowania. Dopiero całkowite opanowanie tego procesu „hartowania” żywic fenol- i aminoplastów, co miało miejsce w ostatnich 2-3 dziesięcioleciach lat, pozwoliło na ich szerokie zastosowanie.

Już w roku 1872 znany chemik Bayer opisał pierwszą żywicę sztuczną, otrzymaną przez kondensację fenolu z formaldehydem, a w roku 1909 chemik holenderski Backeland zgłosił pierwszy patent na żywicę sztuczną, nazwaną od jego imienia „bakelitową”; w roku zaś 1921 dr. Pollak z Wiednia uzyskał patent na żywicę karbamidową, nazwaną od jego imienia „pollo-pasem”. Od tego czasu datuje się szybki rozwój przemysłu żywic syntetycznych, szczególnie w Niemczech, gdzie produkcja tworzyw sztucznych, opartych na tych żywicach wynosiła przed wojną 4.000 ton miesięcznie. W Polsce, przed wojną, produkcja tego rodzaju wynosiła 40 ton miesięcznie, czyli sto razy mniej niż w Niemczech.

Obecna światowa produkcja tworzyw sztucznych grupy fenol- i aminoplastów wynosi około 400.000 ton. Głównym producentem są Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, wytwarzające

około 300.000 ton rocznie. Obecnie produkcja w Polsce wynosi 850 ton rocznie, w planie zaś 6-letnim w roku 1955 ma wynieść 4.000 ton rocznie, przy bardzo skromnym planowaniu, licząc jedynie na zapotrzebowanie krajowe.

Fenoplasty

Fenoplasty, czyli bakelity, znane pod różnymi nazwami handlowymi, jak Resinol, Neoresit, Redmanol, Novite, Nestorite, Futurit, Silesit, Silesitol itp., mają za podstawę żywice syntetyczno-organiczne, otrzymane głównie przez kondensację fenoli, z formaldehydem wobec katalizatorów kwaśnych lub zasadowych; dalsza polimeryzacja przebiega w trzech stopniach skupienia cząsteczek w procesie nazwanym „hartowaniem” żywicy. Backeland spostrzegł, że w tym procesie żywica fenolo - formaldehydowa przechodzi kolejno trzy stopnie polimeryzacji — A, B i C. Te trzy stopnie skupienia dają się uchwycić praktycznie, a mianowicie — pod stopniem A — rozumiemy taki stan skupienia koloidalnych makrocząsteczek, przeważnie w układzie liniowym, kiedy żywica występuje w postaci płynnej, lub stałej, łatwo topliwej i rozpuszczalnej w alkoholu w dowolnym stosunku. Żywicę taką nazywamy nowolakami lub rezolem, zależnie od rodzaju polikondensacji.

Stopień B — jest to stan skupienia koloidalnych makrocząsteczek w układzie silnie rozgałęzionym, kiedy żywica ta występuje w postaci żelu, jest nietopliwa i w alkoholu nie rozpuszcza się lecz pęcznieje. Żywicę taką nazywamy resitolem.

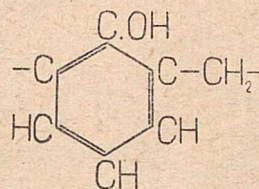
Wreszcie stan C, jest to taki stan skupienia koloidalnych makrocząsteczek w układzie rozgałęzionym i sferycznym, w którym iż żywica występuje w postaci stałej, ściśle zbitej masy nietopliwej i nierozpuszczalnej, ani w organicznych rozpuszczalnikach, ani też w kwasach czy zasadach. Żywicę taką nazywamy resitem.

Zmiany stanu skupienia od A do C następują pod działaniem temperatury podwyższonej, pod wpływem działania chemikalii, głównie zasad i kwasów, lub też pod wpływem nadmiaru formaldehydu. Chemiczne powstawanie tych żywicy nie jest jeszcze całkowicie ustalone, aczkolwiek wiele już było w tym kierunku robione. Tym niemniej stwierdzono, że kierunek kondensacji pomiędzy fenolami, a formaldehydem jest zależny przede wszystkim od stężenia jonów H^+ i OH^- .

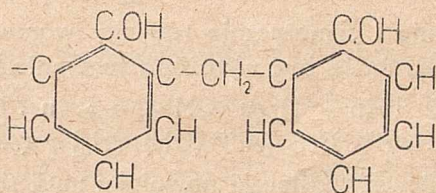
Stadium polikondensacji A-nowolaki i rezole.

Kondensacja kwaśna — nowolaki.

Stwierdzono, że przy kondensacji w środowisku kwaśnym, wszystkie grupy hydroksylowe przy rdzeniach fenolowych pozostają wolne, powstają natomiast łańcuchy grup



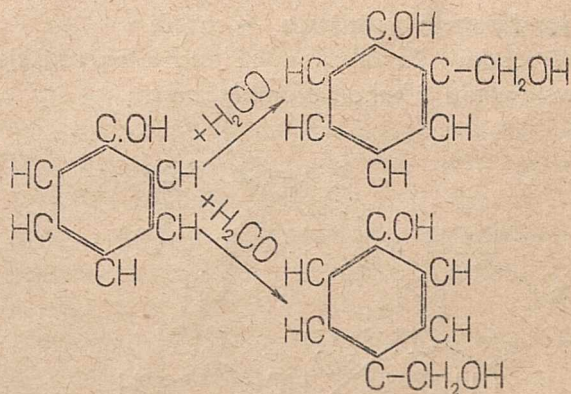
czyli pochodne dwuhydroksydwufenylometanu:



oraz związki wielordzeniowe, pozbawione grup alkoholowych; że żywice te, powstające w środowisku kwaśnym, nazwane nowolakami, nie tworzą łańcuchów o charakterze eterowym: $—CH_2—O—C_6H_4—$ nie posiadają również grup fenohydroksyoksyfenylometanowych



Stwierdzono natomiast, że polikondensacja fenolu i formaldehydu polega, jak to przypuszczał Raschig, na przyłączeniu cząsteczki formaldehydu do cząsteczki fenolu w szeregu aromatycznym podług schematu:

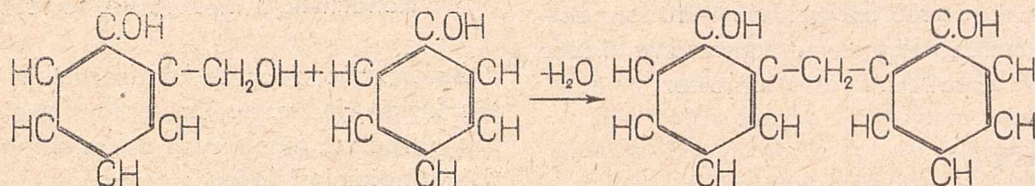


p-metylofenol

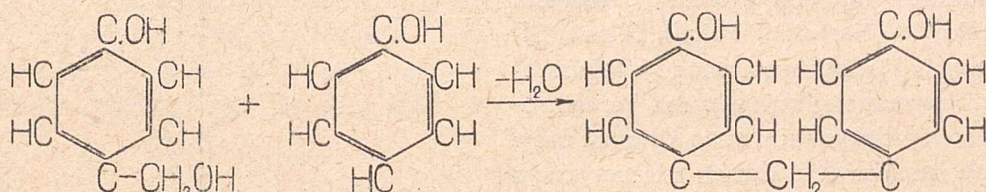
o-metylofenol

a więc przejściowo tworzy się o- lub p-metylofenol; następnie związek ten łączy się, z wydziele-

niem wody, z drugą cząsteczką fenolu, dając pochodny związek dwufenylometanu:



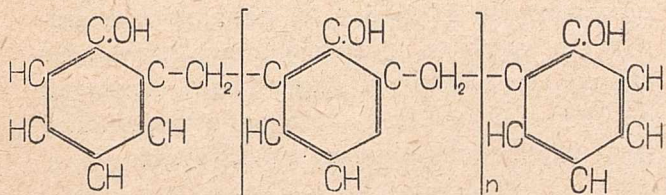
o-dwuoksydwufenylometan



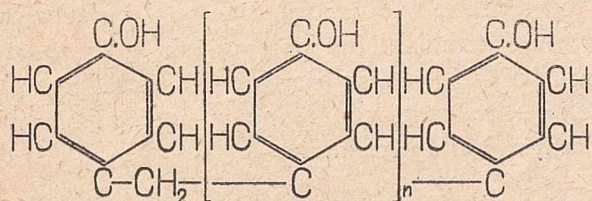
p-dwuhydroksydwufenylometan

Ogólnie i sumarycznie reakcja tworzenia się nowolaku może być wyrażona schematem:

$n \text{ CH}_2\text{O} + (n + 1) \text{ Ar}' \text{ OH} \longrightarrow n \cdot \text{H}_2\text{O} +$
 $+ \text{HO} \cdot \text{Ar}'' \cdot \text{CH}_2 [\text{Ar}''' (\text{OH}) \text{CH}_2]_n (\text{Ar}'' \text{ OH})$
 czyli łańcuch cząsteczki nowolaku musi się składać z grup $\text{Ar}''' \text{ OH} \cdot \text{CH}_2$ — i zamykać się dwiema grupami fenylowymi — $\text{Ar}'' \text{ OH}$, czyli

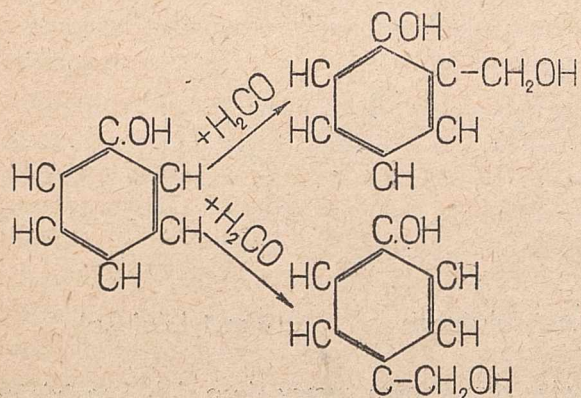


względnie:



Kondensacja zasadowa — rezole

W środowisku alkalicznym zachodzą reakcje powstawania alkoholi aromatycznych:

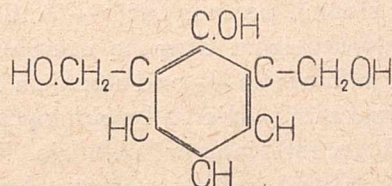


p-metylofenol

o-metylofenol

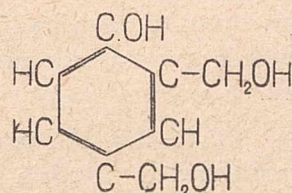
Zaś przy nadmiarze formaldehydu powstają również dwualkohole wzgl. wieloalkohole, jak

o,o,-dwumetylolofenol oraz o,p,-dwumetylolofenol.



lub

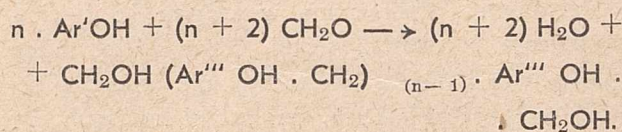
o, o, - dwumetylolofenol



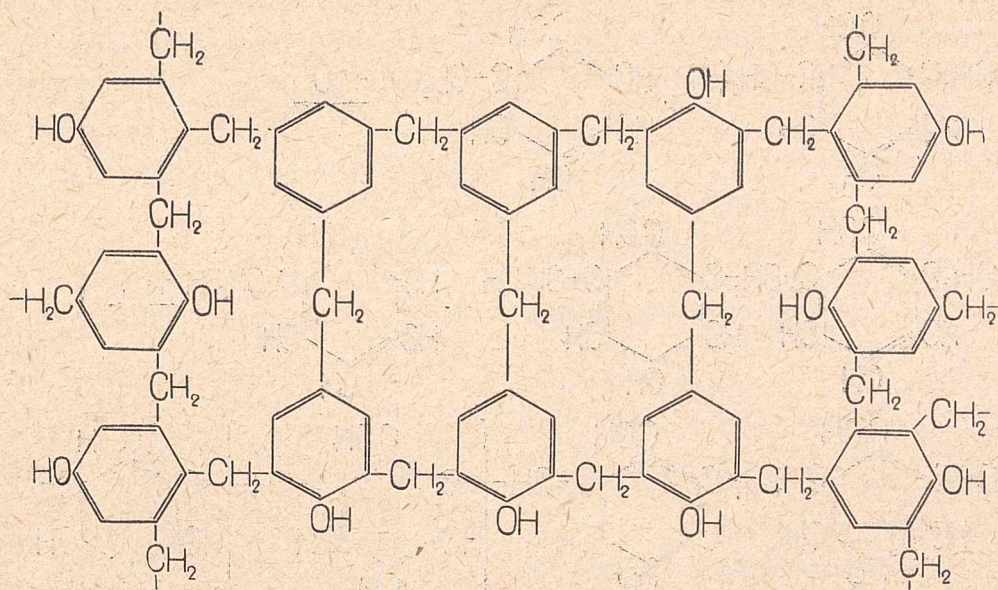
o, p-dwumetylolofenol

Następnie zachodzi kondensacja tych polialkolei (p. wzór str. 625).

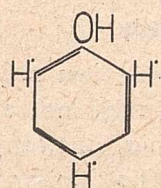
Zalym reakcja sumaryczna tworzenia się żywicy w środowisku zasadowym, czyli tak zwanego rezolu może być wyrażona równaniem:



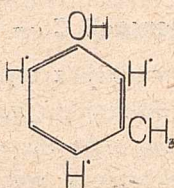
W rezolach możliwe są pierścieniowe układy zamknięte, które prowadzą do tych samych układów dwufenylometanowych, jak i przy reakcji w nowolakach. Z drugiej zaś strony podobieństwo w końcowym etapie do reakcji rezolowych u nowolaków będzie tym większe, im większy będzie nadmiar formaldehydu, wprowadzonego do nowolaku, kiedy to również powstają wieloalkohole o grupach metylołowych. Odwrotnie, przy nadmiarze fenolu przez ogrzewanie łatwo jest przeprowadzić rezol w nowolak.



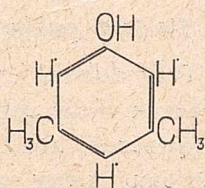
Makrocząsteczka; wzór w płaszczyźnie



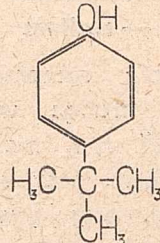
fenol



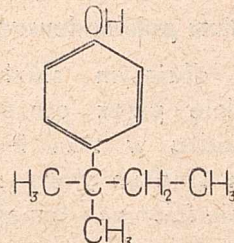
m-krezol



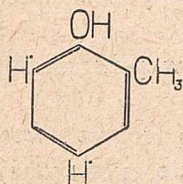
3,5-ksylenol



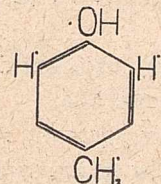
butylofenol



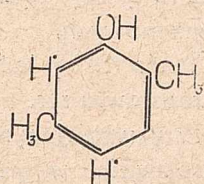
amylofenol



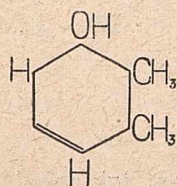
o-krezol



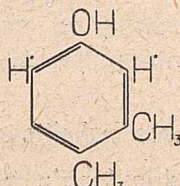
p-krezol



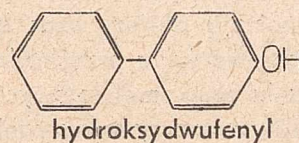
2,3-ksylenol



2,5-ksylenol



3,4-ksylenol



hydroksydwufenyl

które dają wartościowe żywice lakierowe, rozpuszczalne w olejach i zwykłych rozpuszczalnikach jak benzyna, solwentnafta, terpentyna itp. Dla uzyskania żywic standartowych o stałych własnościach, powinny być stosowane poszczególne fenole, jako technicznie czyste i możliwie jako indywidualne.

Formaldehyd stosuje się tu o stężeniu 40%, a jeszcze lepiej 30%, jest on uprzednio poddawany odkwaszeniu i rektyfikacji, z możliwie najmniejszą zawartością metanolu. Urotropina powinna być technicznie czysta i drobnokrystaliczna.

Rodzaje żywic bakelitowych

Żywice bakelitowe są podstawą do tworzyw wszelkiego rodzaju. Rozróżniamy:

- 1) żywice nowolakowe płynne i stałe, stosowane jako sztuczny szelak i do produkcji mieszanek do prasowania.
- 2) żywice rezolowe płynne i stałe stosowane jako kleje, kity, do nasycania papieru, płótna itp.

miczne. Nie mniej jednak surowce te mają większe zastosowanie przy produkcji lakierów bakelitowych, kiedy łańcuchowe układy cząsteczek, które mają tu miejsce przeważające, są korzystniejsze od sferycznych. Ażeby uzyskać większą rozpuszczalność rezoli w rozpuszczalnikach i olejach, stosowanych w lakiernictwie, stosuje się fenole dwufunkcyjne, alkiłowane rodnikami dostatecznie długimi jak np.:

3) żywice rezolowe lane, czyli tzw. szlachetne, w postaci płyt, bloków i gotowych kształtek.

4) żywice lakierowe, modyfikowane.

Otrzymywanie żywic bakelitowych

Żywice bakelitowe otrzymuje się w kottach kwasoodpornych o pojemności do 5.000 l, zaopatrzonych w płaszcze do ogrzewania i chłodzenia oraz mieszadło. Potrzebne jest urządzenie próżniowe i estryfikacyjne oraz chłodnica zwrotna i zwykła. Proces trwa od kilku do kilkunastu godzin. Kondensacja przebiega wobec katalizatorów płynnych, poczem następuje odprowadzenie wody pod próżnią. Równocześnie zachodzi może i estryfikacja. Żywicę, jeszcze ciepłą, spuszcza się z kotła do naczyń lub form, względnie na tace cynkowe, z których po ostygnięciu wybija się ją młotkiem. Proces przeprowadzany jest okresowo. Żywicę laną poddaje się „hartowaniu” w formach, w kąpielach wodnych, olejowych lub suszarkach w ciągu kilku dni, przy stopniowym podnoszeniu temperatury. Po wyhartowaniu wyjmuje się twardą żywicę z form, poczem jest ona gotowa do użytku.

Żywice lakierowe bakelitowe i modyfikowane

Żywice fenolo-formaldehydowe, jako nowolaki czy rezole są rozpuszczalne w wodzie, w etanolu, lub w metanolu, a nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach stosowanych zwykle w lakiernictwie jak benzyna, solventnafta, a tym bardziej w olejach lakierowych, jak drzewny i lniany. Mogą więc być stosowane jedynie jako lakiery spirytusowe lub też w zastępstwie szelaku. Natomiast stosując wyższe fenole, a szczególnie fenole z podstawionymi bocznymi łańcuchami alkilofenole, otrzymujemy żywice bardziej lub całkowicie rozpuszczalne w substancjach lakierowych i to w stopniu tym większym im jest większy stosunek ciężaru cząsteczkowego danego fenolu do ciężaru grupy hydroksylowej, a mianowicie:

np. dla fenolu c. cząst. = 94, OH = 17, a stosunek = $94 : 17 = 5,53$ i dalej:

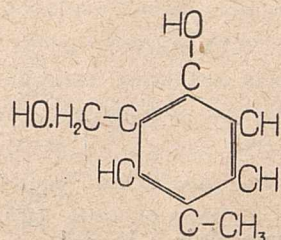
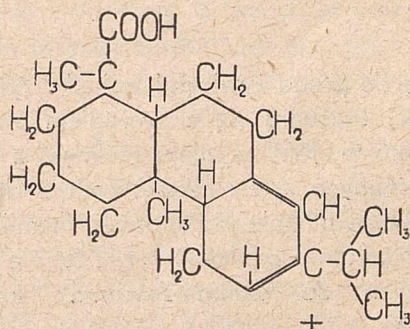
	Ciężar cząst.	Stosunek do OH	Rozpuszczalność żywicy w olejach
Fenol	94	5,53	nie rozpuszcza się
p-krezol	108	6,35	słabo się rozpuszcza
butylofenol	150	8,82	rozpuszcza się
amylofenol	164	9,65	dobrze się rozpuszcza
hydroksydwufenyl	170	10,00	rozpuszcza się

Dalej okazuje się, że boczny łańcuch alifatyczny powoduje lepszą rozpuszczalność niż aromatycz-

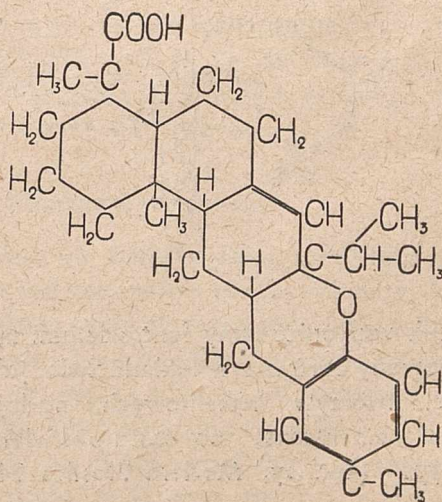
ny, jak to wynika z ostatnich 2-ch przykładów, chociaż stosunek ciężarów cząsteczkowych w ostatnim wypadku jest wyższy. Następnie stwierdzono, że na rozpuszczalność wpływa wybitnie rodzaj aldehydu użyciego do polimeryzacji, gdyż aldehydy wyższe, jak aldehyd octowy i masłowy, nawet kondensowane z fenolem czy krezolem, dają żywice, rozpuszczalne w olejach. Natomiast, zastąpienie tych aldehydów szeregiem aromatycznym nie daje już tego efektu, bo np. benzaldehyd z fenolem daje żywicę źle rozpuszczalną w benzenie i nie rozpuszczalną w ksylolu.

Dalej żywice bakelitowe lakierowe mogą być otrzymywane pod nazwą modyfikowanych, czyli albertoli, przez kondensację rezoli z kwasem abietynowym, czyli kalafonią.

kwas abietynowy.



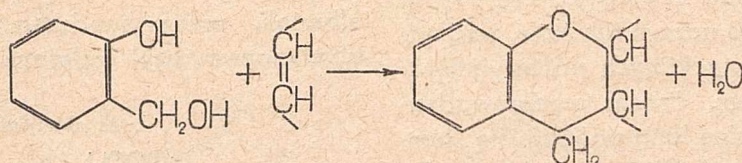
o-metylo-o-p-krezol



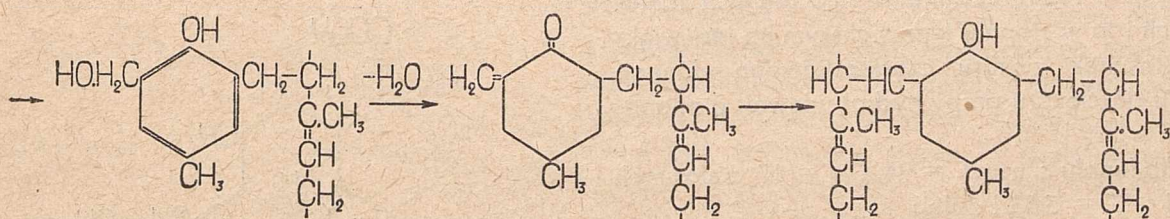
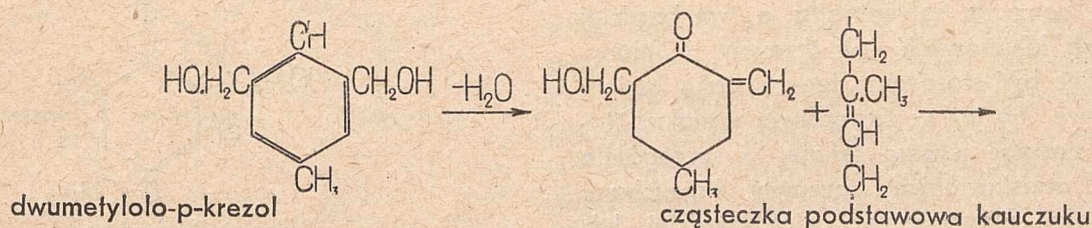
kwas albertolowy

Oczywiście, i drugi wodór aktywny w położeniu orto będzie podstawiony przez grupę metylową i ulega dalszej kondensacji, komplikując jeszcze bardziej cząsteczkę kwasu albertolowego. Następną estryfikacją wolnej grupy karboksylowej wielowartościowym alkoholem redukujemy kwasowość żywicy albertolowej, przez co wzrasta jej jakość. Żywice tej grupy, nazwane sztucznymi kopalami, są szeroko stosowane w lakiernictwie.

Dzięki powyższej zdolności rezoli do reagowania ze związkami o podwójnych wiązaniach węglowych z wytwarzaniem pierścienia chromanowego:



otwierają się przed żywicami bakelitowymi duże możliwości łączenia się z szeregiem związków nienasyconych, jak np. oleje roślinne, z wytworzeniem cennych żywic lakierowych o doskonałym elastycznym filmie. Holenderski chemik Meera stwierdził ostatnio zdolność żywic fenolo-formaldehidowych do wulkanizowania kauczuku w reakcji:



kauczuk wulkanizowany ręcznie.

Kauczuk wulkanizowany fenoplastami mógłby być stosowany zarówno w lakiernictwie, jak przy produkcji tworzyw bakelitowych, nadając im własności elastyczne, co zostało stwierdzone w praktyce (Kenney, Modern Plastics 24, 106, 1946).

Tworzywa bakelitowe

Tworzywa bakelitowe dzielimy na następujące grupy:

- 1) żywice lane, czyli szlachetne
- 2) „ do prasowania
- 3) Mieszanki czyli proszki do prasowania
- 4) Mieszanki skrawkowe do prasowania
- 5) Tworzywa warsztatowe.

1. Żywice lane czyli szlachetne

Sposób otrzymywania podobny do opisanego w rozdziale o otrzymywaniu żywic. Żywice te uformowane w bloki, pręty, rury, kule lub o dowolnym kształcie, dają się łatwo obrabiać me-

chanicznie i zastępują róg, kość słoniową, galeit, celuloid, bursztyn, sztyks, ebonit, porcelanę, szkło itp.

2. Żywice szlachetne do prasowania

Są to żywice rezolowe stężone, bez napelnaczy, w postaci proszku lub kawałków, dające się formować na gorąco pod ciśnieniem, po-

dobnie jak zwykłe mieszanki do prasowania, czyli z napelnaczami; wyróżniają się jednak przezroczystością i specjalnymi efektami jak np. galeit. Żywice te przewyższają zwykłe mieszanki swymi własnościami dielektrycznymi, mechanicznymi oraz swą chemoodpornością.

3. Mieszanki czyli proszki do prasowania

Tworzywa bakelitowe, otrzymywane przez prasowanie mieszanek, czyli proszków bakelitowych, stanowią główną część tworzyw sztucznych w ogóle, do 60% tworzyw bakelitowych. Żywica podstawowa bakelitowa w stadium rezolu stanowi w mieszankach od 30 do 60% — resztę zaś — napelniacze, barwniki i plastyfikatory. Jako napelniacze służą ciała organiczne, jak mączka drzewna, celuloza, torf, oraz mineralne — jak grafit, azbest, mika. Własności tworzyw zależą w dużej mierze od rodzaju napelniacza. Mieszanki produkuje się z żywicy fenolowej, bądź krezolowej. Pierwsze tworzywa mają naogół własności lepsze; natomiast krezolowe są tańsze. Tworzywa o napelniaczach mineralnych są bardziej odporne na ciepło i chemikalia. Tworzywa zaś z napelniaczami organicznymi mają lepsze własności mechaniczne i są jaśniejsze w kolorach. Mieszanki do prasowania otrzymuje się zwykle na drodze suchej, t.j. bez użycia żywicy jako rozpuszczalnika. Otrzymaną żywicę nowolakową miele się na młynkach udarowych, miesza w mieszalniach z napelniaczem o odpowiednim rozdrobnieniu hexometyilentetraminą, barwnikami, plastykatorem np. trójkrezylofosforanem, woskiem lub stearyną, jako środkami powodującymi łatwiejsze płynięcie mieszanek w formach. Następnie mieszankę walcuje się porcjami na ogrzanych do ok. 100° walcach, o różnej szybkości obrotów, w celu homogenizacji, stopienia żywicy, spłśnienia napelniacza i przeprowadzenia żywicy nowolakowej w obecności urotropiny do rezolu w stanie B. Następnie, zdjętą z walców masę plastyczną szybko się studzi, łamie na łamaczach i miele na młynkach, o odpowiednich otworach rusztów.

Mieszanki do prasowania sporządzane są w postaci kawałków lub w proszku o różnej ziarnistości, wsypywane na objętość lub wagę do jedno lub wielokrotnych form stałowych kwaso-odpornych ogrzewanych przeważnie spiralami elektrycznymi, a następnie sprasowane w ręcznych lub mechanicznych prasach pod ciśnieniem od 300 do 350 kg/cm². Temperatura form wynosi od 140° do 160°. Czas prasowania od 20 do 40 sek. na 1 mm grubości przedmiotu prasowanego.

W tym czasie żywica rezolowa przechodzi od stanu B do C. Przedmiot wyjmuje się z formy niezwłocznie, jeszcze gorący, a po ostygnięciu zachowuje on niezmiennie nadany mu kształt. Ta okoliczność szybkiego masowego prasowania

nawet bardzo skomplikowanych przedmiotów z tworzywa taniego, a wysokiego gatunku, nie wymagającego jakiegokolwiek dodatkowej obróbki, stawia tworzywa bakelitowe na pierwszym miejscu przed wszelkiego rodzaju innymi tworzywami.

4. Mieszanki skrawkowe do prasowania

Jeżeli chodzi o tworzywa, któreby posiadały jeszcze większą wytrzymałość mechaniczną, szczególnie na uderzenia i wstrząsy, to jako napelniacze bakelitowe stosujemy różnego rodzaju ścińki bawełniane, lniane, konopne, sznurki azbestowe, papierowe, bawełniane, większe skrawki tekstylne lub nawet tekstylia bakelizowane w rulonach. Materiały te, zaimpregnowane żywicą bakelitową, prasuje się podobnie jak proszki bakelitowe w ogrzewanych stałowych formach, dając kształtki o wyjątkowej wytrzymałości na uderzenia i wstrząsy. Z takich skrawków otrzymuje się łożyska bakelitowe do ciężkich maszyn jak walcówki do ciągnięcia żelaza i drutu, do części urządzeń w elektrotechnice, narażonych na uderzenia (kapy wyłączników), hełmy ochronne w górnictwie i pożarnictwie. Szerokie pole zastosowania tego rodzaju materiałów otwiera się dla produkcji masowej całych karoserii samochodowych czy samolotowych na dużych prasach hydraulicznych. Karoseria taka jest bez porównania wytrzymalsza i tańsza od żelaznej, nie licząc całego szeregu innych zalet jak bezpieczeństwo, lekkość oraz termiczne własności izolacyjne. Tworzywa skrawkowe otrzymuje się na t.zw. drodze mokrej, t.j. przez impregnowanie bakelitową żywicą rezolową, rozpuszczoną w alkoholu lub jej emulsją wodną, w bębnach obrotowych lub aparatach impregnowanych pionowych albo poziomych i przez następne wysuszenie w suszarkach różnego rodzaju i odpowiednim wyhartowaniu rezolu do stanu B. Do stanu C żywica przechodzi w czasie krótkiego prasowania w formie ogrzewanej.

5. Tworzywa warstwowe

Tworzywa bakelitowe warstwowe, w odróżnieniu od mieszanek do prasowania, które posiadają w sobie żywicę bakelitową w stadium B, zawierają żywicę w końcowym C. Napelniaczami tu są: papier, bibulka papierowa, płótno, fornier itp., które nasycane są 40 do 60% żywicą rezolową na drodze mokrej, w różnego rodzaju aparatach, w których również hartują się do

stadium B. Następnie po wyjściu z aparatu nawijane są na rulony. Bibulka papierowa natronowa, sprowadzana w rulonach o szer. 2 m stanowi t.zw. suchy klej bakelitowy do klejenia na gorąco dykty lotniczej i wodoodpornej, zwany klejem filmowym „Tego”.

W przemyśle sklejek drzewnych filmem tym są przekładane warstwy fornieru w arkuszach i prasowane w prasach. Szybkie, pewne i tanie sklejenie dykt tym sposobem jest obecnie niezastąpione w przemyśle.

Natomiast zaimpregnowany, zbakelizowany papier natronowy jak i płótno żaglowe o różnych grubościach, oraz zwinięty w rolę fornier są krajane na arkusze, układane w odpowiednie stosy i prasowane w dużych prasach hydraulicznych o płytach, ogrzewanych parą i naprzemian chłodzonych wodą. Otrzymane w ten sposób płyty o różnej grubości, są szeroko stosowane w przemyśle elektro-tele- i radiotechnicznym oraz

w metalowym do wyrobu tablic rozdzielczych, części szlancowanych, odpornych na napięcia prądu, uderzenia, czynniki chemiczne i atmosferyczne oraz jako tryby cichobieżne, głównie w przemyśle samochodowym.

Kleje i kity bakelitowe

Bakelitowe żywice rezolowe płynne, względnie rozpuszczone w rozpuszczalnikach, są szeroko stosowane jako kleje i kity do produkcji dykty lotniczej i wodoodpornej, płyt pilśniowych, tarcz szmerglowych, taśm hamulcowych, uszczeltek technicznych i chemoodpornych, elektrod węglowych, szczotek i pędzli włosianych, płynu owadobójczego dla roślin, uszczelniania wadliwych odlewów i wielu innych.

Summary:

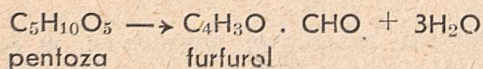
Synthetic phenol-formaldehyde resin called Bakelite and its properties and uses are described.

Możliwości produkcji i zastosowania furfuruolu

Inż. Józef Kongut

Najtańszym z aldehydów, wytwarzanych przemysłowo, jest furfurol C_4H_3OCHO . Cena jego w U.S.A. wynosiła około 38 centów za 1 kg., a produkcja już w 1929 r. przekroczyła 250.000 kg rocznie. Tak wielka produkcja i tania cena tłumaczy się tym, że materiałami wyjściowymi do fabrykacji furfuruolu są, przede wszystkim, wszelkiego rodzaju odpadki różnych gałęzi przemysłu. W pierwszym rzędzie odpadki przemysłu rolnego: otręby, słoma, łuski z owsa, bawełny, roślin oleistych, kukurydzy itd. Prócz tego, odpadki przemysłu drzewnego: trociny, wióry itp. Materiały te zawierają duże ilości polisacharydów — pentozanów o wzorze $(C_5H_{10}O_5)_n$, które pod działaniem kwasów ulegają hydrolizie, tworząc monosacharydy — pentozy typu arabinozy lub ksylozy, a następnie przechodzą w furfurol.

Reakcje te wyglądają w następujący sposób:



Furfurol jest to ciecz o silnym charakterystycznym zapachu, przypominającym zapach pieczonego chleba lub otręb (stąd nazwa od łacińskiego: furfur = otręby). Ciężar właściwy furfuruolu 1.16, temperatura wrzenia — 161,7°C.

W stanie czystym furfurol jest bezbarwny, jednak przy przechowywaniu ciemnieje i staje się brązowym, a jednocześnie przybiera charakter kwaśny. Przyczyną tego zjawiska jest samoutlenianie się aldehydu tlenem powietrza. Aby zapobiec ciemnieniu, dodawane są stabilizatory, z których najskuteczniejszymi okazały się trzeciorzędowe aminy (np. trójpropyloamina) i wielofenole (hydrochinon i pyrokatechina), oraz mydła alkaliczne.

Furfurol jest mało rozpuszczalny w wodzie, w normalnej temperaturze rozpuszcza się go około 8,5%. Przy podwyższeniu temperatury ilość ta dość szybko wzrasta.

Furfurol jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wielu produktów organicznych. Jeszcze lepszymi rozpuszczalnikami są jego pochodne: alkohol furfurolowy; alkohol tetrahydrofurfurolowy i wreszcie tetrahydrofuran — jeden z najlepszych rozpuszczalników chlorku poliwinylu.

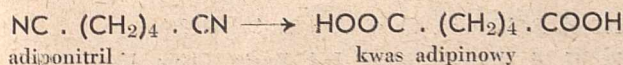
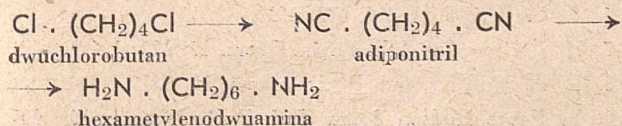
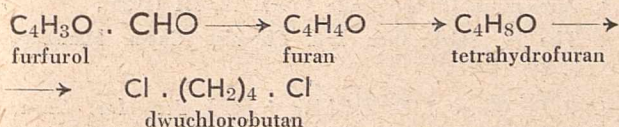
Wobec kwaśnych lub alkalicznych katalizatorów, furfurol reaguje bezpośrednio z fenolem. Żywicę wytwarza się przeważnie wobec kwaśnych katalizatorów. Ze względu na swoją cenę i wielką produkcję, a także na cenne właściwości, furfurol ma bardzo różnorodne zastosowanie przemysłowe:

Furfurol używa się:

1. jako rozpuszczalnik,
2. przy fabrykacji nitrocelulozy,
3. przy fabrykacji lakierów, past do obuwia itp.
4. do fabrykacji klejów z mlekiem kauczukowym,
5. do aromatyzowania tytoniu,
6. do otrzymywania pochodnych, zwłaszcza alkoholu tetrahydrofurfurolowego i tetrahydrofuranu; są to najlepsze rozpuszczalniki dla wielu trudno rozpuszczalnych substancji,
7. jako środek ochronny przeciw różnym szkodnikom roślinnym,
8. jako selektywny rozpuszczalnik dla wydzielania najlepszych gatunków olejów, (smarów lotniczych) przy rafinowaniu ropy naftowej,
9. do fabrykacji różnych mas plastycznych,
10. do fabrykacji nylonu z hexametylenodwuami-
nami i kwasu adipinowego.

Produkcja furfurolu wzrosła, zwłaszcza ostatnio, po odkryciu przez Cassa i Kirkpatricka, możliwości syntezy nylonu z furfurolu, jak to podało laboratorium amerykańskiej firmy Dupont.

Synteza ta wygląda w sposób następujący:



Kwas adipinowy plus hexametylenodwuamina = nylon.

Powyższa synteza w praktyce używana jest tylko do produkcji hexametylenodwuaminy, a kwas adipinowy otrzymują, jak dotąd z fenolu.

W celu uniezależnienia się od importu z zagranicy z jednej strony — a wykorzystania odpadków przemysłowych — z drugiej, niezbędnym jest zorganizowanie fabrykacji furfurolu w kraju.

Według Pringsheima w warunkach laboratoryjnych można otrzymać z różnych produktów, przez działanie suchą parą, w obecności chlorowodoru różne ilości furfurolu:

ze słomy	9,48 %	furfurolu
z łusek bawełny	10,11 %	"
z łusek owsa	6,72 %	"
z drzewa szpilkowego	3,72 %	"

Przy półtechnicznych próbach ten sam autor otrzymywał:

ze słomy	5,60 — 8,31 %	furfurolu
z drzewa szpilkowego	3,00 — 3,5 %	"

Do fabrycznej produkcji furfurolu dotychczas były używane tylko następujące materiały:

1) — łuski owsa, 2) — łuski kukurydzy, 3) — łuski bawełny, 4) — drzewo.

Przeróbka odpadków owsa i kukurydzy jest rozpowszechniona tam, gdzie przemysł mąki owsianej i produkcja kukurydzy są bardzo rozwinięte. Surowce te przerabiane są następującymi metodami:

1. **Łuski owsa** zmielone i oddzielone od ziaren zawierają 32 — 35 % pentozanów, 35 % celulozy i 10 — 15 % ligniny. Hydrolizę prowadzi się po zwilżeniu masy 5 % -ym kwasem siarkowym i parą wodną przy ciśnieniu 4 atm; następnie furfurol wydychuje się i oddestylowuje wodę na wieży destylacyjnej.

2. **Łuski kukurydzy:** rozdrobniona i zmielona masa jest ogrzewana z wodą w ciągu 2 godzin do temperatury 180 — 185°; stosunek wody do masy wynosi 4 : 1, wydajność — 6 % furfurolu. Powtórne ogrzewanie masy daje jeszcze 1, 76 %, czyli razem 7, 76 % furfurolu. Jako uboczne produkty powstają metanol, aldehyd i kwas octowy.

Przez dodanie kwasów reakcja zostaje przyspieszona i wydajność furfurolu zwiększa się. Przy dodaniu 0,75 % kwasu siarkowego (w stosunku do wagi kukurydzy), trzykrotnej ilości wody i ogrzewaniu w ciągu 2 godzin przy temperaturze 180°C, otrzymuje się około 9,74 % furfurolu od wagi masy.

3. Amerykańskie zakłady Du Pont de Nemours opatentowały w 1947 r. nowy sposób fabrykacji furfurolu z łusek bawełny i odpadków zbożowych, wg. którego zmielona masa surowców ogrzewana jest pod ciśnieniem 55 atm. z rozcieńczonym kwasem siarkowym, po czym otrzymany furfurol destylowany jest z parą wodną.

4. W Z.S.R.R. stosowane są analogiczne sposoby przeróbki odpadków przy zastosowaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego, lecz pod wyższym ciśnieniem.

5. **Otrzymywanie furfurułu z drzewa.** Według patentów Classena hydrolizę przeprowadza się za pomocą mieszaniny kwasów: solnego, siarkowego i siarkawego, co zdaniem autora, ma mieć specjalnie korzystne działanie. Najpierw trociny ogrzewane są pod ciśnieniem tylko z wodą, aby później kwas mógł łatwiej reagować, a następnie razem z wyżej wymienioną mieszaniną kwasową.

Reakcja hydrolizy wykonywana jest w autoklawie obrotowym wyłożonym kwasoodpornymi płytami, przy temperaturze 160 — 170°C, w ciągu 20 min. Potem są wydmuchiwane produkty lotne: furfuroł, metanol, aceton, aldehyd octowy, α -pinen, cymol.

Wydajność furfurułu miała wynosić 2,5%, glukozy — 36,5%. Jednak przy eksploatacji fabrycznej otrzymywano zawsze mniej niż 1% furfurułu.

Prócz tego fabryki, pracujące według metody Classena, miały bardzo wielkie trudności, w związku z aparaturą tak, iż zdaje się, że obecnie żaden zakład nie pracuje wg. tego sposobu.

6. Według metody stosowanej w Z.S.R.R., hydrolizę drzewa przeważnie szpilkowego przeprowadza się za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, w temperaturze 180 — 185°C, w autoklawach stałych, a zatem otrzymany furfuroł destyluje się dwukrotnie z parą wodną. Przy tej metodzie furfuroł jest pobocznym produktem przy fabrykacji alkoholu; otrzymuje się go w ilości około 0,5% w stosunku do masy suchego drewna.

Znaczne trudności przy otrzymywaniu furfurułu z drzewa szpilkowego powoduje oddzielenie terpentyny (α -pinen, cymol itp.), w czasie pierwszej destylacji, zwłaszcza przy przeróbce drzewa świeżego, zawierającego duże ilości terpenów. Po destylacji furfuroł oddzielany jest od terpentyny za pomocą gorącej wody, w której terpentyna się nie rozpuszcza a załym przez dekantację.

W naszych warunkach ilość odpadków zbożowych i innych roślinnych jest niewielka, ze względu na zużytkowanie ich do innych celów.

Trzeba zatem wziąć pod uwagę odpadki przemysłu drzewnego: trociny, wióry itp., których mamy pod dostatkiem na każdym tartaku.

Produkcja furfurułu będzie w tym wypadku połączona z fabrykacją szeregu cennych produktów: alkoholu etylowego, metylowego, drożdży, ligniny, terpentyny itd. Przed hydrolizą można jeszcze ekstrahować np. garbniki z drzewa dębowego. Hydroliza masy drzewnej jest najbardziej racjonalnym sposobem wykorzystania drzewa, a zwłaszcza jego odpadków. Biorąc pod uwagę, że i inne materiały, potrzebne do tej produkcji jak kwas siarkowy i wapno, są wyrabiane w kraju, to jeśli zorganizujemy fabryczną produkcję furfurułu, zdobędziemy szereg cennych artykułów uniezależniających się od ich importu z zagranicy.

Summary:

A method for manufacturing furfural by utilizing some waste material like: straw, sawdust, wood chips, shavings etc. has been given.

Literatura

1. F. Ullman, Enzykl. der techn. Chemie V, 442 — 447 (1930),
2. Anonymus, Chem. Trade Journ. 78, 407 (1926),
3. Anonymus, Chem. Trade Journ. 79, 761 (1926),
4. The H. Fairbrother, Ind. Chemist. Chem. Manufact. 3, 243 (1927),
5. C. S. Miner, J. P. Trickle i H. J. Brownlee, Chem. metallurg Engin. 27, 299, 362 (1922),
6. A. Classen (DRP 376, 418) 1918,
7. H. J. Brownlee, Ind. Engin. Chem. 19, 422 (1927),
8. D. H. Killiffer, Ind. Engin. Chem. 18, 1217 (1926),
9. La Forge Hudson Journ. Ind. Engin. Chem. 10, 925 (1918),
10. K. P. Monroe, Chem. Age 28, 332 (1920),
11. K. P. Monroe, Journ. Ind. Engin. Chem. 13, 133, 499, 823, (1921),
12. G. H. Mains, Ind. Engin. Chem. 15, 823, 1057, (1923),
13. G. H. Mains, Ind. Engin. Chem. 16, 130 (1924),
14. G. H. Mains, Ind. Engin. Chem. 16, 356 (1924),
15. H. Fringsheim, Cellulose chemie 2, 123 (1921),
16. J. Delmonte, British Plastics 17, Nr 191, 140—4 (1945),
17. A. P. Dunlop, P. R. Stout i S. Swadesh, Ind. Eng. Chem. 38, 705 (1946),
18. B. Szarkow, Hydrolizacja Promyslenność, (1947),
19. H. R. Fleck, Plastics 53' (1947),
20. S. D. Kirkpatrick, Chem. Engin. 54, 101 (1947).

Żywice furanowe

Inż. Tadeusz Wiśniewski

Termin „żywice furanowe” obejmuje tworzywa organiczne, otrzymywane przez kondensację, względnie polimeryzację, jakiejkolwiek pochodnej furanu samej, lub też z innymi związkami chemicznymi.

Najlepiej znaną i posiadającą najszersze zastosowanie pochodną furanową jest furfuroł. Aldehyd ten, świeżo przedestylowany, jest cieczą bezbarwną, o przyjemnym zapachu, wrzącą w temperaturze 164°, z biegiem czasu brunatniejącą. Furfuroł otrzymuje się przez hydrolizę, za pomocą kwasu siarkowego, solnego, albo pary przegrzanej, materiałów roślinnych, zawierających około 35% pentozanów, jak słoma, otręby i kolby kukurydzy. Ze skroplin, zawierających około 16% furfurołu, wyodrębnia się go pod ciśnieniem zmniejszonym. Pionierem w tej produkcji jest firma amerykańska The Quacker Oats Co, która, chcąc znaleźć zastosowanie dla ciągle wzrastającej ilości odpadków roślinnych, opracowała metody przemysłowe otrzymywania furfurołu i jest największym jego wytwórcą. Surowcem mogą być również drzewa liściaste, które zawierają 20 — 25% pentozanów. Niemcy otrzymywali w ten sposób furfuroł jako produkt uboczny przy zuckerzaniu drewna. Dzięki dużej reaktywności sprzężonych wiązań podwójnych pierścienia furanowego i grupy aldehydowej, furfuroł ma szerokie zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych. Najlepiej opracowaną i najważniejszą pod względem ilościowym jest kondensacja aldehydowa, jaka zachodzi przy otrzymywaniu żywicy fenolowo-furfurołowych. Furfuroł w tym wypadku reaguje, jak wszystkie α -podstawione aldehydy, kondensując z fenolem w środowisku kwaśnym, lub alkalicznym, analogicznie do reakcji fenolu z formaldehydem, lub acetaldehydem. Reakcja kondensacji jest egzotermiczna i, przy niedostatecznym odprowadzeniu ciepła, może zajść zbyt daleko, dając produkt, nienadający się do dalszego formowania.

Gdy jeden mol fenolu reaguje wobec kwasu, jako katalizatora, z mniej niż jednym molem furfurołu, to pierwszym produktem reakcji, jest dwuhydroksydwufenylofuranometan, powstały przez kondensację jednego mola furfurołu z dwoma molami fenolu. W dalszym przebiegu reakcji łączą się więcej grup fenolowych, dając w rezultacie nowolak — żywicę topliwą, kruchą i twardą.

Jest to polimer liniowy o względnie niskim ciężarze cząsteczkowym, prawdopodobnie 8 — 12 grup fenolowych w cząsteczce. Ponieważ w wyniku tej operacji podstawione zostają tylko dwa z możliwych trzech, zdolnych do reakcji, miejsc fenolu, produkt taki można kondensować dalej z dodatkiem nowych ilości furfurołu, lub też z innymi czynnikami kondensującymi, na żywicę termostaticzną o budowie siatkowej. Jest to typowa kondensacja dwustopniowa. Jeżeli na jeden mol fenolu wypada jeden, lub więcej moli furfurołu i zastosuje się katalizator zasadowy, to reakcja kondensacji przebiega dużo szybciej i w wypadku niedostatecznej regulacji ciepła może doprowadzić do masy nietopliwej i nierozpuszczalnej. Reakcję kondensacji można zatrzymać w takim momencie, kiedy produkt jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach spirytusowych i topi się w około 100°. Przy dalszym ogrzewaniu ten produkt pośredni kondensuje dalej przez grupy metylowe, dając polimer termostaticzny o budowie siatkowej, typowej dla żywicy fenolowo-aldehydowych jednostopniowych.

Produkty obu typów kondensacji miesza się zwykle z czynnikami modyfikującymi i używa jako proszków do prasowania, roztworów impregnujących, klei, lub powłok. We wszystkich tych zastosowaniach dla przejścia w stan termostaticzny potrzebne jest ciepło, względnie ciepło i ciśnienie. Głównym więc warunkiem zastosowania danego produktu jest zależność między jego płynnością w podwyższonej temperaturze, a czasem utwardzania. Zależność ta jest równie ważna przy prasowaniu, jak i przy klejeniu, czy powlekaniu. Mierzy się ją określając w stosunku do czasu szybkość wypływu żywicy przez mały otworek przy określonym ciśnieniu i temperaturze. Istnieje prawie ogólna zasada, że żywice i mieszanki do prasowania fenolowo-aldehydowe wykazują, zależnie od ciężaru cząsteczkowego użytego aldehydu różny stosunek płynności do czasu utwardzania; przy tym, zachowując pozostałe warunki niezmiennione, wzrost ciężaru cząsteczkowego aldehydu powoduje zwiększenie szybkości wypływu i wydłużenie okresu płynności. Żywice furfurołowe zawdzięczają swą długą i łatwą płynność także i działaniu pierścienia furanowego, który hamuje powstawanie gelu w czasie ostatecznej kondensacji, dzięki czemu,

żywica ta przechodzi bezpośrednio ze stanu A do C. Biorąc pod uwagę tylko czas utwardzania, to, ze względu na wymagania produkcji, dążącej do jak największej szybkości wytwarzania, ta cecha żywic furfurołowych mogłaby być uważana za niekorzystną w porównaniu z żywicami fenolowo-formaldehydowymi. Można jednak przez podwyższenie temperatury utwardzania do 200° skrócić bardzo wydatnie czas utwardzania bez szkody dla jakości wyrobu. Dla rozmaitych rodzajów wyrobów z tworzyw organicznych ta duża płynność w temperaturach bliskich utwardzenia jest własnością bardzo pożądaną, np.: przy prasowaniu głębokich i zawitych form, jak skrzynki do radioodbiorników itp., zmniejsza bowiem tendencję żywicy do przedwczesnego twardnienia przed całkowitym wypełnieniem formy, poza tym materiał ciekły łatwiej przenosi ciepło, dając w rezultacie krótszy czas pracy, dobrą wytrzymałość mechaniczną i wygląd zewnętrzny. Zależność między płynnością, a czasem utwardzenia daje się w pewnym zakresie zmieniać przez zmienianie sposobu przyrządzania żywicy. Żywica przygotowana w warunkach kwaśnych z mniej niż z jednego mola furfurołu na jeden mol fenolu i utwardzona dodatkiem sześciometylenoczteroaminy, dzięki wprowadzeniu grup formaldehydowych, posiada przy mniej więcej jednakowej płynności, czas utwardzania dużo krótszy, niż alkaliczna żywica fenolowo-furfurołowa. Odwrotnie, przez wprowadzenie do roztworu nowolaku hydrofuramidu, uzyskać można przedłużenie okresu płynności. Także zamiana fenolu na krezole, lub rezorcynę, daje powolniejszy przebieg reakcji utwardzania.

Te same zasady, co do produkcji i własności żywic fenolowo-furfurołowych, odnoszą się do produktów kondensacji furfurołu z mocznikiem i melaminą. Również łatwo reagują z furfurolem ketony i aminy aromatyczne, dając żywice o różnych własnościach. Charakterystyczny dla wszelkich żywic furfurołowych ciemny kolor spowodowany jest ubocznymi reakcjami utleniania, których uniknąć w praktyce nie można. Praktycznie nie została również jeszcze opracowana polimeryzacja kondensatów furfurołowych przez podwójne wiązania pierścienia furanowego.

Fakt, że furfuroł znajduje się w handlu w stanie bezwodnym, daje oszczędność zarówno w transporcie i przechowywaniu, jak i w samym procesie kondensacji, odpada bowiem konieczność odparowywania wody, jak to ma miejsce

przy produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych. Inną zaletą, to duża zdolność rozpuszczania, dzięki której furfuroł reaguje dużo szybciej z podstawionymi aminami i fenolami, niż to czyni formalina. Używając furfuroł w nadmiarze, który można potem usunąć przez destylację, utrzymać można w roztworze żywicę o wysokim stopniu polimeryzacji, co ułatwia mieszanie i regulację temperatury.

Następną pochodną furanu o dużym zastosowaniu w przemyśle tworzyw sztucznych jest alkohol furyłowy, otrzymywany z furfurołu przez jego uwodornienie na kontakcie niklowym, albo przez reakcję Canizarro. Jest to ciecz żółta, wrząca w 166 — 170°, rozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Ze związkami zawierającymi zdolne do reakcji grupy hydroksylowe alkohol furyłowy kondensuje przez wiązanie eterowe. Przykładem takiej kondensacji może być reakcja w środowisku wodnym między jednym molem alkoholu furyłowego, a dwoma molami dwumetylomocznika, w wyniku której powstaje lepki roztwór koloru jasnej ambry, dający się utwardzać w 150°, a w środowisku o pH = 3,5 - 4 — w temperaturach rzędu 80 — 100°. Żywice tego typu mają zastosowanie w produkcji materiałów uwarstwionych i klejów. Mają one większą odporność na wodę, niż żywice mocznikowo-formaldehydowe. Możliwe są również analogiczne reakcje między alkoholem furyłowym, a metylofenolami, metylolelaminą i inn. Zmieniając zawartość pochodnej furanowej otrzymuje się produkty o różnej rozpuszczalności w wodzie, przy tym intensywność zabarwienia jest funkcją ilości alkoholu furyłowego.

Pod działaniem mocnych kwasów alkohol furyłowy kondensuje sam w reakcji silnie egzotermicznej, prawie wybuchowej, dając produkt termoutwardzalny o wyjątkowej odporności na kwasy i alkalia. W polimerze takim poszczególne pierścienie furanowe są związane za pomocą mostków metylenowych. Regulując temperaturę reakcji i pH, oraz zubożając mieszaninę w odpowiedniej chwili, otrzymuje się żywicę o dowolnej lepkości. Reakcja ta daje się prowadzić w sposób ciągły. Kondensacja polega na wydzieleniu cząsteczki wody kosztem grupy hydroksylowej alkoholu i wodoru z pierścienia sąsiedniego. Utwardzanie zachodzi prawdopodobnie dzięki polimeryzacji wiązań nienasyconych pierścieni furanowych w sąsiadujących ze sobą

łańcuchach. Lepkie żywice pośrednie nadają się do spajania artykułów ceramicznych i produkcji aparatury chemicznej. Kondensację można przeprowadzić „in situ”, tzn. dany przedmiot nasycić alkoholem furylowym, a następnie poddać działaniu kwasu. Liczne możliwości zastosowania i modyfikacji tej reakcji są jeszcze niewykorzystane.

Mimo istnienia w pierścieniu furanowym dwóch sprzężonych wiązań podwójnych, nie znany jest wypadek czystej polimeryzacji addycyjnej, takiej, jaka zachodzi w związkach winylowych pod wpływem nadftlenków — nadftlenki bowiem utleniają furan. Polimeryzacja tego typu zachodzi natomiast w pewnym stopniu w stadium utwardzania polikondensatów furanowych w podwyższonej temperaturze i wobec katalizatorów kwaśnych. Również wykorzystanie reakcji Dielsa Aldera do kopolimeryzacji alkoholu furylowego z innymi związkami pozostaje sprawą otwartą.

Zastosowanie żywic furanowych jest, dzięki ich właściwościom chemicznym i fizycznym, bardzo duże i wzrasta z każdym rokiem. Poniżej podane są najbardziej charakterystyczne zastosowania.

Kleje do łączenia tworzyw termoplastycznych, wyrobów z kauczuku naturalnego i syntetycznego, oraz kamionki są doskonale przyczepne do gładkich, polerowanych powierzchni i wykazują wytrzymałość na ścinanie często wyższą, niż klejony materiał. Odporność na działanie wilgoci przewyższa kleje fenolowe. Są one ciekłe, tak, że nie potrzeba dodawać rozpuszczalnika, i posiadają długi okres przechowywania. Zależnie od recepty oraz od ilości dodanego kwaśnego katalizatora, mogą one tężeć już na zimno, lecz moc maksymalną osiąga się dopiero po utwardzeniu w wyższych temperaturach.

Impregnacja.

Żywice furanowe o niskiej lepkości mają szczególne zastosowanie do impregnacji wyrobów gipsowych, nadając im, poza ciemnym zabarwieniem, silny połysk, przypominający odlewy metalowe. Utwardzenie w temperaturze 170 — 180° trwa jedną dobę. Również bloki węglowe i grafitowe impregnuje się żywicami furanowymi celem osiągnięcia lepszej wytrzymałości chemicznej i mechanicznej. Impregnowane tkaniny z włókna szklanego znalazły zastosowanie do izolacji cieplnej rurociągów oraz w akumulatorach elektrycznych. Nowością jest impregnacja wyrobów z miazgi papierowej,

utwardzanych tylko w podwyższonej temperaturze bez ciśnienia.

Powłoki z żywic furanowych nakłada się przez zanurzanie lub natrysk. Zwykle są one czarne, błyszczące i twarde i wykazują dużą odporność na chemikalia i temperaturę (do 190°). Produkowane są gatunki twardniejące na zimno, lub na gorąco. Stosuje się je do cementu i kamionki, dla zmniejszenia porowatości, oraz do stali, gdyż mają bardzo zbliżony współczynnik rozszerzalności.

Żywice lane.

Dzięki niskiej lepkości żywic furanowych można do nich wprowadzić ponad 50% wypełniacza i, tym samym, poprawić ich właściwości mechaniczne. Cechą charakterystyczną takich odlewów jest bardzo mały skurcz, silny połysk, wysoka udarność i odporność na chemikalia. Temperatura zestalania jest dość niska. Stosuje się je głównie jako domieszki do żywic fenolowo-formaldehydowych.

Żywice furanowe mają również zastosowanie jako materiał do formowania pod ciśnieniem — otrzymane w ten sposób kształtki przypominają ebonit. Pewne gatunki żywic furanowych używa się jako wypełniaczy do kauczuku syntetycznego, ulepszając w ten sposób jego odporność na pęczniecie pod wpływem olejów i związków aromatycznych.

Poza wyżej omówioną kondensacją związków furanowych: alkoholu furylowego i furfurołu, ten ostatni jest surowcem dla licznych reakcji chemicznych, produkty których mogą mieć zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych. Oto krótkie ich wyliczenie:

Utlenianie furfurołu w fazie gazowej prowadzi do otrzymania kwasu maleinowego i dalej bezwodnika maleinowego. Przez reakcję furfurołu z dwuazometanem otrzymuje się keton furylometylowy. Keton ten powstaje również w wyniku reakcji między furanem a chlorkiem acetylu, wobec chlorku cynowego. Z formaldehydem keton furylo - metylowy daje zdolny do polimeryzacji keton furylo - winylowy. Z furfurołu i cyjanku benzylu powstaje nityl α -furylo- β -furylo-akrylowy. Z acetaldehydem furfuroł daje β -furylo-akroleinę, która kondensuje dalej z acetonem na produkt zdolny do reakcji polimeryzacji. Nadmiar acetaldehydu prowadzi do powstawania aldehydu furylo-polienowego. Kwas β -furylo-akrylowy moż-

na otrzymać w trojaki sposób: 1) przez β -furyloakrylan etylu; 2) przez reakcję z malonianem etylu i 3) bezpośrednio przez acetylowanie i dehydratację. Związek ten, poza zdolnością do polimeryzacji na wzór kwasu akrylowego, posiada ciekawą własność, że w pewnych warunkach traci CO_2 i przechodzi w winylo-furan, odpowiednik styrenu. Przeprowadzając furfural z parą wodną w temp. 400° nad katalizatorem $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, zawierającym mangan, lub żelazo, otrzymuje się furan, który, uwodorniony na kontakcie niklowym, przechodzi w czterowodorofuran. Ten związek pod wpływem chlorowodoru, daje 1,4, dwuchlorobutan. Reakcję tę można prowadzić albo pod ciśnieniem normalnym, wobec chlorowodoru amin, ZnCl_2 , lub stężonego kwasu siarkowego, albo w temp. 180° , pod ciśnieniem zwiększonym, stosując zamiast gazowego chlorowodoru jego roztwór wodny. Dwuchlorobutan reaguje z cyjankiem sodu, dając adyponitryl, z którego otrzymuje się zarówno kwas adypinowy, jak i sześciometylenodwuaminę, oba surowce niezbędne do produkcji nylonu. Ta metoda opracowana została w firmie Du Pont de Nemours i ogłoszona w marcu 1947 roku.

Jak widać z przedstawionego tu zarysu, badania nad zużytkowaniem odpadków rolniczych, które w rezultacie dały masową produkcję fur-

furołu, doprowadziły dalej do otrzymania nowych tworzyw organicznych, o niezwykle cennych właściwościach i odciążyły przemysł chemiczny zmniejszając zapotrzebowanie fenolu. Biorąc pod uwagę praktycznie nieograniczone możliwości surowcowe, należy się spodziewać dalszego rozwoju żywic furanowych, tak pod względem tonażowym, jak i jakościowym i różnorodności otrzymywanych produktów.

Summary:

A survey of application of furan derivatives in the plastics industry has been made. The author gives a brief description of production methods of some of the more important furan resins. Methods of obtaining phenol-furfural and other resins as well as their properties and application (varnishes, glues, cast resins etc) are discussed. The possibilities of using furfural for some other reaction in the plastics field are discussed.

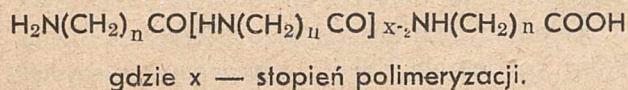
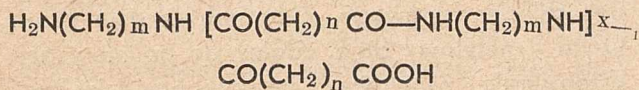
Literatura:

- 1) Anon. Modern Plastics, **23**, (11) 126, (1946).
- 2) Chamberlain J.M.W. & Delmonte J. Modern Plastics Encyclopedia 1946.
- 3) Delmonte J. Plastics **2**, (2) 60, (1945).
- 4) Delmonte Modern Plastics, **21**, (6) 102, (1947).
- 5) Delmonte Modern Plastics Encyclopedia 1947, 73.
- 6) Ellis C. The Chemistry of Synthetic Resins, 1935.
- 7) Fleck H. R. Plastics (London) **11**, 534, (1947).
- 8) Norton A. J. Ind. Engng. Chem. **40**, 236, (1948).

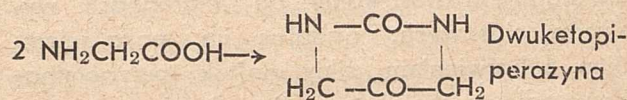
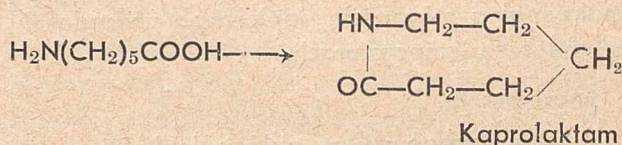
Poliamidy

Mgr Marian Wajnryb

Pod nazwą poliamidy rozumiemy polimery, otrzymane przez kondensację aminokwasów lub dwuamin z kwasami dwukarboksylowymi. Możliwe są dwa kierunki tej reakcji. 1) Cząsteczki wyjściowe łączą się w otwarty łańcuch, posiadający na końcach wolną grupę kwasową lub aminową:



2) Cząsteczki zamykają się w pierścień, który nie posiada już grup aktywnych:



Reakcje, prowadzące do otrzymania wysokich polimerów, muszą jednak być jednokierunkowe, gdyż wymywanie produktów ubocznych z polimeru jest rzeczą bardzo trudną, o ile w ogóle możliwą. Dlatego zdolność tworzenia pierścieni jest poważną przeszkodą przy otrzymywaniu poliamidów.

Carothers¹⁾ wykazał, że zdolność tworzenia pierścieni zależy głównie od rozmiarów powstającego pierścienia. Tam gdzie może powstać pierścień 5-cio lub 6-cio członowy — polimery nie tworzą się. Przy ogrzewaniu stopionego kwasu aminokapronowego obok polimeru powstaje pierścień 7-mio członowy. Pierścień 8-mio członowy kwasu ϵ -aminoheptylowego nie powstaje w tych warunkach, chociaż otrzymany inną drogą jest związkiem trwałym. W tych warunkach większe pierścienie również nie powstają, otrzymuje się tylko polimery.

Większe pierścienie są związkami trwałymi, a trudności ich otrzymania są raczej pochodzenia kinetycznego. W porównaniu do prawdopodobieństwa spotkania odpowiedniego końca sąsiedniej cząsteczki prawdopodobieństwo zetknięcia się dwóch końców długiej cząsteczki jest bardzo małe. W bardzo rozcieńczonych roztworach łatwo można otrzymać bardzo wielkie pierścienie.

Spostrzeżenia co do powstawania polimerów przy ogrzewaniu stopionych aminokwasów znajdujemy również i w starszej literaturze; jednak wtedy były to produkty niepożądane, badaniem których nikt się nie zajmował. Metody badań polimerów zostały, zresztą, rozwinięte dopiero w ostatnim ćwierćwieczu. Systematyczne opracowanie dziedziny poliamidów jest zasługą W. H. Carothersa i jego współpracowników. Prace te, podjęte w roku 1928-ym doprowadziły w 1932-im do spostrzeżenia, że z polimerów dają się otrzymać włókna, które po rozciąganiu wykazują dużą wytrzymałość mechaniczną. Ilość prac opublikowanych jest dość niewielka, szczególnie po roku 1932-im. Patenty Carothersa ogłoszone w roku 1938 (Carothers umarł w roku 1937), wskazują na znacznie szerszy zakres badań, niż to wynika z opublikowanych prac naukowych.

Zasługą Carothersa było odkrycie, że włókna można otrzymywać z poliamidów o ciężarze cząsteczkowym, przewyższającym 10.000. Dla takich polimerów wprowadził on niezbyt udaną nazwę superpoliamidów, którą spotykamy gdzieś niedługo jeszcze dzisiaj. On opracował również teoretycznie i doświadczalnie metody otrzymywania takich superpoliamidów²⁾.

W tworzeniu się polimerów liniowych mogą brać udział tylko cząsteczki związków dwufunkcyjnych. Kwas jednozasadowy lub amina, rea-

gując z końcową grupą cząsteczki polimeru, pozabawiają ją zdolności reagowania i przerywają wzrost cząsteczki. Stąd obecność takich domieszek, jak również innych związków jednofunkcyjnych, mogących reagować z grupami $-\text{NH}_2$ lub $-\text{COOH}$, obniża stopień polimeryzacji. Wysoka czystość ingredientów jest nieodzownym warunkiem otrzymania poliamidów o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

W wypadku kondensacji dwuamin z kwasami dwukarboksylowymi nadmiar jednego z ingredientów działa podobnie do domieszek jednofunkcyjnych. Np., jeżeli wziąć do kondensacji nadmiar dwuaminy to po pewnym czasie cała ilość kwasu zostanie zużyta, wytworzone cząsteczki będą miały na obu końcach grupy aminowe i reakcja zatrzyma się. Dlatego też aby otrzymać polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym należy brać oba ingredienty w dokładnie równoważnych ilościach.

Przy zachowaniu tych ostrożności, teoretycznie nie ma górnej granicy długości cząsteczek polimeru. Wzrost cząsteczek ogranicza się tylko czasem trwania reakcji, szybkość której, w miarę zwiększania się stopnia polimeryzacji, silnie spada wskutek utrudnionej dyfuzji.

Okoliczność ta stwarza poważne trudności w otrzymaniu jednorodnej przędzy z roztopionego poliamidu, gdyż zachodząca nadal kondensacja stopniowo zmienia jego lepkość. Dodanie dokładnie obliczonej ilości kwasu octowego lub oleinowego, albo nadmiaru jednego z ingredientów, pozwala otrzymywać polimer o „stabilizowanej lepkości”, w którym reakcja kondensacji dochodzi do końca i dalej iść nie może. Rozmiary, w ten sposób otrzymanych cząsteczek polimeru, łatwo obliczyć z góry z ilości dodanego stabilizatora według prostej zależności

$$p = \frac{N_0}{N}$$

gdzie p — osiągnięty stopień polimeryzacji,
 N — ilość cząsteczek polimeru równa ilości cząsteczek „stabilizatora”,
 N_0 — ilość cząsteczek monomeru, pod

którym rozumiemy wyjściowy aminokwas, albo sól otrzymaną z jednej cząsteczki dwuaminy i jednej cząsteczki kwasu.

Np.³⁾ polimer otrzymany z pentametylenodwuaminy i kwasu sebacynowego, stabilizowany dodatkiem tego kwasu w ilości 2,5%, zachował przy temperaturze 218°C stałą lepkość roztopionej masy. Lepkość zmieniała się w ciągu 5,5 godzin z 480 do 515 poise. Niestabilizowany polimer w tych samych warunkach w ciągu 2-ch godzin zwiększył lepkość 5-ciokrotnie do 2290 poise.

Możliwość zastosowania związków jednofunkcyjnych, jako stabilizatorów lepkości, wskazuje na to, że w przebiegu reakcji istnieje stale pewien stan równowagi, to jest, że jednocześnie może zachodzić również reakcja hydrolizy. W przeciwnym wypadku stabilizator byłby bardzo wcześniej wyczerpany na wytworzenie niskich polimerów.

Do tego samego wniosku dochodzą Korszak i Zamiatina⁴⁾ na podstawie badań polidyspersji cząsteczkowej nylonu. Krzywa podziału ciężarów cząsteczkowych nylonu różni się znacznie od odpowiednich krzywych polimerów winylowych. W nylonie około 85% masy składa się z cząsteczek praktycznie o jednakowej długości, 15% z mniejszych cząsteczek, a większych nie ma wcale.

Tak np., w jednej z prób nylonu, o średnim ciężarze cząsteczkowym oznaczonym z lepkości 9260, autorzy otrzymali 6 następujących frakcji:

Nr frakcji	masa frakcji w % od ogólnej masy	ciężar cząst. frakcji (z pomiarów lepkości)
1	28,6	10 811
2	28,8	9 680
3	28,5	9 500
4	4,7	7 514
5	7,3	5 701
6	2,1	2 803

Tę stosunkowo wysoką jednorodność ciężarów cząsteczkowych autorzy objaśniają pewnym stanem równowagi, który ustala się w czasie kondensacji, dzięki odwracalności tej reakcji w warunkach, w których się ją przeprowadza.

Otrzymywanie polimidów z aminokwasów

α -aminokwasy typu $R-CH(NH_2)COOH$ były przedmiotem szczególnego zainteresowania, gdyż do nich należą wszystkie aminokwasy, wchodzące w skład białka. W laboratorium udawało się je łączyć w stosunkowo niewielkie polimery, identyczne z produktami hydrolizy białka — polipeptydami; metody jednak stosowane w tym celu nie pozwalały otrzymać wysokich polimerów. Próby otrzymania z nich wysokich polimerów metodami stosowanymi przy kondensacji wyższych aminokwasów, stale zawodzą. Głównym produktem reakcji są pochodne dwuketopiperazyny. Pacsu⁵⁾ otrzymał polimer glicyny CH_2NH_2COOH o stopniu polimeryzacji 96; głównym jednak produktem reakcji była dwuketopiperazyna.

Prasa angielska⁶⁾ donosi o odkryciu możliwości otrzymania wysokich poliamidów z β -aminokwasów. β -aminokwasy o ogólnym wzorze $R-CHNH_2-CH_2-COOH$ przy ogrzewaniu tracą amoniak, przechodząc w pochodne kwasu akrylowego. Według danych angielskich okazuje się, że jeśli wodór przy α -węglu podstawić przez jakiś rodnik, to kondensacja daje się przeprowadzić i pozwala otrzymać wysokie polimery o własnościach zbliżonych do własności nylonu. Podobno również zostały opracowane nowe tanie i proste sposoby syntezy tych aminokwasów. W tej chwili najbardziej obiecującym jest kwas β -aminopivalinowy.

λ i δ -aminokwasy tworzą z łatwością pierścienie 5-cio i 6-cio członowe, ale nie zdradzają żadnej tendencji do tworzenia polimerów.

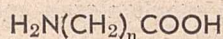
Nie ulega jednak wątpliwości, że w tej dziedzinie ostatnie słowo nie zostało jeszcze wypowiedziane. Luźne wiadomości, które znajdujemy w literaturze, świadczą o tym, że prowadzone są intensywne badania nad syntezą poliamidów z niższych aminokwasów.

Kwas ϵ -aminokapronowy był przedmiotem najbardziej obszernych badań. Carothers¹⁾ stwierdził, że kondensacja jego daje mieszaninę 20 — 30% kaprolaktamu i 70 — 80% polimeru. Podobny wynik otrzymał również Braun²⁾ w 1907 r. Innym badaczom udało się przekroczyć taką wydajność polimeru, lecz zawsze otrzymuje się pewną ilość kaprolaktamu. Kondensację można prowadzić, albo wychodząc z kwasu ϵ -aminokapronowego, albo z kaprolaktamu w obecności wody. W ostatnim wypadku

reakcja przebiega poprzez kwas ϵ -aminokapronowy. Według danych przemysłu niemieckiego⁸⁾ otrzymany polimer zawiera 9—10% kaprolaktamu, a przemyty, zawiera 4—5% kaprolaktamu. Przy ogrzaniu do 275°C, zawartość kaprolaktamu wzrastała w ciągu 2-ch godzin z 2% do 4,5%.

Caro'hersowi nie udało się wywołać polimeryzacji kaprolaktamu „ani z katalizatorem, ani bez katalizatora”; niedawno jednak reakcję tę przeprowadził Hanford⁹⁾. Polimeryzacja bezwodnego kaprolaktamu w obecności małej ilości katalizatora Na, Li albo nieco mniej aktywnych Mg i Ca, zachodzi w atmosferze beztlenowej przy temperaturze 200—280°C. Przy ogrzaniu do 100° powstaje sól dodanego metalu, a przy temperaturze 200—280° następuje szybka polimeryzacja. I w tym wypadku polimer zawiera 3—7% monomeru.

Coffman¹⁰⁾, jeden ze współpracowników Caro'thersa, przytacza dane o kondensacji wyższych aminokwasów. Badane były aminokwasy o ogólnym wzorze



gdzie n było 6, 7, 8, 9, 10 i 11. Wyjściowymi surowcami dla kondensacji były same aminokwasy, ich estry lub nityle. Dla $n = 6, 7, 8$ kondensowano również odpowiednie laktamy. Wszystkie polimery były mikrokryształiczne, miały wyraźny punkt topnienia i dużą wytrzymałość mechaniczną.

Temperatura topnienia polimeru zależy od metody jej oznaczania. W temperaturach topnienia, poliamidy rozkładają się pod działaniem powietrza; oznaczenia prowadzone bez dostępu powietrza (pod warstwą rtęci) dają zawsze temperaturę o 10—14° wyższą, niż oznaczenia na bloku Maquenna na powietrzu.

Temperatura topnienia polimerów na powietrzu

n	temp. top.	n	temp. top.
6	205°C	10	176°C
7	224°	11	180°
8	178°	17	147°
9	195°		

Kondensację prowadzi się w temperaturze powyżej 200°C, początkowo dla uniknięcia strat pod ciśnieniem, później zaś w celu otrzymania wysokich polimerów wodę odciąga się pod próżnią.

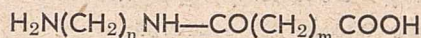
Otrzymywanie polimerów z dwuamin i kwasów dwuzasadowych

Coffman³⁾ daje przegląd poliamidów otrzymanych w laboratoriach firmy Dupont pod kierownictwem Caro'thersa oraz później. Były zbádane liczne pary dwuamin typu $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ dla n od 4 do 12 i kwasów typu



dla m od 4 do 16. Wysokie polimery otrzymywano z łatwością dla par, gdzie $m + n$ było co najmniej 10.

Najpierw przygotowano zawsze t.zw. sól



przez zmieszanie alkoholowych roztworów dwuamin i kwasu, wziętych w równoważnych ilościach. Dla dokładności zubożnienie kontrolowano elektrometrycznie. Sól wypadła z roztworu w postaci krystalicznej i była dostatecznie czysta do kondensacji.

Temperatura topnienia soli

amina n	kwas m	temp. top. t°C	amina n	kwas m	temp. top. t°C
4	4 (adyp)	204	9	4	125
4	5	138	9	8	159
4	7	175	10	4	142
5	8	129	10	8	178
6	4	183	11	8	153
6	8	170	12	4	144
8	4	153	12	8	157
8	8	164			

Kondensację przeprowadza się tak samo jak dla aminokwasów; początkowo pod ciśnieniem, pod koniec zaś dla odciągnięcia wody — w próżni.

W obu typach poliamidów, otrzymanych z aminokwasów czy też z dwuamin i kwasów dwuzasadowych, temperatury topnienia zmniejszają się w miarę zwiększania się łańcucha polimetylenowego. Zmiany te nie są równomierne: aminy i kwasy o parzystej liczbie atomów węgla tworzą polimery o temperaturach topnienia wyższych, aniżeli temperatury topnienia polimerów z najbliższych homologów nieparzystych. Polimery utworzone z aminokwasów, mają wyższe temperatury topnienia przy nieparzystej ilości grup metylenowych.

Chociaż nazwa patentowa nylon pokrywa wszystkie opisane poliamidy, to jednak praktyczne znaczenie uzyskał tylko jeden z nich, otrzymany z heksametylenodwuaminą i kwasu adypinowego (nylon 66). Tylko z niego produkuje się przedzę nylonową. Pewne znaczenie ma jeszcze

Temperatury topnienia polimerów na powietrzu

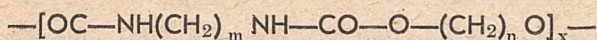
amina n= kwas (m=)		2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	piper- azyne
adypinowy	(4)		278	223	250	226	235	204	230		208	
pimelinowy	(5)		233	183	202	196						
suberynowy	(6)		250	202	215		200					
azelainowy	(7)		223	178	185			162				
sebacynowy	(8)	254	239	195	209	187	197	174	194	168	171	153
undekanowy	(9)		208	173								
	(12)			178					170			
	(16)			167								

nylon 610 (heksametylenodwuamina i kwas sebacynowy), stosowany głównie do wyrobu sztucznego włosa do szczotek.

O wyborze zdecydowała wysoka temperatura topnienia oraz stosunkowa dostępność substancji wyjściowych. Heksametylenodwuamina i kwas adypinowy otrzymuje się z fenolu, kwas sebacynowy — z oleju rycynowego.

W Niemczech produkcja poliamidów opierała się głównie na polimerze otrzymanym z kondensacji kwasu ϵ -aminokapronowego, otrzymywanego również z fenolu. W ostatnim okresie wojny fenolu nie wystarczało i Niemcy czynili wysiłki celem zastąpienia go innymi surowcami. Osiągnięcia w tej dziedzinie nie były doprowadzone do skali technicznej.

Poza tym, w Niemczech były prowadzone bardzo rozległe badania nad otrzymaniem t.zw. poliuretanów, których właściwie nie można już zaliczyć do poliamidów. Nie dały one zresztą zadowalniających wyników, jeśli chodzi o zastosowanie dla włókien. Ogólny wzór poliuretanów jest następujący:



Techniczny produkt miał $m = 6$, $n = 4$.

Produkty te w Niemczech były dla przędzy wypuszczane pod nazwą perlonów a dla tworzyw sztucznych igamidów.

Perlon T = Igamid A = Nylon 66

Perlon L = Igamid B = Nylon 6 (polimer kaprolaktamu)

Perlon U = Igamid U (poliuretany)

Igamidy mieszane stosowano tam, gdzie chodziło o większą elastyczność, np. do sztucznych skór.

MIKROSTRUKTURA POLIAMIDÓW

Ciężar cząsteczkowy nylonu 66 wynosi 10.000 — 20.000, a długość cząsteczki 600 — 1200 atomów w łańcuchu.

Przy tak niewielkich rozmiarach cząsteczek jego wysoka wytrzymałość jest zdumiewająca. Staudinger¹¹⁾ obliczył, że przy takim ciężarze cząsteczkowym, albo przy równej długości łańcucha, celuloza nie miałaby żadnej wartości praktycznej.

Dwie podstawowe przyczyny określają strukturę i własności mechaniczne nylonu: jego silnie wyrażona skłonność do krystalizacji i znaczne siły międzycząsteczkowe (kohezji), wywołane przede wszystkim wzajemnym oddziaływaniem grup —CO— i —NH— , które przy małych odległościach tworzą wiązania wodorowe o dużej energii.

Krystalizacja poliamidów zachodzi z wielką prędkością przy oziębianiu zastygniętej masy. Powstające przy tym krystality tworzą kuliste skupienia, które często można obserwować nawet bez powiększenia. Carothers, który pierwszy opisał te skupienia, nazwał je sferulitami. Własności tych sferulitów i znaczenie ich dla nylonu 66 były niedawno zbadane dokładniej¹²⁾. Tylko w postaci cienkich włókien udaje się oziębić masę tak prędko, że warstwa zewnętrzna jest zupełnie bezpostaciowa, a wewnątrz, wzdłuż osi leżą drobne sferulity, które nadają włóknu nieprzezroczystość. Przy rozciąganiu na zimno, krystality orientują się w kierunku osi włókna, które staje się przezroczystym. Porównanie wytrzymałości większej ilości prób gotowej przędzy z jednej partii wykazało, że włókna matowe (a więc, zawierające jeszcze nieorientowane krystality) stale miały wytrzymałość niższą, niż włókna przezroczyste (4,0 — 4,6 gr/denier wobec 5,1 — 5,2 gr/denier dla włókien przezroczystych).

W żyłkach, przeznaczonych na włosie dla szczotek, a tymbardziej w odlewach, dzięki mniejszej prędkości ochłodzenia ilość i rozmiary sferulitów są większe. One nadają tym wyrobom nieprzezroczystość i niezdolność do rozciągania się na zimno. Przez ogrzewanie sferulity dają się usunąć dopiero przy temperaturze bliskiej punktu topnienia. W czasie zaś ochładzania, powstawanie ich zachodzi do temp. 235°. Niżej 230°C krystalizacja nie zachodzi.

Pomiary szybkości ochłodzenia poliamidów¹³⁾ dały nieco inny wynik. Wyraźną przerwę w ochłodzeniu, świadczącą o zachodzącej krystalizacji, można było stwierdzić przy temperaturze około 9° poniżej punktu krzepnięcia.

Struktura polimerów posiadających zdolność do krystalizacji jest już dziś wyjaśniona w wielu szczegółach. Elementami tej struktury są kryształity oraz środowisko bezpostaciowe, różniące się własnościami fizycznymi, lecz niezupełnie niezależne od siebie. Długość kryształitów jest znacznie mniejsza od cząsteczek, dlatego poszczególne cząsteczki wystają końcami poza obręb kryształitu, wchodząc w środowisko bezpostaciowe, a czasami znowu w skład innego kryształitu. Jednostką konstrukcyjną w kryształitach nie są cząsteczki, lecz ich części. Wyraźne odgraniczenie kryształitów i środowiska bezpostaciowego jest może pewnym uproszczeniem. Są to krańcowości, między którymi leżą wszystkie możliwe stopnie uporządkowania.

W kryształitach cząsteczki są ułożone blisko, równolegle i w sposób odpowiedni (CO na przeciw NH), co zapewnia największe możliwe siły kohezji pochodzące głównie ze wzajemnego oddziaływania grup CO i NH. Dla ilustracji wystarczy porównać własności polietylenu, o równie silnie wyrażonej skłonności do krystalizacji, z własnościami nylonu 66, w którego łańcuchu polimetylenowym w sposób regularny włączone są grupy CO i NH.

	polietylen	nylon 66
temp. topnienia	115° — 100°C	265°C
wytrzymałość	1,6 — 0,8 kg/mm ²	60 kg/mm ²

Stosunek fazy bezpostaciowej i krystalicznej nie zmienia się przy odkształceniach elastycznych. Natomiast przy rozciąganiu przędzy, które ma tak wielkie znaczenie dla nylonu, cząsteczki, wchodzące w skład części bezpostaciowej, wyprostowują się, układają się równolegle i ślizgają się tak długo, dopóki ich grupy polarne nie

znajdą się naprzeciw odpowiednich grup sąsiednich cząsteczek. W ten sposób osiąga się uporządkowanie cząsteczek, a więc zwiększenie części krystalicznej.

Polimery, otrzymane z jednego aminokwasu, albo z jednej „solii”, mają budowę drobnokrystaliczną, stosunkowo wyraźną temperaturę topnienia, oraz dużą wytrzymałość. Wprowadzenie nieregularności w budowę cząsteczki, przez zastosowanie mieszaniny kilku kwasów z jedną lub kilku dwuaminami, zmniejsza skłonność do krystalizacji i średnie siły kohezji. Takie mieszanki są plastyczne w szerszych granicach temperatur, łatwo dają polimery przezroczyste i są bardziej elastyczne. Takie poliamidy mają jednak temperatury topnienia niższe i wytrzymałość mechaniczną mniejszą, niż poliamidy proste. Poliamidy „mieszane” nie nadają się na włókna, ale na tworzywa i sztuczną skórę nadają się lepiej niż poliamidy proste. Niedawno Catlin¹⁴⁾ opublikował obszernie i systematyczne badania nad własnościami polimerów, otrzymanych przez kondensację mieszaniny soli 66, 610 i kwasu ε-aminokaprowego. Polimer otrzymany z mieszaniny 40% soli, 66% i 60% kaprolaktamu miał temp. topnienia 154° — 156°C, a polimer z potrójnej mieszanki miał temperaturę najniższą 145°C.

Podobny wpływ na własności polimeru ma wprowadzenie przy kondensacji amin drugorzędowych. Zastąpienie wodoru w grupie aminowej przez rodnik organiczny, uniemożliwia powstawanie wiązań wodorowych, a jednocześnie rodnik taki stwarza (zależne od jego rozmiarów) przeszkody przestrzenne dla ścisłego ułożenia cząsteczek.

Już Carothers próbował kondensować¹⁵⁾ dwuaminy drugorzędowe (metylenowane przy azocie) z kwasami dwukarboksylowymi. Później do tego kilkakrotnie powracano. Produkt w ten sposób otrzymany ma własności zbliżone do kauczuku i otrzymał nazwę nylonu elastycznego. Whittbecker¹⁶⁾ przeprowadził obszernie badania nad wpływem na własności nylonu podstawników przy azocie, ich rozmiarów oraz ilości i sposobu rozmieszczania w łańcuchu cząsteczki. Ilość podstawionych grup aminowych w cząsteczce nylonu oraz do pewnego stopnia sposób ich rozmieszczenia, kontrolował autor, stosując do kondensacji mieszaniny dwuaminy dwupodstawionej, jednopodstawionej oraz niepodstawionej.

Najmniejszy wpływ, jako podstawnik miała grupa metylowa. Inne grupy, jak etylowa, izobutyłowa, cykloheksylowa i benzylowa mniej się różniły między sobą. Niżej są podane własności nylonu 610, zawierającego 60% dwuaminy dwupodstawionej i 40% niepodstawionej.

podstawiony rodnik	temp. top	wytrzymałość gr/denier	wydłużenie elastyczne	elastyczność %
metyl	147°C	1,45	60%	—
benzyl	142	1,42	350%	95%
izobutyl	146	1,00	350%	93%
etyl	140	0,75	360%	93%

Zwiększenie ilości podstawionych grup aminowych wpływa na zwiększenie wydłużenia elastycznego i zmniejszenie zdolności do rozciągania się na zimno w ten sposób, że suma ich pozostaje stałą. W obecności powyżej 75% podstawnika, odkształcenia stają się w coraz większym stopniu plastycznymi. 100% dwuaminy jednopodstawionej wpływa na własności nylonu znacznie silniej, niż mieszanina składająca się z 50% — dwuaminy dwupodstawionej i 50% — niepodstawionej, mimo równej ilości podstawionych grup. Np, w pierwszym wypadku wydłużenie wzrasta do 300% będąc już tylko w 65% elastycznym, w drugim wypadku wydłużenie wynosi 240% będąc w 95%-ach elastycznym.

W miarę wzrastania ilości podstawnika, wzrasta stopniowo rozpuszczalność. 50 — 60% podstawnika pozwala już otrzymać stężone roztwory w metanolu i w chloroformie. Szczególnie łatwo (przy mniejszej ilości podstawionych grup) osiąga się „kautczukową” elastyczność nylonu, jeżeli jeden z komponentów jest nieparzysty.

Własności nylonu elastycznego w zależności od kwasu, wchodzącego w jego skład.

Nylon 6A Heksametylenodwuamina podstawiona grupą izobutyłową 40% — dwupodstawionej + 20% — jednopodstawionej + 40% — niepodstawionej.

A	temp. top.	wydłużenie elastyczne	moduł Younga przy 100% wydł.
kwas sebacynowy (10)	137°C	350%	0,3 kg/mm ²
„ azelainowy (9)	121	900	0,1
„ suberynowy (8)	139	250	1,2
„ pimelinowy (7)	109	700	0,06
„ adypinowy (6)	147	325	0,14
$\frac{1}{3}(8) + \frac{1}{3}(9) + \frac{1}{3}(10)$	95	750	0,06

Ostatni przykład w tej tabeli, w którym do kondensacji wzięto mieszaninę trzech różnych kwasów, wykazuje, że nieregularność w długości łańcuchów metylenowych, rozdzielających grupy polarne w cząsteczce polimeru, poęgugu działanie podstawników.

Teoria, którą wysuwa autor celem objaśnienia elastyczności tego typu nylonu, sprowadza się właściwie do tego, że dzięki utrudnionej krystalizacji składa się on z mniejszej ilości krystalitów, a większa jego część jest bezpostaciowa. W części bezpostaciowej cząsteczki są ułożone w sposób chaotyczny, nie równomiernie, zagięte i zwinięte. Dzięki nieprawidłowej formie i małym siłom kohezji, są one zdolne do dużych odkształceń. W krystalitach zaś są wzajemnie związane, tworząc jakby mostki poprzeczne, analogicznie do kauczuku wulkanizowanego. Do pewnej granicy wydłużenie elastyczne jest tym większe im rzadsze są krystality. Plastyczność występuje wtedy, kiedy znaczne ilości cząsteczek leżą całkowicie w dziedzinie bezpostaciowej.

Własności.

Często podkreślano pokrewieństwo poliamidów z proteinami, a w szczególności z proteinami wełny i jedwabiu. Jest ono niewątpliwie bliższe niż dla celulozowego „jedwabiu” sztucznego. Cząsteczki protein są zbudowane z aminokwasów i mają liczne odgałęzienia boczne, w których spotykają się wolne grupy aminowe i kwasowe. Stąd wynikają bardzo ważne różnice we własnościach chemicznych.

Wszystkie produkowane obecnie poliamidy są niewrażliwe na działanie fermentów organicznych i w żadnych warunkach nie ulegają gniciu. Również nie niszczą ich mole.

Poliamidy nie są odporne na działanie kwasów, natomiast dość odporne na ługi. Nylon 66 można bez uszkodzenia ogrzewać w ciągu dziesięciu godzin z 10%-ym ługiem sodowym w temperaturze 85°C.

Poliamidy nie barwią się dobrze barwnikami kwaśnymi.

Poliamidy nie są rozpuszczalne w większości zwykłych rozpuszczalników organicznych. Wyjątki stanowią: fenol, krezole, kwas mrówkowy i formamid.

Dane o własnościach fizycznych nylonu odnoszą się głównie do przędzy nylonowej rozciągniętej. Włókno nierozciągane, pod działaniem niewielkiej siły wydłuża się elastycznie i bardzo

niewiele. Przy stałym naprężeniu przekraczającym $3,8 \text{ kg/mm}^2$, rozciąga się o 200 — 250%.¹⁷⁾ Dopiero po zakończeniu rozciągania nylon uzyskuje wysoką elastyczność i wytrzymałość. Włókno rozciągane zachowuje jednak pewną tendencję do kurczenia się i przy ogrzaniu ponad temperaturę rozciągania, kurczy się o kilka do kilkunastu %. To mogłoby wywołać zniekształcenia tkaniny lub dzianiny w procesach prania i farbowania nylonu w wysokiej temperaturze. Dlatego gotowe wyroby ogrzewane są w stanie rozciągniętym parą do 122° w ciągu kilku minut — w tym celu pończochy wkłada się na metalowe formy, po czym w temperaturach niższych już żadne deformacje nie mogą mieć miejsca. Rozciąganie, prowadzone w temperaturze wyższej niż 100° pozwoliłoby całkowicie uniknąć operacji przegrzewania przędzy. Spotykają się wzmianki o tym, że rozciąganie w wyższych temperaturach pozwala osiągnąć wyższy stopień orientacji i wyższą wytrzymałość włókna.

Własności włókien nylonowych w porównaniu z jedwabiem¹⁸⁾.

własność	nylon	jedwab nat.	jedwab sztucz. wiskozowy
Wytrzymałość w stanie suchym gr/denier	4,7—5,5	4,0—5,0	1,6—2,0
Wytrzymałość w stanie wilgotnym gr/denier	4,1—4,8	3,6—4,5	0,7—1
Wydłużenie maks. w stanie suchym w %	13—20	15—25	15—23
Elastyczność po 4% wydłuż. w %	100	60	80
Absorpcja wody w %	3,5	11	12
Ciepła właściwa	1,14	1,25	1,52

Nylon dobrze zwilża się wodą, mimo to przędzy nylonowa absorbuje mało wilgoci wskutek nieporowatości i gładkości powierzchni. Dla wartości użytkowej nylonu nie jest to bez znaczenia, gdyż higroskopijność, właściwa wszystkim włóknom naturalnym, odgrywa ważną rolę w odprowadzaniu wilgoci z powierzchni ciała. Niska higroskopijność powoduje, poza tym, powstawanie w przędzy ładunków elektrostatycznych, które sprawiają dużo kłopotów w przędzeniu, dzianiu, a nawet układaniu gotowych pończoch. Dla osłabienia tych zjawisk, przędzenie prowadzi się w atmosferze bliskiej 100% wilgotności względnej. Ostatnio wprowadzono w USA zdejmowanie ładunków elektrycznych przez jo-

nizację powietrza za pomocą ciał radioaktywnych.

Równomierność średnicy włókien nylonowych jest bardzo wysoka. Odchylenia wynoszą dla nylonu mniej niż 5%, dla jedwabiu wiskozowego 8 — 10%, a dla jedwabiu i wełny 17%.

Zastosowanie.

Własności poliamidów określają ich zastosowanie przede wszystkim do wyrobu włókien. W r. 1940 w USA produkowano około 2000 ton nylonu i prawie cała produkcja szła na pończochy damskie, których wyrabiano około 20 milionów par. Od r. 1941 cała produkcja nylonu była zmobilizowana na cele wojenne, mianowicie na spadochrony i na kordy dla opon samolotowych. Kordy nylonowe dzięki wysokiej wytrzymałości pozwoliły znacznie zmniejszyć rozmiary i ciężar opon, co miało dla lotnictwa duże znaczenie.

W r. 1945 wyprodukowano w USA 8000 ton nylonu. Po zakończeniu wojny firma Dupont rozpoczęła walkę o rozszerzenie zbytu dla nylonu. Produkcja jego w r. 1948 doszła do 30.000 ton.

Głównym zastosowaniem nylonu są nadal włókna. Obecnie jednak starają się one przeniknąć poza sferę przemysłu pończoszniczego. Zaznacza się tendencja do zwiększania produkcji włókna ciętego. Można je otrzymywać o mniejszej grubości niż włókna ciągłe, dzięki czemu ono lepiej się farbuje. Dzięki możliwości przemieszania włókien przędza otrzymuje się bardziej jednorodną, co pozwala przejść w produkcji nylonu na procesy ciągłe. Główne zastosowanie włókna ciętego leży w mieszkankach z włóknom ciętym wiskozowym i z wełną. W Niemczech 3% produkcji perlonu było przeznaczone na włókno cięte.

Nowe zastosowania znajdują również i włókna grube, pojedyncze (żyłki) na liny i sieci rybackie, włosie do szczotek, siła techniczne i inne. Zastosowanie nylonu na sztuczne skóry i jako tworzywo wydaje się budzić mniej zainteresowania prawdopodobnie, z powodu wysokiej ceny.

Poliamidy były pierwszym tworzywem sztucznym, z którego można było otrzymać włókna, odpowiadające wymaganiom przemysłu włókienniczego. Do dziś pozostają one niedoścignionym wzorem dla włókien sztucznych. Pomimo entuzjastycznego przyjęcia, z jakim się spotkały, dotychczas były produkowane w stosun-

kowo niewielkich ilościach i miały dość ograniczone zastosowanie. Produkcja ich jednak szybko się rozwija.

W wyniku bardzo intensywnych badań, prowadzonych w dziedzinie poliamidów, zarysowują się obecnie nowe możliwości ich syntezy oraz, dzięki wyjaśnieniu wielu zagadnień budowy wewnętrznej — możliwości zmieniania w szerokich granicach własności otrzymywanych z nich włókien. Wydaje się, że w dziedzinie poliamidów stawiamy dopiero pierwsze kroki, i że możliwości jakie stoją przed nimi zdają się być większymi, aniżeli w tej chwili można przewidzieć.

Summary:

A method of obtaining polyamides (a generic name: Nylon) — from amino acids and from diamino acids and dibasic acids is described.

LITERATURA

- 1) Collected Papers of W. H. Carothers on High Polymeric Substances.
- 2) W. H. Carothers. Trans. Far. Soc. 32 39 (1936).
- 3) Korszak i Zamiatina. Izvestia Ak. Nauk SSSR. Ot. Chim. Nauk Nr 4 412 (1948).
- 4) D. D. Coffman. Journal of Polymer Science 2 306 (1947).
- 5) Pacsu. Nature 144 151 (1939).
- 6) Fibers Nr 8 316 (1948) BP 60 1123 BP 60 1142.
- 7) Braun. Berichte 40 1840 (1907).
- 8) L. H. Smith. Synthetic Fiber Developements in Germany 443—531 (1946).
- 9) W. E. Hanfordt J. Pol. Science 3 167 (1948).
- 10) D. D. Cofman J. Pol. Science 3 86 (1948).
- 11) H. Staudinger. J. Prakt. Chem. 160 176 (1942).
- 12) C. M. Langkamerer. J. Pol. Science 3 305 (1948).
- 13) Baker and Fuller Ind. Eng. Chem. 38 272 (1949).
- 14) W. E. Catlin. J. Pol. Science 2 412 (1947).
- 15) Carothers U S Pat. 2 130 523.
- 16) E. L. Whittbecker. Ind. Eng. Chem. 40 875 (1948).
- 17) M. E. Bergman. Textile Research Journal 18 Nr 1 1 (1948).
- 18) H. R. Simonds and C. Ellis. Handbook of Plastics.

Siarczan kaprolaktamu

Przyczynek do badań nad przegrupowaniem oksymu cykloheksanonu na kaprolaktam

inż. Stefan Chwaliński

Przy opracowaniu warunków przegrupowania oksymu cykloheksanonu na kaprolaktam pod wpływem kwasu siarkowego, starano się ustalić najodpowiedniejszy stosunek kwasu siarkowego do oksymu. Przebieg przegrupowania wobec mniejszych ilości kwasu siarkowego niż 1 mol H_2SO_4 na mol oksymu, czy to w postaci monohydratu, czy oleum i zachowanie się produktu reakcji, pozwalały przypuszczać, że powstający kaprolaktam tworzy produkt przyłączenia z kwasem siarkowym o składzie



Zjawisko wydzielania się ciepła przy mieszanii kaprolaktamu z kwasem siarkowym jest także dowodem reagowania tych dwu substancji.

Należało jednak obiektywnie udowodnić, że hipoteza powstawania związku $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ jest słuszna. Stwierdziwszy, że kaprolaktam dobrze rozpuszcza się w czterochlorku węgla (45 g kaprolaktamu na 100 g CCl_4 w temp. pokojowej), a pod wpływem kwasu siarkowego (monohydrat lub oleum) wytrąca się z roztworu kleista masa, wykorzystano te zjawiska do naszego celu i wykonano serię prób w sposób następujący.

Odważoną ilość (10 g) kaprolaktamu destylowanego, o temp. krzepnięcia $67,8^\circ\text{C}$, rozpuszcza-

no zawsze w jednakowej ilości CCl_4 (55 g). Dodano do tego odważoną ilość oleum 15%-go. Po wytrąceniu się kleistej substancji zlano CCl_4 i pozostałość w kolbie przemyto dwukrotnie świeżym czterochlorkiem węgla, biorąc 20 g CCl_4 do każdego płukania.

Potem kleistą substancję wygrzano na łaźni olejowej w temp. od 100° do 150°C celem odpędzenia pozostałego w niej CCl_4 .

Masa pozostałości w kolbie zawarta jest w rubryce 4 tabeli.

Czterochlorek węgla, użyty do rozpuszczania kaprolaktamu i do wypłukania kleistej substancji, połączono i najpierw oddestylowano CCl_4 na łaźni wodnej, a potem wygrzano pozostałość na łaźni olejowej w temp. 100° — 150°C . Masy pozostałości zawiera rubryka 5 tabeli. Jak widać z doświadczenia 3-go (patrz tabela) masa produktu reakcji przewyższa możliwą teoretycznie i praktycznie ilość $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ o jeden gram. Nadwyżka ta nie może być niczem innym, jak zaabsorbowanym CCl_4 , którego resztki są trudne do usunięcia. Jeśli tę samą poprawkę wprowadzić do prób zawartych w pozycjach 1 i 2 tabeli, to otrzymamy wyniki bardzo zgodne z przewidywaniami. Podobnie zgodne z przewi-

dywaniami są masy pozostałego kaprolaktamu, otrzymanego z połączonych porcji CCl_4 wziętych do doświadczeń.

Wynik opisanych doświadczeń dowodzi, że kaprolaktam rzeczywiście reaguje z kwasem siarkowym w stosunku 1 mol : 1 mol, skąd wniosek

W analizowanej próbce

znaleziono H_2SO_4 46,50%

w/g wzoru $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}:\text{H}_2\text{SO}_4$

winno być H_2SO_4 46,44%

Po kilku dniach stania w eksykatorze nad CaCl_2 produkt zakrzepł na masę w postaci wosku ko-

T A B E L A
ilustrująca przebieg wykonanych doświadczeń

Nr	Wzięto do reakcji g		Otrzymano g		Winno być		
	Kaprolaktamu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	H_2SO_4 (oleum 15%-owe)	Prod. reak. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}.\text{H}_2\text{SO}_4$	Pozostało $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ lub H_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}.\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	H_2SO_4
1	10	3,5	8,5	5,6	7,53	5,97	—
2	10	5,0	11,7	4,1	10,76	4,2	—
3	10	9,0	19,7	0,3	18,70	—	0,4

praktyczny, że przegrupowanie oksymu pod wpływem kwasu siarkowego w ilości mniejszej niż 1 mol H_2SO_4 na 1 mol oksymu nie może zajść do końca w sposób ilościowy.

Celem potwierdzenia wniosku, wypływającego z doświadczeń zawartych w tabeli, sporządzono próbkę złożoną ze 113 g (1 mol) kaprolaktamu, rozpuszczonego w 500 g czterochlorku węgla i 98 g (1 mol) oleum 15%-go. Otrzymany produkt wypłukano trzykrotnie czterochlorkiem węgla w temp. 50°, kiedy produkt jest dobrze płynny. Po zlanu ostatecznej porcji CCl_4 ogrzano produkt do temperatury 110 — 120°C i przy tej temperaturze produktu odessano resztki rozpuszczalnika w eksykatorze próżniowym. Aby kompletnie usunąć CCl_4 , operację tę wypadło wykonać wielokrotnie. W rezultacie otrzymano gęstą, płynną, klarowną ciecz koloru ciemnego orzecha.

Próbkę tej oleistej cieczy rozpuszczono w wodzie i miareczkowano przy pomocy 1/10 ługu sodowego.

loru jasnobrunatnego. Jest on substancją higroskopijną — pochłania ok. 3% wody z powietrza o wilgotności względnej 47% przy temp. 22°C w ciągu 24 godzin.

Temperatura krzepnięcia 39°C. Temperaturę krzepnięcia oznaczono sposobem zaszczepienia przefiltrowanej syropowatej cieczy kryształami stałej substancji.

Analizy wykonała Hildegarda Skupin starsza laborantka Wydz. Chemicznego P.F.W.S. Nr 7.

Praca niniejsza została wykonana w Państwowej Fabryce Włókna Sztucznego Nr 7 w Jeleniej Górze.

S u m m a r y

This paper deals with formation of caprolaktam sulfate by the action of sulfuric acid on ϵ -caprolaktam. The caprolaktam sulfate so obtained is a syrupy liquid and solidifies on standing for 2 — 3 days in desiccator over CaCl_2 .

The supercooled liquid when inoculated solidifies at 39°C. It is a waxy, very hygroscopic solid.

Estry kwasu krzemowego

Inż. Stefan Chudzyński

Połączenia organiczne krzemu rozpadają się — zgodnie z ogólnymi zasadami klasyfikacji związków organicznych — na 2 obszerne grupy. Pierwszą grupę stanowi zwarta całość związków krzemooorganicznych, charakteryzujących się wiązaniem $\text{C}-\text{Si}$ (24-a klasa wg Beilsteina), do drugiej zaliczamy bardziej zróżniczkowane w części organicznej estry kwasu krzemowego —

wg klasyfikacji Beilsteina — pochodne funkcjonalne odpowiednich alkoholi (fenoli), sprzężone z resztą kwasu nieorganicznego²⁾. Cechują się one wiązaniem $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$.

W literaturze przyjęło się omawianie obu grup z osobna, co ma nie tylko teoretyczne uzasadnienie, ale łączy się z praktycznym wykorzystaniem własności obu rodzajów wiązań. Pierwszy

rodzaj wiązań odznaczają się bardzo wysoką odpornością na działanie czynników chemicznych i cieplnych, podczas gdy wiązanie estrowe jest na ogół nietrwałe.

Estery etylowy kwasu o-krzemowego — jako w ogóle pierwszy organiczny związek krzemu — otrzymał Ebelman w r. 1846. Odkrycie jego na razie nie znalazło żywszego oddźwięku i przez cały wiek XIX badania w tej dziedzinie uczyniły nieznaczne postępy. Dopiero w dwudziestych latach bieżącego stulecia zainteresowanie tym przedmiotem zaczęło szybko rosnąć, obejmując dziedzinę tak teoretyczną, jak i praktyczną. Początkowo pracowano głównie nad krzemionami etylowymi, rozciągając następnie badania na estry wyższych alkoholi i wreszcie na różne połączenia o charakterze mieszanym.

Rozwój syntezy organicznych związków krzemu wykazał konieczność stworzenia jednolitej nomenklatury; do początków bowiem XX stulecia poszczególni odkrywcy tego, czy innego związku nadawali im nazwy wg własnego uznania. Dopiero systematyczni badacze: Kipping (w 1912 — 13 r.) i Stock (w 1916 — 17 r.) opracowali terminologię bardziej jednolitą, lecz nadal ze sobą niezgodną.

W r. 1944 SAUER¹⁰⁾, inspirowany przez amerykańskich specjalistów: Rochow'a i Patnode'a podał schemat nowego słownictwa. Słownictwo to zostało, z małymi wyjątkami, uznane za obowiązujące w całym U.S.A.; niestety, było ono szczegółowo opracowane jedynie dla związków krzemo-organicznych, nomenklatura zaś estrów pozostała w dalszym ciągu chwiejna. Sauer proponował dla wiązania C—O—Si nazwę alkoksylanowego, Rochow jednak, omawiając związki mieszane, zawierające oba rodzaje wiązań, nazywa wiązanie przez tlen-eterowym, najczęściej zaś stosuje dlań termin: ester.

Emblem⁵⁾ dzieli estry kwasów krzemowych na 5 grup:

- 1) Estry zupełne kwasu o - krzemowego — tetraalkoksy - silany $\text{Si}(\text{OR})_4$.
- 2) Estry kwasów polikrzemowych — alkoksypolisiloksany, zawierające grupę —Si—O—Si—.
- 3) Chloro-estry kwasów krzemowych, chloroalkoksy-silany, np. $(\text{RO})_n \text{SiCl}_{4-n}$.
- 4) Estry kwasów alkilokrzemowych — alkiloalkoksy-silany — $(\text{RO})_n \text{SiR}_{4-n}$.
- 5) Estry kwasów krzemowych — typu $(\text{RO})_3\text{-Si-Si}(\text{OR})_3$, alkoksy-dwusilany.

Do wykazu tego możemy dodać opisaną przez Minera grupę:

6) Aminy podstawionych kwasów krzemowych — alkoksy-amino-silany $(\text{RO})_n \text{Si}(\text{NH}_2)_{4-n}$.

Najważniejszym surowcem do wyrobu estrów kwasu krzemowego (podobnie, jak związków krzemo-organicznych) jest czterochloro-silan SiCl_4 , którego produkcję z żelazo-krzemu — najprostszą i najtańszą — opracował szczegółowo Andrianow¹⁾. Inne metody produkcji SiCl_4 , oparte na przerobieniu piasku i krzemionki, są kosztowniejsze ze względu na konieczność pracy w wysokich temperaturach ($\sim 1200^\circ\text{C}$) i słabą wydajność.

Proces estryfikacji możemy prowadzić dwójako: albo dodawać SiCl_4 do alkoholu, albo odwrotnie. Pierwszej metody używali Dearing i Reid¹⁾; miała ona na celu zmniejszenie strat wskutek parowania SiCl_4 . Do wyławiania resztek pary SiCl_4 stosowano dodatkowo płuczkę alkoholową.

W praktyce przemysłowej posługujemy się najczęściej sposobem przeciwnym — alkohol wprowadza się do SiCl_4 . Reakcja przebiega wg równania:



Przy wyborze metody należy pamiętać, że w obu wypadkach zjawiska cieplne przebiegają w kierunkach odwrotnych. Gdy wprowadzamy SiCl_4 do alkoholu, w nadmiarze tego ostatniego rozpuszcza się HCl, wydzielając znaczne ilości ciepła. Gdy wskutek nasycenia roztworu i zużycia części alkoholu w toku reakcji HCl zaczyna się ulatniać, zużywając ciepło, temperatura spada. Gdy alkohol jest wkrapiany do SiCl_4 , stosunki materiałowe, a w konsekwencji cieplne, układają się przeciwnie.

Natychmiast po ukończeniu reakcji należy odpędzić HCl w temperaturze możliwie niskiej, następnie zaś w celu uniknięcia polimeryzacji — oddestylować ester. Dodając do mieszaniny reagującej obliczoną ilość pirydyny, wiążemy wydzielający się HCl przez co zmniejszamy niebezpieczeństwo procesów ubocznych.

Najczęściej pracuje się na aparaturze periodycznej; reaktor stanowi kocioł, wewnątrz szklony, z zewnątrz zaś otoczony płaszczem wodnym. Instalacje nowoczesne, oparte na zasadzie ciągłości, obejmują nie tylko produkcję i oczyszczanie eteru, ale nawet jego hydrolizę.

Reakcja jest czterostopniowa; w zależności od ilości wprowadzonego alkoholu otrzymujemy estry zupełne lub chloro-estry wymaganego stopnia. W wypadku alkoholi pierwszorzędowych, o ile stosujemy niewielki (10%) ich nadmiar, otrzymujemy zawsze estry zupełne, przy czym łatwość podstawienia niewiele maleje w miarę reagowania coraz to dalszych atomów Cl. Alkohole drugorzędowe reagują nieco trudniej, trzeciorzędowe, natomiast, nie podstawiają czwartego chloru ⁸⁾.

W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego alkoholu reakcja estryfikacji przebiega nieco trudniej. Estry alkoholi, zawierających ponad 8 atomów C rozkładają się podczas destylacji ⁴⁾, przy ich otrzymywaniu korzystamy więc ze zdolności estrów do reakcji wymiennych z cięższymi alkoholami. Oczyszczony o-krzemian etylowy ogrzewa się z alkoholem, np. dodecyłowym, wobec HCl, SiCl₄ lub glicy. Wydzielający się w miarę postępu reakcji etanol destylujemy w sposób ciągły, w przeciwnym bowiem razie reakcja po pewnym czasie ustaje i otrzymujemy ester mieszański. Taki sam ester powstaje, jeśli ogrzewać mieszaninę estrów różnych alkoholi, zwłaszcza wobec katalizatorów typu AlCl₃, Al₂O₃, MgO itp. Skład estru dość dokładnie odpowiada stosunkowi substratów ⁵⁾.

W praktyce bardzo często potrzebne są nie czyste o-krzemiany, a raczej bogatsze w krzemionkę estry polikrzemowe. Najłatwiej otrzymać je, używając do estryfikacji wilgotnego alkoholu, co przez hydrolizę części chloru i następną kondensację, prowadzi do powstawania łań-

cuchów siloksanowych —Si—O—Si— . W Anglii

całą produkcję estru etylowego stanowi ester częściowo już zhydrolizowany (Halls).

W U.S.A. produkuje się 3 gatunki: o-krzemian czteroetyłowy, krzemian etylowy skondensowany i krzemian etylowy 40 (zawierający ok. 40% SiO₂). Tablica 1.

Estry kwasów polikrzemowych możemy otrzymywać też z chloro-siloksanów. Schumb i Holway ¹¹⁾, przepuszczając mieszaninę tlenu z chlorem nad rozżarzonym do czerwoności krzemem, otrzymali produkt, z którego wyodrębniono związki łańcuchowe o ogólnym wzorze Si_nO_{n-1}Cl_{n+2} gdzie n = 2 — 7, oraz jeden związek cykliczny Si₄O₄Cl₈. Substancje te, zwłaszcza

	o-Krzemian czteroetyłowy	Krzemian etylowy kondens.	Krzemian etyłowy 40
C. wł. 20/20°C	0.933—0.938	0.920—0.950	1.050—1.070
Granice temp. wrzenia/760 mm	nie więcej 5% poniżej 160° nie więcej 27.1% powyżej 170°	nie więcej 5% poniżej 90° nie więcej 11% powyżej 210°	poniżej 80° nie poniżej 110° nie więcej 5%
%SiO ₂	nie mniej 27.8%	nie mniej 30%	38—42%
Maks. kwaso- wość w % H ₂ O	0,05	0,20	0,10
Średni ciężar 1 gal. w 1b.	7,78	7,78	8,82
Temp. zapłonu	52°C		

cza lżejsze łatwo hydrolizują i łatwo reagują z alkoholami. Estry ich są trwalsze od analogicznych o-krzemianów. Odkrywcy ustalili, że „prawie wcale nie hydrolizują” nawet po ogrzaniu z wodą do 100° ⁶⁾.

Związki pierścieniowe łatwiej jest otrzymać na drodze hydrolizy chloro-estrów ⁶⁾. Starsze sposoby hydrolizy zapomocą Ag₂CO₃ w roztworze eterowym, ustąpiły nowszym metodom rozkładu stechiometryczną ilością wody. Z mieszaniny poreakcyjnej wydobywamy cały szereg produktów o budowie cyklicznej, ale rozgałęzionej, częstokroć zaś bardzo skomplikowanej i w szczegółach nieznannej.

Trwałość ich rośnie z ciężarem cząsteczkowym alkoholu. Gdy więc estry etylowe rozkładają się już pod wpływem wilgoci, n-butyłowe hydrolizują dopiero po dłuższym ogrzaniu w wodzie. Natomiast są one odporne na podwyższone temperatury do 380°, o ile nie podlegają jednocześnie działaniu utleniającemu. W porównaniu z estrami łańcuchowymi tychże alkoholi mają one być mniej trwałe, szczególnie mało odporny na działanie, tak czynników chemicznych, jak i termicznych jest sześćcio-alkilo-trójsiloksan, prawdopodobnie wskutek powstawania silnych napięć przy zamykaniu pierścienia. Cykliczne cztero- lub pięcio-siloksany, są już znacznie trwalsze.

W r. 1946 Kirk ⁷⁾ opracował szczegółowo metodę otrzymywania estrów kwasów polikrzemowych z wolnego kwasu krzemowego, opierając się na dawniejszych odkryciach, świadczących, że kwas krzemowy świeżo powstały przez zobojętnienie roztworów krzemianu sodu, jest zdolny nie tylko do kondensacji, ale i do reakcji z innymi cząsteczkami o charakterze czynnym, w odpowiednich zaś warunkach może być jakiś czas przechowywany w postaci monomerycznej, lub słabo tylko spolimeryzowanej.

Zagadnienie zostało w praktyce rozwiązane przez staranny dobór warunków reakcji. Do około 11,5%-go roztworu krzemianu sodu dodaje się szybko i bardzo silnie mieszając 7,35% H_2SO_4 w temperaturze, nie przekraczającej 20° , w ilości tak obliczonej, aby PH końcowe wynosiło niemal ściśle 1,7. Szczególne znaczenie ma szybkie przebycie zakresu PH równego 5—7, w którym kondensacja zachodzi z największą szybkością. Jednak nawet w roztworze kwaśnym, trwałość kwasu krzemowego w środowisku wodnym nie jest duża, natychmiast więc dodajemy trzeciorzędowego alkoholu butylowego (trójmetylokarbino!). Po 18 godzinach dodajemy NaCl w stosunku $\sim 20\%$ na wagę pierwotnej mieszaniny, po czym jednorodny dołąd roztwór rozwarstwia się. Wyciąg alkoholowy, zawierający około 14% SiO_2 (80—85% substratu), 10—15% wody i 0,9% NaCl, jest w temperaturze $20\text{—}30^\circ$ względnie trwałe; koagulacja następuje dopiero po 2—4 dniach. Opóźnić ją możemy przez dalsze odwadnianie, czy to za pomocą środków chłonekcych wód, czy też przez destylację azeotropową wody pod ciśnieniem zmniejszonym. Odwadnianiu towarzyszy estryfikacja.

Oddestylowany azeotrop zastępuje się stale bezwodnym alkoholem, podnosząc co pewien czas ciśnienie w miarę, jak wskutek postępującej estryfikacji rośnie odporność kwasu na kondensujący wpływ temperatury. W końcowej fazie destylujemy pod ciśnieniem normalnym, alkohol zaś trzeciorzędowy zastępujemy wyżej wrzącym n-butanołem. Proces jest ukończony po 12 godzinach i po odbarwieniu węglem aktywnym, odsączeniu, oraz doprowadzeniu do stężenia około 20% SiO_2 , otrzymujemy produkt techniczny o składzie, zbliżonym do niżej podanego.

Tabela 2.

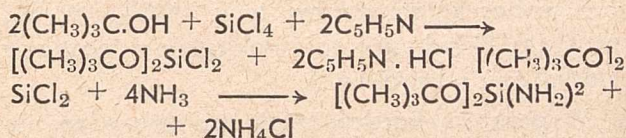
SiO_2	%	20,11	Sucha pozostałość	%	33,98
H_2O w g	/100 cm^3	0,11	SiO w suchej pozostałości	%	59.—
Chlor	%	0,03	C " " " "	%	28,98
PH		3,8	BuO Si (stopień estryfikacji)		0,618

Proces estryfikacji nie jest ukończony; świadczy o tym powolna kondensacja estru, pozbawionego rozpuszczalnika, jeśli pozostawić go w temperaturze pokojowej. Patent Kirka przewiduje wprawdzie otrzymywanie estrów, zawierających do 2 grup butoksyłowych na atom Si

(2BuO/Si), w praktyce jednak zadawałamy się niższym stopniem estryfikacji: 0,5—0,6 BuO/Si. Związki takie posiadają wymagane przez technikę własności: są trwałe w roztworach a po wydzieleniu z nich rozpuszczają się ponownie w większości cieczy organicznych i, jak wspominaliśmy wyżej, z czasem kondensują, dając twarde powłoki. Słabiej zestryfikowane kwasy są mniej trwałe i to tylko w roztworach, rozpuszczają się wyłącznie w związkach biegunowych, węglowodory zaś strącają je. Pozostałość po odparowaniu roztworu nie rozpuszcza się ponownie, co świadczy o większej ich wrażliwości, zwłaszcza na temperaturę.

Badanie zjawisk lepkości doprowadziło do wniosku, że postać cząstek koloidu jest mniej więcej sferyczna, ale powierzchnia ich jest wysoce rozwinęta, czego dowodzi silna solwatacja.

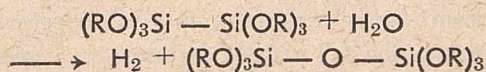
Z pośród alkoksy-amino-silanów⁸⁾ najciekawsze są pochodne trzeciorzędowych alkoholi, np. wyżej wspomnianego trójmetylokarbinolu. Otrzymujemy je z SiCl_4 w reakcji dwustopniowej; najpierw wprowadzamy grupę tert-butoksyłową, a następnie, zwykle bez oczyszczania, działamy NH_3 :



Jeśli chcemy mieć estry mieszane, wyodrębniamy najpierw ester alkoholu trzeciorzędowego, po czym wprowadzamy inny alkohol.

Ponieważ produkty, zawierające więcej niż 2 grupy aminowe, mają skłonność do samorzutnej, dołąd nie opanowanej kondensacji, interesujemy się głównie jedno- i dwuaminami⁸⁾.

Alkoksy-wielosilany wywodzą się genetycznie od innych krzemowodorów: dwusilanu — $\text{H}_3\text{Si} - \text{SiH}_3$, trójsilanu — $\text{H}_3\text{Si} - \text{SiH}_2 - \text{SiH}_3$ i wyższych. W praktyce otrzymuje się go działaniem alkoholi na odpowiednie chlorowielosilany: $\text{Cl}_3\text{Si} - \text{SiCl}_3$ (sześciocloro - dwusilan) oraz $\text{Cl}_3\text{Si} - \text{SiCl}_2 - \text{SiCl}_3$. Są to związki bardziej od alkoksy-silanów nietrwałe, bowiem obok hydrolyzy grup alkoksylowych, zachodzi hydroliza wiązania krzemowego z wydzieleniem wodoru i powstaniem wiązania siloksanowego⁵⁾.



Estry kwasu krzemowego cechują się znaczną aktywnością chemiczną; reakcje ich są jednak

bardziej umiarkowane, niż analogiczne reakcje chlorosilanów, dzięki czemu dają się łatwiej kontrolować.

Stosując reakcję Grignarda przechodzimy od estrów kwasów krzemowych do związków krzemowo - organicznych, posiadających nadal jeszcze własności estrowe.



Proces ten katalizowany przez o-krzemiany prowadzi w zwykłych warunkach do powstawania alkilo-trójalkoksy-silanów; natomiast pod ciśnieniem i bez lotnych rozpuszczalników (np. eteru) otrzymujemy dwualkilopochodne (Metoda techniczna).

Poważny, choć mało jeszcze zbadany dział stanowią reakcje wymienne między krzemianami niższych alkoholi, a innymi alkoholami, tak jedno, jak i wielowodorotlenowymi, łącznie z cukrami. Opisane wyżej reakcje reparycyjne między estrami krzemowymi rozciągają się również na estry organiczne, boranowe oraz $SiCl_4$.

Podobnie reagują chlorki kwasowe i niektóre kwasy. Bezwodniki estryfikują się, wydzielając krzemionkę. Bardziej złożone procesy występują między bezwodnikami i chloro-bezwodnikami kwasów fosforowych. Działając SbF_3 na estry krzemowe otrzymuje się ciekawe związki, a mianowicie — fluorokrzemiany alkilów, w których chlorowiec jest bardzo mocno związany z krzemem i nie podlega alkoholizacji⁵).

Deering i Reid⁴) opisali interesującą reakcję między o-krzemianami a benzenem, prowadzącą do całkowitego zalkilowania tego ostatniego.

Ze względów technicznych największe znaczenie mają reakcje hydrolityczne, zarówno grup alkoholowych, jak i (niżej omówionej) aminowej, względnie chlorowej. Mimo bowiem różnorodności zastosowań dążymy zawsze, aby w końcowej fazie przerobu opisanych związków wytrącić strukturę siloksanową, w bardzo licznych wypadkach — w postaci czystej krzemionki, kiedy indziej znów w postaci siloksanów organicznych. Wrażliwość na czynniki hydrolityczne jest różna u różnych typów estrów. Krzemiany alkoholi pierwszo i drugorzędowych łatwo ulegają rozkładowi w roztworach kwaśnych i alkalicznych, słabiej w czystej wodzie.

Wyższość katalizatora kwaśnego nad alkalicznym jest spowodowana bardziej równomiernym

i łatwiejszym do opanowania przebiegiem procesu.

W praktyce hydrolizuje się za pomocą 0,3 — 5% HCl, silnie mieszając; ciecz staje się jednorodna już po 5 — 10 min. Przyczyną tego jest zarówno przechodzenie do roztworu alkoholu, jak i zwiększona rozpuszczalność w wodzie produktów hydrolizy i następującej po niej kondensacji. Roztwór jest ustabilizowany po mniej więcej godzinie.

Przeważnie stosuje się mieszaniny rozpuszczalników (głównie woda — alkohol denaturowany), w których rozpuszcza się zarówno pierwotny ester, jak i produkt hydrolizy. Stosunek składników zależy od późniejszego przeznaczenia roztworu.

Jeśli produkt hydrolizy ma zostać zużyty szybko, możemy hydrolizę przeprowadzić do końca w jednym procesie, w przeciwnym razie pracujemy metodą dwustopniową. Najpierw dodajemy część mieszanki hydrolizującej, po 8—12 godzinach resztę, potrzebną do zupełnej hydrolizy estru i otrzymania roztworu o pewnej ustalonej zawartości SiO_2 . Można też przygotować roztwory nie całkowicie zhydrolizowane, w których reakcja zachodzi do końca np. dopiero na pokrytej nim powierzchni. Zhydrolizowane częściowo estry mają trwałość praktycznie nieograniczoną i osadzają krzemionkę dopiero po odpędzeniu rozpuszczalnika; po zupełnym zaś zhydrolizowaniu mogą być przechowywane w ciągu z górą tygodnia bez zmiany własności fizycznych, czym przewyższają produkty hydrolizy w środowisku wodnym, trwałe jedynie parę dni; przy tym stężenia roztworów spirytusowych są znacznie wyższe, niż wodnych⁸).

Estry alkoholi trzeciorzędowych — powstające trudniej, odporniejsze są na działanie czynników hydrolitycznych. Obecność jednej już grupy, np. trójmetylo - metylowej, znakomicie zwiększa stałość estru, nawet w środowisku kwaśnym. Wprowadzenie zaś 3 możliwych grup trzeciorzędowych czyni go niemal niewrażliwym na działanie silnych nawet roztworów alkaliów, w stosunku zaś do wody i pary wodnej są one całkowicie odporne⁸).

Tabela 3 ilustruje wpływ grup trzeciorzędowych na trwałość o-krzemianów butylowych w środowisku hydrolizującym.

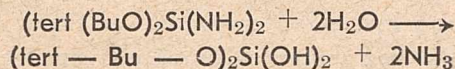
Budowa, większa trwałość w środowisku alkalicznym niż kwaśnym, przebieg reakcji Grignarda, pozostawiającej 2 nieprzereagowane grupy alkoksylowe, upodabnia estry kwasu krze-

Tabela 3.

Środowisko	Procent estru niehydrolizowanego po 8 godz. ogrzewania w 100°			
	(n-BuO) ₄ Si	(n-BuO) ₃ Si- -tert-BuO	(n-BuO) ₂ Si- (tert-BuO) ₂	n-BuO-Si- (tert-BuO) ₃
Woda	8,95%	95,5	—	—
HCl	—	—	—	—
1 N	0	78,2	91,6	—
3 N	—	—	72,9	84,7
5 N	—	—	—	16,2
NaOH	—	—	—	—
1 N	1,5	95,—	—	—
3 N	—	0,0	—	—
5 N	—	—	79,1	95,3
11 N	—	—	—	94,2

mowego więcej do t.zw. ortoestrów, niż zwykłych estrów organicznych (karboksylowych).

Poza grupą estrową wykorzystano w celach praktycznych reakcje grupy aminowej. W ogólnych zarysach przypomina ona swoim zachowaniem resztę aminową amin-kwasowych, jest jednak znacznie od niej wrażliwsza na działanie czynników hydrolizujących. Dwu- (tert) butoksydwuamino-silany rozkładają się już przez zełknienie z lodem, wywiązując znaczne ilości ciepła, przy czym otrzymujemy amoniak i trwałe tylko w postaci czystszej, dwu (tert) butoksy-silan-diol.



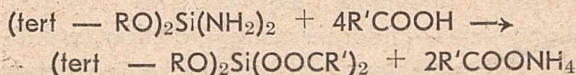
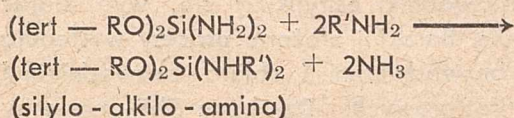
W praktyce rzadko zależy nam na materiale o wysokiej czystości; oddzielamy więc półkryształiczny produkt reakcji od wody i ogrzewamy go aż do osiągnięcia pożądaných własności. Tracąc stale na wadze, substancja robi się coraz bardziej lepka, może wreszcie stać się nierozpuszczalną, i nie topliwą, a skład jej staje się bliski składu krzemionki. Wśród produktów reakcji znajdziemy nie tylko wodę i trójmetylokarbinol, ale również i i-butylen.

Grupa aminowa podlega łatwo alkoholizacji. Proces ten w zastosowaniu praktycznym, zwłaszcza w wypadkach alkoholi wyższego rzędu, przebiega wprawdzie jeszcze łatwiej z butoksy-chlorosilanami, wydzielający się jednak przy tym HCl uniemożliwia ich zastosowanie do obróbki ciał wrażliwych na działanie kwasów (np. celuloza). Z drugiej strony alkoholizacja aminosilanów daje się łatwiej kontrolować.

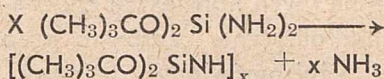
Szczególne znaczenie ma reakcja alkoksy-amino-silanów z alkoholami wielowartościowymi.

W zależności od stosunku substratów i warunków procesu, otrzymujemy żywice od lekko-płynnych do nierozpuszczalnych, nadające tworzywu organicznemu nowe, lepsze własności termiczne i chemiczne. Metodą tą uszlachetnia się żywice alkidowe i inne o podobnej budowie.

Ciekawe, choć na razie bez znaczenia technicznego, są poniższe reakcje:



oraz reakcja kondensacji wewnątrzcząsteczkowej, przebiegającej z dobrą wydajnością w środowisku słabo-kwaśnym, np. wobec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w temp. 125 — 230°.



Produkt ma budowę cykliczną o nieustalonej ściśle ilości ogniw (dimer lub trimer).

Według tego samego schematu przebiega wspomniana wyżej kondensacja trójamino-silanów, z tą różnicą, że produkt reakcji ma budowę przestrzenną.

Praktyczne zastosowanie estrów obejmuje szeroki zakres. Czyste estry kwasu o-krzemowego służą głównie do wyrobu krzemionki³⁾. Najcenniejszym jej źródłem były cztero-meloksy-silan, zawiera bowiem najwięcej SiO_2 (39,5%). Niestety, pary jego atakują rogówkę oka, powodując nawet ślepotę. Z tego powodu stosowany jest

głównie czteroefoksylan, zawierający 28% SiO_2 . W wypadkach, w których nie zależy nam na czystości produktu, posługujemy się estrami kwasów wielokrzemowych, zawierającymi — jeśli chodzi o gatunki wprowadzone na rynek, do 40% krzemionki. Preparaty, otrzymywane ze szkła wodnego, mają w suchej pozostałości ok. 60% SiO_2 , w roztworze jednak tylko ok. 20%.

W r. 1933 opatentowano metodę otrzymywania skomplikowanych form odlewniczych, głównie do wyrobu narzędzi dla stomatologii i chirurgii kostnej. Kształtkę woskową zanurzano w mieszance, składającej się z pyłu krzemionkowego, ceglanego i magnezji w etanolowo-wodnym roztworze krzemianu etylu z dodatkiem HCl . Po zakrzepnięciu powłoki wosk wytapiano w piecu ciągłym, jednocześnie zaś powłoka sztywniała i nabierała potrzebnej odporności. W czasie wojny zastosowano ten typ postępowania do precyzyjnych odlewów z trudno topliwych stopów Ni , Co , W , używanych do wyrobu części sprężarek lotniczych. W dalszym rozwoju próbuje się otrzymać w podobny sposób formy do wielokrotnego użycia także przy prostszych odlewach.

Rozcieńczone do ok. 5% SiO_2 roztwory estrów służą do wiązania materiałów ogniotrwałych, w mieszaninie z odpowiednimi napelniaczami — do wyrobu polew trudno topliwych. Nasycając nimi głęboko ciała porowate, podnosimy znacznie ich wytrzymałość. W ten sposób otrzymuje się nawet z porowatej krzemionki tygle ciepłoodporne o gładkiej powierzchni, r.p. do wytapiania stali szlachetnych, tego samego typu cegły o wytrzymałości do 150 kg/cm^2 , wreszcie całe ogniotrwałe wyłożenie pieców itp. Ze względu na cenę wyrób przedmiotów tego rodzaju opłaca się jedynie wówczas, gdy łączą one wymagania ogniotrwałości z kwasoodpornością.

Spory dział stanowi wyrób płyt i kształtek izolacyjnych z ciasta azbestowego, opitek, mąki drzewnej, zarobionych roztworami estrów, lub z arkuszy korka, skóry, tkanin organicznych, czy azbestowych, nasasyconych podobnie roztworem.

W r. 1925 Laurie opatentował sposób ratowania zabytkowych wyrobów kamiennych przez powlekanie ich odpowiednio przygotowanymi roztworami czteroefoksy-silanów³⁾. Ester wsiąka nieznacznie, główną rolę zaś odgrywa skurcz wytrąconego gelu, powoduje on bowiem bardzo silne przylgnięcie powłoki do podłoża, ale jednocześnie też i jej spękanie. Dlatego znaczenie

powłoki ochronnej sprowadza się przede wszystkim do mechanicznego wzmocnienia powierzchni kamienia, podczas gdy izolacja od szkodliwych składników atmosfery, a zwłaszcza wody, jest tylko częściowa. Lepsze rezultaty osiąga się, używając trzeciorzędowych dwualkoksy-dwuamino-silanów⁸⁾. Wskutek reakcji między grupą aminową silanu, a zaadsorbowaną na powierzchni obiektu warstwą wilgoci, powstają błony, związane z podłożem siłami cząsteczkowymi. Charakter wiązania potwierdza fakt, że rozpuszczalniki organiczne wpływają minimalnie na wodoodporność uszlachetnionej powierzchni. W odróżnieniu od czysto siloksanowej struktury zhydrolizowanych estrów pierwszorzędowych alkoholi, powłoka trójmetylo-metoksy-siloksanowa posiada własności hydrofobowe, jest więc dla wody nieprzepuszczalna.

W ostatnich czasach bada się własności amino-silanów, zawierających jedną resztę alkoholu trzeciorzędowego o małym ciężarze cząsteczkowym, która ma za zadanie zmniejszenie skłonności grup estrowych do hydrolizy, podczas gdy druga grupa estrowa pochodzi od alkoholu pierwszorzędowego o długim łańcuchu i ma na celu zwiększenie własności hydrofobowych cząsteczki. Przewiduje się ich zastosowanie do wyrobu tkanin nieprzemakalnych.

W U.S.A. stosuje się na szeroką skalę stabilizację mieszanek asfaltowych na nawierzchnie dróg. W pewnych, bliżej nieopisanych, warunkach klimatycznych obserwuje się odszczepienie asfaltu od twardnia. Zapobiec temu można przez dodatek 0,2% dwu-(trójmetylo-metoksy)-dwu-amino-silanu.

Substancje niewrażliwe na HCl można zabezpieczać trzeciorzędowymi butoksy-chloro-silanami. Jak wspomnieliśmy wyżej, substancje te są mniej dogodne z powodu konieczności liczenia się z charakterem podłoża i trudniejszej kontroli procesu.

Błony, otrzymywane z samych estrów o-krzemowych nie są dobre³⁾, brak im bowiem przyczepności, są kruche. Zastosowanie ich jest więc ograniczone. Przyczepność możemy zwiększyć przy pomocy obojętnych mineralnych barwników, a jeszcze bardziej — napelniaczy o budowie płatkowej, których typowym przedstawicielem jest doskonale sproszkowany łuszczyk. Farby o zasadniczym składzie: 10 cz. zhydrolizowanego krzemianu etylu, 3 cz. barwnika mineralnego i 3 cz. łuszczyka, odznaczają się doskonałą odpornością na czynniki chemiczne i termiczne, nie

ciemnieją ani starzeją się oraz zmniejszają niebezpieczeństwo pożaru. Podczas wojny zużyto w Anglii znaczne ilości estrów do zabezpieczania powierzchni narażonych na ścieranie.

Natomiast estry krzemowe mają wybitny wpływ na przyczepność wielu żywic i lakierów do szkła. Należą tu żywice winylowe, mocznikowe oraz lakiery nitrocelulozowe. Zużycie estru jest znaczne, wynosi 30 — 50 cz. SiO_2 na 100 cz. żywicy.

Własność ta jest wykorzystana m.in. przy wyrobie mas świecących do ekranów lamp fluorescencyjnych.

Czyste odmiany o-krzemianu etylowego stanowią źródło krzemionki. Deering i Reid opisali metodę⁴⁾ otrzymywania wysoce aktywnych gelów krzemionkowych z estrów, poddawanych działaniu bezwodników, a nawet kwasów bezwodnych. Ubocznym produktem jest ester organiczny. Zdaniem autorów wybitne zalety otrzymanej przez nich krzemionki należy przypisać bezwodnemu środowisku reakcji.

Goodrich Co.³⁾ opatentowała metodę otrzymywania „białej sadzy” aktywnej dla przemysłu gumowego na drodze spalania o-krzemianu etylu. Mimo bardzo wysokiej jakości, koszty produkcji pozwalają na ograniczone zastosowanie. Spodziewają się, że uda się obniżyć cenę przez opracowanie metody spalania SiCl_4 na krzemionkę.

Osadzająca się podczas spalania krzemionka może być zeszlona przez następne ogrzanie do 1000 — 1450°, dając przezroczysty i ogniotrwały materiał.

Podczas ostatniej wojny poważne zastosowanie znalazł patent Ray'a (1936) na otrzymywanie paliwa stałego przez wytrącanie w cieczy palnej (etanol, i-propanol, aceton), zawierającej czteroetoksy-silan, gelu krzemionkowego za pomocą wodnych roztworów NaOH . Całość two-

rzy po pewnym czasie sztywną, ale elastyczną, odporną na starzenie się masę, bardzo dobrze zatrzymującą paliwo. Brykiety tego rodzaju palą się równomiernie, bez stąpienia, czym przewyższają paliwa otrzymywane przez żelatynizację alkoholu nitrocelulozą. W ciągu ostatniej wojny większe ilości palnych gelów krzemionkowych zużył angielski Korpus Marynarki.

Podjęte w Z.S.R.R. i U.S.A próby zastosowania estrów do zwalczania korozji metali dały obiecujące wyniki. Dobrze zwłaszcza przeciwdziałają korozji miedzi. Poza tym były one szeroko używane w wojskach jako składnik płynów do usuwania osadów węgla z silników.

W opracowaniu jest cały szereg innych zastosowań: w garbarstwie, do zasklepiania porów skalnych w szybach naftowych, do zwalczania pienienia się olejów naftowych, do impregnacji drzewa i t.p., a przede wszystkim do uszlachetniania żywic syntetycznych.

Summary:

A method of preparation Silicic Acid Esters is described, also their properties and application are listed.

Literatura:

- 1) Andrianow K. „Dokłady Akademii Nauk S.S.S.R.” 1940.
- 2) Beilstein.
- 3) Cogan H. D. i Setterstrom „Ind. Eng. Chemistry”, 39, 1364 (1947).
- 4) Dearing i Reid „Journ. Am. Chem. Soc.” 50, 3058 (1928)
- 5) Emblem H. G. „Chemistry and Industry” 1947, 437.
- 6) Her R. K. „Ind. Eng. Chemistry”, 39, 1384 (1947).
- 7) Her R. K. i Pinkney P. S. „Ind. Eng. Chemistry” 39, 1379 (1947).
- 8) Miner C. S. i inni „Ind. Eng. Chemistry”, 39, 1368 (1947).
- 9) Rochow E. G. i inni „Chemical Reviews”, 41, 97 (1947).
- 10) Sauer R. O. „J. Chem. Education”, 21, 303 (1944).
- 11) Schumb W. C. i Holloway D. F. „J. Am. Chem. Soc.” 63, 2753 (1941).

O pewnych pochodnych kauczuku naturalnego

Inż. Wacław Zieliński

Kauczuk jako surowiec w technologii, pomijając przemysł gumowy, posiadał bardzo ograniczone zastosowanie aż do końca ub. wieku. Nieliczne prace jakie ukazały się w tym okresie, miały wyłącznie na celu wynalezienie czynników, które prowadziły do kauczuku wulkanizowanego bez użycia siarki. Prace te nie posiadały jednak

charakteru naukowego i nie przyniosły żadnych pozytywnych rezultatów.

Przełom w tym względzie stanowi data pojawienia się wyczerpującej pracy O. Webera *) o budowie i własnościach chemicznych kauczuku. Autor pierwszy ustalił wzajemny stosunek

*) O. Weber. Chemistry of India Rubber Londyn 1909 r.

elementarnych składników tego wielkocząsteczkowego węglowodoru i zwrócił uwagę na nienasycony charakter cząsteczki kauczuku.

Większość prac o kauczuku, jakie się następnie ukazywały, poświęcona była jego nienasyconości; a co za tym idzie, przemianom jakim ulegają związki, posiadające podwójne wiązania. Okazało się, że pod wpływem tych przemian dochodzi się do produktów o nieznanych dotychczas właściwościach, w niczym nie przypominających kauczuku.

Spśród licznych pochodnych kauczuku, które najwcześniej znalazły zastosowanie techniczne i które produkuje się oddawna w znacznych ilościach, na pierwszym miejscu należy postawić kauczuk chlorowany.

Kauczuk chlorowany. Pochodną tę otrzymuje się w procesie chlorowania kauczuku w roztworze czterochloru węgla, wobec katalizatora.

Wyjaśnienie chemizmu tej reakcji zawdzięcza my Mc Gavack'owi, który stosunkowo niedawno, bo w r. 1923, drogą systematycznych pomiarów ilości substratów oraz produktów reakcji chlorowania wypracował schemat przebiegu tego procesu, z którego wynika, że chlor zarówno przyłącza się w miejscach podwójnych wiązań jak i zastępuje atomy wodoru z wydzielaniem chlorowodoru, dając w ostatecznym wyniku produkt o sumarycznym wzorze $C_{10}H_{13}Cl_7$, co odpowiada zawartości 65% chloru w gotowym produkcie. W/g innych badaczy maksymalna ilość chloru, związanego w tym procesie może dojść do 68%.

W czasie chlorowania zmienia się twardość, elastyczność i odporność chemiczna kauczuku. Produkt o zawartości 40% chloru jest jeszcze miękkim, rozciągliwym i nietrwałym: już w zwykłej temperaturze wydziela chlorowódor, a w temperaturze podwyższonej brązowieje. Przy zawartości 54% chloru produkt staje się już zupełnie twardy i prawie wolny od łatwo odszczepiającego się chlorowodoru. Ale dopiero przy 65% chloru jest on całkowicie trwały i odporny na chemikalia. Kres chlorowania następuje po przyłączeniu 68% chloru. Ta zawartość odpowiada wzorowi $C_{10}H_{12}Cl_8$. W tym stanie kauczuk chlorowany jest termoplastycznym wielkocząsteczko-

wym węglowodorem nasyconym o najwyższym stopniu wysycenia chlorem, dzięki czemu posiada doskonałą odporność w stosunku do wielu znanych czynników korodujących.

Gotowy produkt handlowy znany pod różnymi nazwami, jak alloprene, tornesit, pergut, electrogum, parlon, raolin — jest to proszek biały, lub prawie biały, o ciężarze właściwym 1,66, bez zapachu i smaku, rozpuszczalny w węglowodorach aromatycznych i chlorowanych. Z roztworów takich można łatwo otrzymać błony niczym nie przypominające kauczuku, natomiast bardzo podobne do estrów celulozy. Błony te odznaczają się dużą odpornością na działanie wody, dzięki czemu chlorokauczuk jest powszechnie stosowany do wytwarzania powłok ochronnych na przedmiotach metalowych.

W celu zwiększenia przyczepności i odporności na gięcie uplastycznia się chlorokauczuk innymi żywicami, szczególnie alkydami. Dobre wyniki dają pod tym względem oleje schnące oraz modyfikowane tymi olejami alkydale.

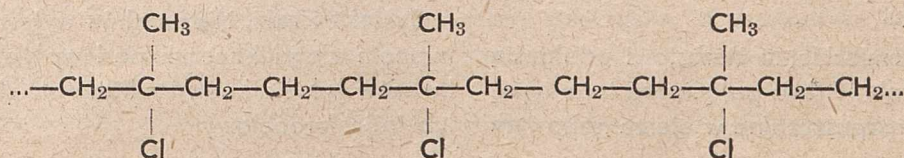
Hydrochlorokauczuk. Drugą technicznie ważną pochodną kauczuku, zawierającą chlor jest hydrochlorokauczuk, znany na rynku pod nazwą „pliofilm”.

Powstaje on w reakcji przyłączenia chlorowodoru do kauczuku w miejscu podwójnych wiązań. Praktycznie proces ten prowadzi się różnymi metodami. Jedną z nich polega na bezpośrednim działaniu chlorowodoru, rozpuszczonego w octanie etylu na arkusze kauczukowe. Cienkie filmy kauczukowe poddaje się działaniu ciekłego lub gazowego chlorowodoru pod ciśnieniem.

Inny sposób polega na działaniu gazowym chlorowodem na roztwór kauczuku. Proces idzie dobrze w temperaturze 5°C. Produkt reakcji wydobywa się albo przez odpędzenie rozpuszczalnika, albo też przez wytrącenie z roztworu metanolem.

Hydrochlorokauczuk nie jest tworzywem termoplastycznym w ścisłym znaczeniu tego słowa, ponieważ przed osiągnięciem temperatury mięknienia (145°C) zaczyna się rozkładać.

Pochodnej tej przypisujemy następującą budowę:



Hydrochlorokauczuk jest materiałem bezbarwnym, bez zapachu i smaku, rozpuszczalnym w chloroformie i innych chlorowanych węglowodorach. W wodzie, alkoholu, eterze, benzenie i dwusiarczku węgla nie rozpuszcza się. Jest również odporny na działanie olejów i smarów. Spala się trudno. Rozcieńczone wodne roztwory zasad i kwasów nie działają na niego. Wyjątek stanowi wodny roztwór HNO_3 .

Filmy z hydrochlorokauczuku wytwarza się albo z roztworu, albo bezpośrednio na rozgrzanym kolandrze.

Specjalnie cienkie filmy otrzymuje się metodą rozciągania filmów grubszych za pomocą rozgrzanych walców.

Filmy z hydrochlorokauczuku odznaczają się wyjątkową odpornością na wodę, parę wodną i tłuszcze, dzięki czemu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym do opakowywania artykułów żywnościowych.

W czasie wojny pliofilm stosowano do opakowywania całych samolotów, przeznaczonych do transportu drogą wodną.

Hydrochlorokauczuk jest trwały w niskich temperaturach. Dodatek stearynianu butylu jako plastyfikatora trwałość tę powiększa.

Uplastyczniony hydrochlorokauczuk znalazł zastosowanie do wyrobu ubrań ochronnych, fartuchów itp.

Filmy z tego materiału znane są na rynku pod nazwą pliofilmów; filmy bardzo cienkie — pod nazwą tensolitów.

Rubbony. Następną grupą pochodnych, które znalazły techniczne zastosowanie, są związki kauczuku z tlenem.

Kauczuk pod wpływem światła słonecznego łatwo przyłącza tlen z powietrza. To znane zjawisko jest główną przyczyną przedwczesnego starzenia się wyrobów gumowych.

Już w połowie ubiegłego stulecia zauważono, że bogate w kauczuk wyroby wulkanizowane pod wpływem powietrza i światła tracą szybko swą trwałość. Badając istotę tego zjawiska Spiller w roku 1865 wyodrębnił termoplastyczną rozpuszczalną w chloroformie i alkoholu kruchą żywicę z arkusza kauczuku, poddanego dłuższemu oddziaływaniu powietrza w świetle słonecznym.

Wyodrębniona żywica okazała się tlenową pochodną kauczuku.

Badaczowi niemieckiemu Herbstowi udało się następnie wyodrębnić dwa połączenia tego typu, z których jedno rozpuszczalne w eterze naftowym

posiadało skład, odpowiadający wzorowi $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; drugie, w eterze naftowym nierozpuszczalne — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

W najnowszych czasach pewne tlenowe pochodne kauczuku, zwane rubbonami znalazły praktyczne zastosowanie. Produkty te wytwarza się obecnie na dużą skalę w procesie katalitycznego utleniania kauczuku tlenem powietrza. Schemat tego procesu jest następujący:

Przez 25%-owy roztwór kauczuku „Crepe” w benzynie (temp. wrzenia $140 - 200^\circ\text{C}$.) przepuszcza się powietrze w temp. 80°C . Katalizatorem jest rozpuszczalny w benzynie linolan kobaltu. Reakcja utleniania przebiega w tych warunkach bez zakłóceń, a koniec jej poznaje się po tym, że w roztworze pojawia się osad nierozpuszczalnych w benzynie produktów utleniania katalizatora.

Roztwór powstałego w opisanej reakcji rubbonu po oddzieleniu od osadu może być bezpośrednio użyty jako lakier, dający powłokę mocno błyszczącą i elastyczną. Lakiery tego typu znajdują zastosowanie do celów izolacyjnych i odznaczają się wysokimi własnościami dielektrycznymi.

Oddzielony od rozpuszczalnika rubbon techniczny jest mieszaniną trzech odrębnych składników, które można pokolei wydzielić z mieszaniny za pomocą selektywnych rozpuszczalników. W ten sposób dochodzimy do termoplastycznych żywcowatych pochodnych kauczuku, zwanych rubbonami A B i C. Produkt techniczny powstający w procesie utleniania jest, jak wyżej powiedziano, mieszaniną składającą się głównie z rubbonu B, z niewielką domieszką rubbonu A i $10 - 20\%$ C.

Rubbony znajdują coraz szersze zastosowanie do wyrobu farb i lakierów izolacyjnych.

Rubbony można również otrzymać na drodze suchej. W tym celu miesza się na walcach w określonym stosunku kauczuk, linolan kobaltu, mączkę drzewną i kredę.

Dłuższe mieszanie tej masy prowadzi do otrzymania rubbonów, które oddziela się od pozostałych składników na drodze ekstrakcji acetonem.

Dodatek mączki drzewnej do mieszaniny sprzyja utlenianiu kauczuku tlenem powietrza. Celuloza jest tu prawdopodobnie przenośnikiem tlenu.

Cyklokauczuki. Niezupełnie wyjaśnionym przemianom ulega kauczuk pod wpływem mocnych kwasów jak siarkowy, sulfonowy, chlorocynowy, lub trójchlorooctowy.

Pod wpływem każdego z wymienionych czynników, kauczuk nabiera z początku własności podobnych do gumy słabo zwulkanizowanej, a następnie staje się żywicowaty i termoplastyczny. Jednocześnie nienasyconosc kauczuku zmniejsza się prawie do połowy. To ostatnie zjawisko, bez jakiegokolwiek dostrzegalnej zmiany składu chemicznego wskazuje, że w procesie opisanym cząsteczka kauczuku ulega izomeryzacji z utworzeniem struktury cyklicznej. W ten sposób przetworzony kauczuk znany jest na rynku amerykańskim pod nazwą pliolitu lub marbonu.

Jedną z odmian cyklokauczuku będącą podstawowym składnikiem kleju do łączenia gumy z metalem, spotykamy często w handlu pod nazwą termopren, polopren, pepren i inne.

Wszystkie odmiany cyklokauczuków wulkanizują się z siarką, dając produkty podobne do ebonitu.

Ponieważ w procesie otrzymywania cyklokauczuków jest możliwe całkowite usunięcie produktów reakcji rozpuszczalnych w wodzie, materiał ten jest tworzywem posiadającym doskonałe własności dielektryczne i znajdującym zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym.

Hydrokauczuki. Jeżeli kauczuk traktować wodorem, to zależnie od warunków można dojść do rozmaitych pochodnych. Jakość produktów końcowych jest ściśle zależna od temperatury, ciśnienia i stosowania katalizatora. Ostatecznie otrzymuje się mieszaninę węglowodorów nasyconych o konsystencji od żywicowatej do ciekłej. Konsystencja ta zależy od stopnia depolimeryzacji kauczuku wprowadzonego do reakcji.

Hydrokauczuki nie znalazły jeszcze szerszego zastosowania; jakkolwiek były już próby otrzymania na tej drodze olejów smarnych.

Summary

The author reviews some derivatives of the natural rubber especially these, which have industrial applications.

Literatura:

- 1) A. Nielsen. Chlorkautschuk. Berlin 1937.
- 2) H. Staudinger. Die hochmolekulare Verbindungen, Berlin 1932.
- 3) J. Mc Gavack. Ind. Eng. Chem. 15, 961 (1923).
- 4) C. Ellis. The Chemistry of Synthetic Resins. New York 1935.
- 5) Modern Plastics Encyclopedia. New York 1947.
- 6) Davis & Blake. The Chemistry and Technology of Rubber. New York 1937.

Żywice mocznikowo-formaldehydowe i ich zastosowanie do impregnacji tkanin

Inż. Józef Panas

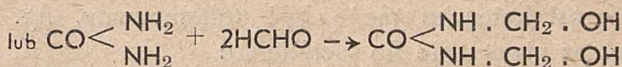
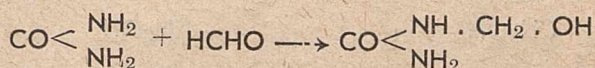
Żywice mocznikowo - formaldehydowe należą do grupy t.zw. aminoplastów. Są to produkty kondensacji takich połączeń jak mocznik i różne jego pochodne (np. kwas barbiturowy), tiomocznik, dwucyjandwuamid, rodanek amonu, trójazyny (np. melamina czyli 2, 4, 6-trójamino-1, 3, 5-trójazyna) z aldehydami lub z substancjami, dającymi aldehyd jak: formaldehyd, paraformaldehyd, hexametylenotetramina, furfural.

Proces kondensacji możemy modyfikować przez dodatek innych substancji zdolnych do kondensacji np. fenol, estry kwasów wielozasadowych i alkoholi wielowodorotlenowych, węglowodany, połączenia białkowe. Tego rodzaju dodatki pozwalają na zmianę różnych własności żywicy zależnie od celu, jakiemu ma ona służyć.

W niniejszym referacie omówimy szerzej właściwości żywicy mocznikowo - formaldehydowe.

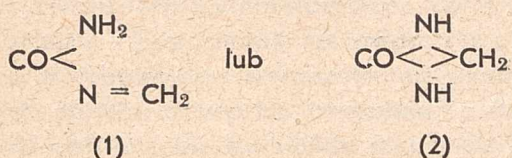
Mocznik i formaldehyd dają produkty kondensacji o dość różnorodnych właściwościach i możliwościach zastosowania. Powstawanie konden-

sału przebiega rozmaicie, zależnie od sposobu prowadzenia reakcji, stosunku składników, stężenia jonów wodorowych, charakteru i ilości dodatków. Jako pierwsze połączenia powstają metylomoczniki (jedno- lub dwupodstawione pochodne) będące produktem przyłączenia się formaldehydu do mocznika.



Produkty te są nietrwałe i można je otrzymać tylko wtedy, gdy środowisko będzie neutralne lub słabo alkaliczne. W środowisku kwaśnym otrzymujemy metylenomocznik. Tworzy się on z mocznika i formaldehydu w stosunku 1 : 1 w obecności kwasu solnego jako nierozpuszczalny lub trud-

norozpuszczalny osad. Hölzer (1) i Lüdy (2) przypisują mu następujące wzory:



Powstawaniu połączeń metylołowych mocznika sprzyja obecność katalizatorów alkalicznych azotowanych, np.:

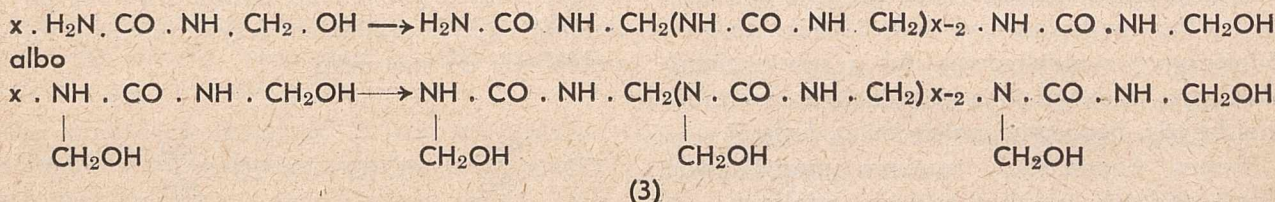
1. aminy podstawione hydroksylowane (trój-efanoloamina)
2. aminy jednopodstawione (metylo-, amylo-, hydroksyloamina)
3. dwuaminy (etyleno-, propylenodwuamina).

Katalizatory te są ciałami bardziej zasadowymi niż mocznik, lecz nie na tyle, aby spowodować rozpad lub rezynifikację aldehydu.

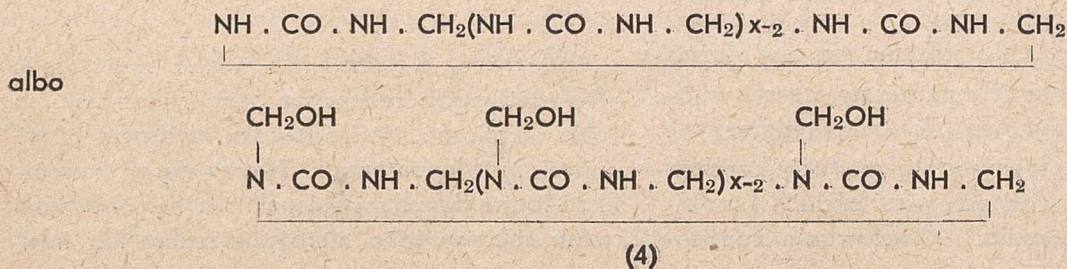
Procesy, zachodzące podczas tworzenia się żywic mocznikowo - formaldehydowych są bardzo zawiłe. Pewne jest tylko jedno, że niezależnie od sposobu prowadzenia reakcji, metylołomoczniki występują jako produkty pierwotne.

Wprowadzenie racjonalnej kontroli procesu fabrykacji pozwalało na należyte rozwinięcie tej gałęzi tworzyw sztucznych. W rzeczywistości kontrola ta umożliwiła wyjście z empiryzmu i wytwarzanie produktów, mających szerokie zastosowanie.

Możliwości kondensowania się metylołomocznika są różne. Możemy przyjąć, że wskutek kondensacji tworzy się łańcuch:

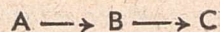


Musimy jednak zawsze liczyć się z tym, że wzrost łańcucha może być zahamowany, np. przez utworzenie się pierścienia:



Wreszcie mogą występować rozgałęzienia, którym sprzyja występowanie kompleksów monometylołomocznikowych obok dwumetylołomocznikowych (str. 656, 5).

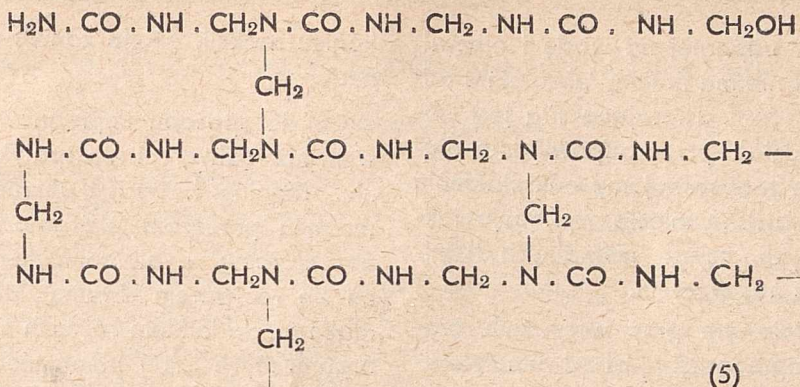
Powyższe wystarcza całkowicie, aby wychodząc z jedno i dwumetylołomocznika zrozumieć powstawanie dowolnie rozgałęzionych związków. Zależnie od stopnia kondensacji mamy trzy grupy połączeń przechodzących kolejno jedno w drugie i dających żywice (analogia do fenoplastów)



Do pierwszej grupy (kondensacja w początkowym stadium) zaliczamy połączenia rozpuszczalne w wodzie. Roztwory ich są ciągliwe, trwałość niewielka. Częściowo samorzutnie, częściowo pod wpływem jonów H następują przemiany: połączenia grupy A przechodzą w połączenia grupy B, słabo rozpuszczalne w wodzie, podobne do żelatyny. Dalsze przemiany prowadzą wreszcie do produktów grupy C o dużym ciężarze cząsteczkowym, odznaczających się trwałością i nierozpuszczalnością w wodzie. Są to żywice właściwe.

Sam proces kondensacji prowadzić można w różnoraki sposób. Dla otrzymania połączeń typu A przeprowadzamy reakcję w środowisku neutralnym lub słabo alkalicznym. Przebieg reakcji w środowisku kwaśnym powoduje powstanie żywic słabo rozpuszczalnych w wodzie. Wytrąca się wtedy osad, który możemy przerabiać na żywice do prasowania, lub też tak prowadzić reakcję, aby osad wytrącał się na dolnym wypełnieniu. W niektórych sposobach, aby omi-

nąć konieczność odwadniania żywicy po reakcji, stosując materiały wyjściowe bezwodne a więc sześciometylenocząteroaminę, parafor-



małdehyd. Inne sposoby polegają na przeprowadzeniu reakcji wobec rozpuszczalników organicznych, które już to ułatwiają odwadnianie (dając z wodą mieszaniny azeotropowe) już to stanowią istotny dodatek, wpływający na polepszenie własności gotowej żywicy.

W żywicach mocznikowo - formaldehydowych pokładano początkowo wielkie nadzieje. Otrzymywano produkty twarde, przezroczyste, bezbarwne (szkło organiczne: „Pollopas”). Potem jednak wyszły na jaw pewne cechy ujemne, a jednocześnie weszły na rynek inne żywice, które w zupełności zaspokoili wymagania, jakie stawiał konsument. Tym niemniej używa się nadal żywic mocznikowych właściwych lub zmodyfikowanych do mieszanek do prasowania, do wyrobu klejów (Kaurit), a przede wszystkim do impregnacji tkanin.

Do impregnowania tkanin używamy połączeń typu A. Wykorzystujemy ich rozpuszczalność w wodzie i stosunkowo niewielką cząsteczkę, pozwalającą im na wniknięcie do wnętrza włókna. Dalsza kondensacja, a więc przemiana A w B i dalej w C następuje już we włóknie, pod wpływem temperatury i obecnych kwasów.

Żywice mocznikowo - formaldehydowe powodują polepszenie wielu własności tkanin z włókien sztucznych lub pochodzenia roślinnego. Przede wszystkim zwiększają odporność na mięcie, zmniejszają kurczliwość, mogą nadawać małowosć, uodporniać na wodę.

Omówimy bliżej zastosowanie żywic mocznikowo-formaldehadowych do uodporniania tkanin na mięcie. Rozwiązanie tego problemu ma wielkie znaczenie, gdyż jest to jedna z możliwości nadania włóknom celulozowym własności nadających materiałom cechy zbliżone do prawdziwej wełny. W tej dziedzinie zrobiono już wiele, zarówno jeśli chodzi o metody otrzymywania jak i o sposób pracy. Już się spotyka materiały damskie z celulozy, które tylko fachowiec

potrafi odróżnić od wełny naturalnej, tak są na pierwszy rzut oka do niej podobne.

Za tworzenie się załamów pod działaniem siły zewnętrznej odpowiedzialna jest t. zw. „elastyczność gięcia”, inaczej „opór przeciw gięciu”. Podczas gięcia włókna wewnątrzna część ulega tylko w małym stopniu odkształceniom, zewnętrzne warstwy — dużym i tym większym im jest większa średnica włókna. Z jednej strony zewnętrznej warstwy włókna działają siły rozciągające, z drugiej — ściskające. Rozróżnia się dwojakiego rodzaju wydłużenia: elastyczne (z zanikiem siły odkształcającej powracają do stanu poprzedniego) i plastyczne (osiągnięte wydłużenie jest trwałe). Włókna sztuczne mają bardzo małe wydłużenie elastyczne, wynoszące około 1 — 2%, wydłużenie plastyczne natomiast dochodzi do 25%.

Małe elastyczne, a bardzo wielkie plastyczne wydłużenie jest w pierwszym rzędzie przyczyną zjawisk deformacji, występujących przy gniececiu tkanin z włókien celulozowych. Włókna celulozowa zbudowane są wg. Nägeli'ego z t. zw. micelium. Są to kompleksy kilku cząsteczek celulozowych, zachowujących się jak jednorodna całość. Im bardziej wyraźna jest struktura micellarna, im wyższy stopień uporządkowania, tym większą skłonność do mięcia wykazują włókna.

Powyższe wnioski znalazły potwierdzenie w metodach uodporniania na mięcie wszystkich sztucznych włókien. Metody te w nowszych czasach wprowadziły w życie takie firmy jak: Chemische Fabrik Theodor Rottfa Zwickau, I. G. Farben Industrie, Tootal Broadhurst Lee Co. Manchester. Polegają one na sztucznym zwiększeniu niekryształicznych substancji w międzymicelarnych przestrzeniach po to, aby przy deformacji włókna zmniejszyć możliwość równoległego układania się micelium. Sposoby te nie rozwiązują, oczywiście, problemu. Jak nie ma bowiem

tkaniny absolutnie odpornej na wodę i niezwilżającej się, tak też nie ma tkaniny absolutnie odpornej na mięcie. Jeśli działająca siła jest dostatecznie duża i działa przez odpowiednio długi czas, to zawsze zaobserwujemy odkształcenie trwałe. Zresztą zjawisko mięcia występuje także i na najlepszych, czysto wełnianych tkaninach, które są dla nas wzorem.

Produktem wyjściowym przy wszystkich prawie sposobach impregnacji jest dwumetylolomocznik. Jako środka utwardzającego używa się kwasów takich jak: solny, winowy, mlekowy, albo soli, które pod wpływem ciepła dają produkty ropadru, mające wpływ na pH (np. NH_4Cl , Na_2HPO_4). Przez rozmaite dodatki jak np. sole czwartorzędowych zasad amonowych (wodór został w nich zastąpiony przez alkile o dość dużej częścicze) osiąga się nie tylko polepszenie własności niemnących, ale i wodoodporność materiału. Niektórzy używają kondensatu mocznikowoformaldehadowego w mieszaninie z produktami polimeryzacji jak: poliwinyluocetylen, polibutadien, latex. Dodatek pirydyny lub dwucyjandwuamidu zwiększa trwałość mieszaniny impregnującej i pozwala pracować w szerszym zakresie pH. Obecność estrów alkoholi wielowodorotlenowych i wielozasadowych kwasów nieorganicznych sprzyja również polepszeniu własności tkanin. Ostatnio, prócz mocznika i tiomocznika zaczęto używać także inne aminozwiązki, przede wszystkim melaminy. Obecność melaminy ułatwia pracę, gdyż pozwala na mniej skrupulatne utrzymywanie pH na określonym poziomie.

Co dotyczy wytwarzania roztworu impregnującego, z różnych procesów, stosowanych w technice i spotykanych w literaturze, wnioskujemy, że stosunek mocznika (lub mieszaniny mocznika i tiomocznika albo innego środka zastępczego) do formaldehydu waha się w granicach 1 : 1 do 1 : 2. Najczęściej stosowany jest skład 1 : 1,8. Ogrzewanie mieszaniny dla wytworzenia kondensatu w początkowym stadium przeprowadza się albo w temperaturze wrzenia mieszaniny (ok. 100°C) albo na łaźni wodnej ($60 - 70^\circ\text{C}$). W pierwszym przypadku czas ogrzewania jest niewielki (parę minut), gdy w drugim trwa godziny (dwie lub dłużej). Mocznik lub jego pochodne można odrazu rozpuścić w wyliczonej ilości formaliny, można także dodawać powoli, porcjami. Można również na początku dodać część, dając w ten sposób możność wytworzenia się dwumetylolopochodnych, resztę dorzucić pod

koniec reakcji, aż do zaniku zapachu formaldehydu.

Co do sposobu impregnowania tkanin gotowym już roztworem nie spotyka się wielkich różnic. Tkaninę, którą już uprzednio poddano normalnym procesom przygotowawczym, a więc oczyszczaniu, wybielaniu, merceryzacji — nasycą się roztworem dwumetylolomocznika, ewentualnie z dodatkiem różnych substancji, zarówno organicznych jak i nieorganicznych; następnie, gdy kondensat wniknął do włókna, utwardza się go już we włóknie, przeprowadzając tkaninę przez kąpiel hartującą. Częściej jednak, środek hartujący dodaje się do kondensatu. Zaoszczędza to czas przez ograniczenie ilości kąpeli. Po nasyceniu odciska się nadmiar cieczy; można także płukać, aby odmyć resztki kondensatu, pozostającego na włóknach i między nimi. Po tej operacji następuje suszenie. Przeważnie wystarczy temperatura $60 - 80^\circ\text{C}$, natomiast czas potrzebny bywa różny: od 10 min. do dwóch godzin. Następnym i ostatecznym procesem po suszeniu jest hartowanie, czyli przemiana kondensatu w końcową formę (C), nierozpuszczalną w wodzie. Hartowanie odbywa się w podwyższonej temperaturze ($170 - 200^\circ\text{C}$) i trwa krótki czas: 2 do 10 minut.

W Polsce dotychczas nie było stosowane uszlachetnianie tkaniny żywicami. Obecnie są opracowywane metody, które już w niedługim czasie będą mogły być wypróbowane na skalę fabryczną.

Summary:

A method of obtaining urea-formaldehyde resin and its application for impregnation of textiles are described.

Different ways of impregnation based on Patent specifications, are also given.

Literatura:

- Chemie der Organischen Kunststoffe. W. Hunlenburg 1939.
- Chimije Synteticushien Smoł. H. Ellis 1937 r.
- Chemie und Technologie der Künstlichen Harze. S. Schesper 1943.
- Praktikum der Textilveredlung. O. Mechels. 1940.
- Plasties — scientific and technological. R. Pleck 1946.
- Meliand's Textilberichte 1932 — 1943.
- Kleozigs Textilzeitschrift 1939 — 1942.

Zastosowanie mas plastycznych do wyrobów włókienniczych

Dr Ignacy-Bursztyn

Wiek dziewiętnasty był przełomowym w przemyśle włókienniczym. Stare metody zostały całkowicie zarzucone, zmienione do niepoznania. Zastosowanie znalazły, natomiast, nowe metody uszlachetniania materiałów włókienniczych, a takie wyroby jak cerata i płaszcze gumowe zdobyły sobie prawo obywatelstwa. To powiązanie zupełnie sobie obcych materiałów jak np. wełny i gumy, albo bawełny i oleju lnianego — doprowadziło do nowej technologii. Mało kto nazwie ceratę lub sztuczną skórę materiałem włókienniczym. Trudno powiedzieć, czy płaszcz gumowy jest produktem przemysłu włókienniczego, czy też gumowego. Jest on czymś nowym i tak samo charakterystycznym dla końca 19-go wieku jak opona samochodowa dla początku wieku 20-go. Można jednak powiedzieć, że płaszcz gumowy zachował więcej cech wytworu przemysłu włókienniczego, niż opona samochodowa, mimo iż stosunek gumy do włókien w oponie i płaszczu gumowym jest prawie taki sam.

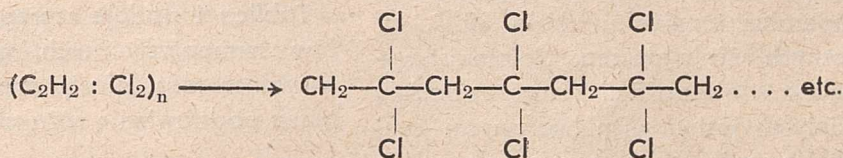
Nowsze tworzywa jak bakelity, produkty żywic mocznikowych czy melaminowych, zawierają często więcej włókien niż właściwych mas plastycznych, ale nikomu nie przyjdzie na myśl, aby nazywać np. „Tufnol” materiałem włókienniczym. Kombinacja materiałów włókienniczych z żywicami syntetycznymi daje nowe produkty, powoduje nową technologię i nowe możliwości stosowania tych materiałów. Praca niniejsza przede wszystkim ma na celu omówienie zastosowania mas plastycznych do materiałów włókienniczych.

Podstawowe reakcje niektórych mas plastycznych

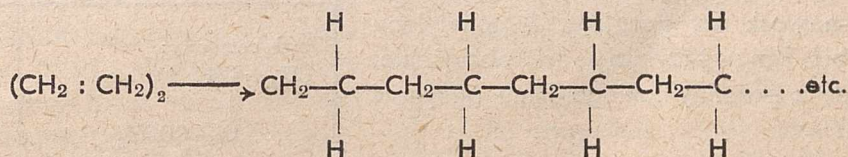
Wiele jest cech, odróżniających jedne masy plastyczne od drugich oraz od włókien. Istnieje jednak zasadnicza wspólna cecha wszystkich

rodzai włókien i mas plastycznych. Tą wspólną cechą, tym wspólnym mianownikiem jest wysoki ciężar drobinowy, który posiadają zarówno włókna naturalne jak wełna, bawełna, czy jedwab, włókna półsztuczne — jedwab wiskozowy czy octanowy oraz wszystkie masy plastyczne. To, że zarówno włókna, jak i wszystkie bez wyjątku masy plastyczne mają wysoki ciężar drobinowy, sprawia, że pomimo zewnętrznych różnic jest między nimi dużo cech wspólnych. Literatura naukowa i techniczna skupia też wszystkie te tworzywa pod jedną nazwą wysokich polimerów (High Polymers, Hochpolymers etc.). Chemia fizyczna traktuje wszystkie te tworzywa jako jedną całość i każdy współczesny podręcznik chemii fizycznej ma rozdział, poświęcony wielkim drobinom, kolloidom oraz zjawiskom towarzyszącym ich egzystencji i zachodzącym w nich zmianom. Duże drobinny mają nie tylko swoją teorię, ale też i swoją technologię.

Duże drobinny powstają z mniejszych; ich charakterystyczną cechą jest to, że w roztworze mogą się stale powiększać, a po osiągnięciu odpowiedniej wielkości drobinny zamieniają się na ciała stałe. Ich ciężar drobinowy tak szybko rośnie, że w normalnej temperaturze nie mogą one pozostać w roztworze. Tak jak włókna tak samo i masy plastyczne po osiągnięciu pewnej wielkości drobinny są ciałami stałymi, bez względu na to, czy ich części składowe były płynne, czy gazowe. Reakcja wielu monomerów przy odpowiednich warunkach prowadzi do polimeru. Monomer chloru winylidenu $C_2H_2Cl_2$ w odpowiednich warunkach zamieni się w polimer wg reakcji:



Gazowy monomer etylenu zamieni się w stały polimer-polietylen.



Ten typ reakcji, gdzie między dwoma atomami węgla można dołączać dalsze drobiny, nazywamy reakcjami addycyjnymi, a większość mas termoplastycznych jest utworzona w ten addycyjny sposób. Dla tych łańcuchowych reakcji możemy napisać ogólny wzór winylu $\text{CH}_2=\text{CX}_1\text{X}_2$. Jeżeli wstawimy Cl na miejsce X to otrzymamy chlorek winylidenu; jeżeli wstawimy wodór, to otrzymamy etylen, jeżeli zamiast X_1 wstawimy wodór, a na miejsce X_2 grupę octanową, to otrzymamy octan winylu $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}.\text{C}.\text{O}.\text{C}.\text{H}_3)$. Jeżeli zamiast reszty octanowej damy CN, otrzymamy akrylonitryl $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CN}$ etc. Przez podstawienie otrzymać możemy mnóstwo nowych związków, ale mechanizm wzrostu drobin jest w każdym wypadku taki sam, tj. podwójne wiązanie między dwoma atomami węgla ulega rozluźnieniu, przez co umożliwiony jest wzrost drobin aż do zamiany gazu czy płynu na ciała stałe. Jak wspomniano, łańcuchy, których kręgosłupem jest

szereg atomów węgla... —C—C—C—C—C—

prowadzą do utworzenia mas termoplastycznych. Główną właściwością tych mas jest fakt, że przy normalnej temperaturze są one ciałami stałymi, a przy ogrzaniu albo pod wielkim ciśnieniem, przechodzą w stan płynny, przyczym przejście nie jest nagłe, jak przy kryształach, lecz stopniowe jak przy wosku. Zwykła parafina może być typowym przykładem zachowania się mas termoplastycznych. Jeżeli idzie o budowę chemiczną, to parafina jest identyczna z polietylenem. Różnica polega tylko na wielkości drobin, drobina polietylenu jest 20 do 100 razy większą od średniej drobin parafiny. I tak jak różnicą między twardą, a miękką parafiną jest to, że temperatura topnienia miękkiej parafiny wynosi około 50°C , a twardej — około 80°C , tak samo różnica między parafiną, a polietylenem, polega na różnicy temperatur topnienia, około 70°C . Innych chemicznych różnic nie ma. Natomiast występują odrębne właściwości fizyczne; powodują one, że polietylen jest nowym tworzywem syntetycznym, które może być stosowane do celów, do których parafiny używać nie można. Tak np. polietylen ma taką wytrzymałość, jakiej nie posiada żaden wosk czy parafina. Z polietylenu można zrobić film wytrzymały na obciążenie, podczas gdy z parafiny takiego filmu otrzymać nie można.

Skąd się biorą te różnice?

Spójrzmy na drobiny wosku i polietylenu oczyma inżyniera, przyzwyczajonego do mierzenia kształtów tworzyw i spróbujmy z grubsza dać pojęcie o rozmiarach drobin w jednostkach długości. Oczywiście dane będą dalekie od dokładności, ale może pozwolą uzmysłowić sobie rząd wielkości. Jeżeli średnią długość drobin parafiny przyjmiemy jako $50 \text{ \AA}$ tj. $50 \times 10^{-8} \text{ cm}$, to przeciętna długość drobin polietylenu będzie prawdopodobnie rzędu $2000 \text{ \AA}$. Te wielkie różnice co do długości cząsteczek mają — na skutek wzajemnego przyciągania się wzdłuż długości łańcuchów — wpływ na wytrzymałość. Sumaryczne działanie wtórnych sił Van der Waals'a będzie większe w dłuższych drobinach i dlatego trzeba większej energii, ażeby je oderwać od siebie, czyli masę dużych drobin upłynnić. Na upłynnienie polietylenu trzeba większej energii niż na upłynnienie parafiny, bo przy równej strukturze chemicznej polietylen ma o wiele dłuższą drobinę.

Termoplastyczny charakter wosku i polietylenu tłumaczy się przede wszystkim tym, że drobiny ich są luźno ze sobą związane tylko siłami Van der Waals'a. Siły te są dość słabe na to, aby przestawać działać przy doprowadzeniu energii cieplnej czy mechanicznej, a znowu zacząć działać, gdy te źródła energii będą usuwane. Polietylen podobnie jak parafina krzepnie znowu przy ochłodzeniu. Ta właściwość upłynnienia i krzepnięcia w zależności od temperatury jest właściwością wszystkich mas termoplastycznych, składających się z drobin łańcuchowych.

Wracając do przytoczonego przykładu związków poliwinylowych, znajdziemy, że cokolwiek zrobimy z grupami bocznymi i jakkolwiek zmienimy charakter polimerów, to mechanizm addycyjnej reakcji się nie zmieni i będziemy mieli stale do czynienia z masami termoplastycznymi.

Tablica 1 podaje szereg właściwości materiałów termoplastycznych, gdzie zmodyfikowany charakter mas plastycznych został osiągnięty przez podstawienie różnych grup zamiast X.

MONOMER	FIZYCZNE WŁASNOŚCI POLIMERU
Winył octanowy: $\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{O—COCH}_3$	Twardy i łamliwy, niska giętkość

Tablica 1

MONOMER	FIZYCZNE WŁASNOŚCI POLIMERU
Metyl akrylowy: $\text{CH}_2 = \text{CH}$ $\quad $ $\quad \text{COOCH}_3$	Giętki, ma pewne właściwości gumy
Etyl akrylowy: $\text{CH}_2 = \text{CH}$ $\quad $ $\quad \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3$	Bardzo giętki i miękki
Butyl akrylowy: $\text{CH}_2 = \text{CH}$ $\quad $ $\quad \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Bardzo miękki, lepi się
Metyl metakrylowy: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ $\quad $ $\quad \text{COOCH}_3$	Niska giętkość
Akrylonitryl: $\text{CH}_2 = \text{CH}$ $\quad $ $\quad \text{CN}$	Twardy

Z powyższej tablicy widzimy, że aczkolwiek mechanizm reakcji grupy winylowej $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ pozostał niezmienny, to charakter polimerów w wielkim stopniu uległ zmianie, głównie dzięki dodaniu „ogonów” różnej długości. Im dłuższy jest „ogon” boczny, tym większy jest polimer i, aczkolwiek nie zmieniliśmy nic w mechanizmie reakcji kręgosłupa winylowego, to mamy dwie całkiem różne masy. Z jednej strony butyl akrylowy z dłuższym łańcuchem bocznym, będący prawie klejem przy normalnej temperaturze — z drugiej zaś akrylonitryl o zupełnie różnych właściwościach. Tę zmianę charakteru przez wprowadzenie bocznego łańcucha, można zapewne tłumaczyć tym, że siły Van der Waals’a, którym krótki łańcuch boczny nie przeszkadza w oddziaływaniu wzajemnym łańcuchów głównych, przestają działać wtedy, gdy dzięki dłuższemu łańcuchom bocznym ich odległość wzajemna jest za wielka na to, aby siły te mogły je trzymać razem.

Mamy tu pewną analogię z regenerowaną celulozą, jeżeli idzie o pęcznienie na skutek działania wody. Sztuczny jedwab jest dlatego słaby w stanie mokrym, że woda odgrywa tu znaczenie bocznych łańcuchów. Woda oddala od siebie główne łańcuchy celulozy, przez co siły Van der Waals’a nie mają możliwości trzymania ich razem. Analogicznie można przedstawić działania tem-

peratury na masy termoplastyczne. Tak jak zamoczony sztuczny jedwab traci 50% — 80% swojej wytrzymałości, tak masy termoplastyczne tracą 50% — 80% swojej wytrzymałości przy ogrzewaniu do temperatury około 60°C. Tak jak sztuczny jedwab po wysuszeniu uzyskuje z powrotem swoją początkową wytrzymałość, tak masy termoplastyczne po ochłodzeniu do normalnej temperatury uzyskują swoją początkową wytrzymałość.

Mechanizm polimeryzacji dla mas termoplastycznych został poglądowo opisany przez prof. Leśnińskiego; składa się on z trzech etapów:

1. Zapoczątkowanie reakcji przez aktywowanie drobin monomeru,
2. właściwa reakcja polimeryzacji,
3. zatrzymanie reakcji po osiągnięciu makrodrobiny o odpowiednim przeciętnym ciężarze cząsteczkowym.

To, że reakcję można zatrzymać na dowolnym poziomie, pozwala uzyskać szeroki wachlarz żywic i daje możliwość produkowania tak różnych substancji jak lakierów i sztucznego szkła, a w zastosowaniu do wyrobów włókienniczych — płynne żywice do przesycania wyrobów włókienniczych. Można też produkować z nich sztuczne włókna jak PC, Vinyony, Nylony etc.

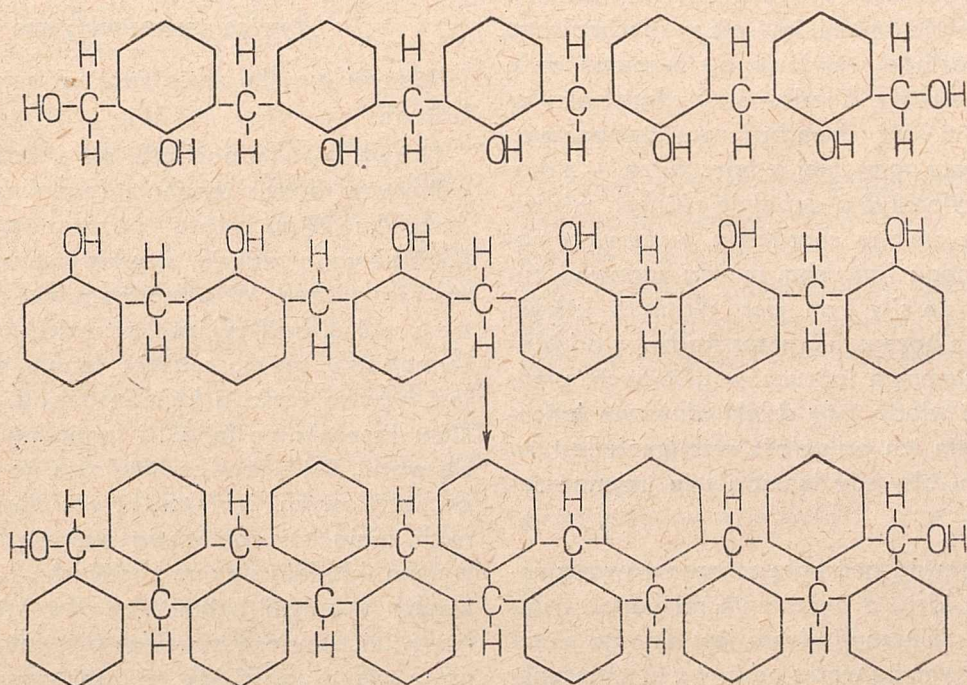
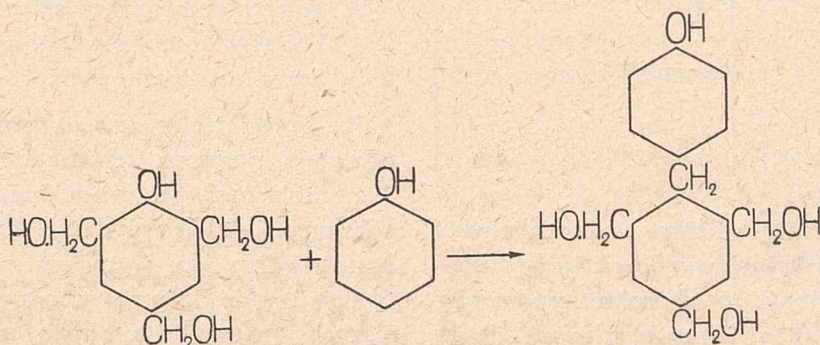
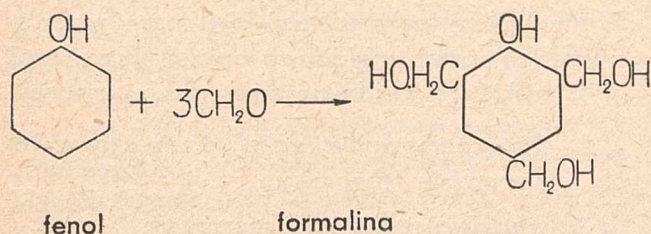
Żywice termoreaktywne

Jednym z najlepszych tworzyw sztucznych jest bakelit.

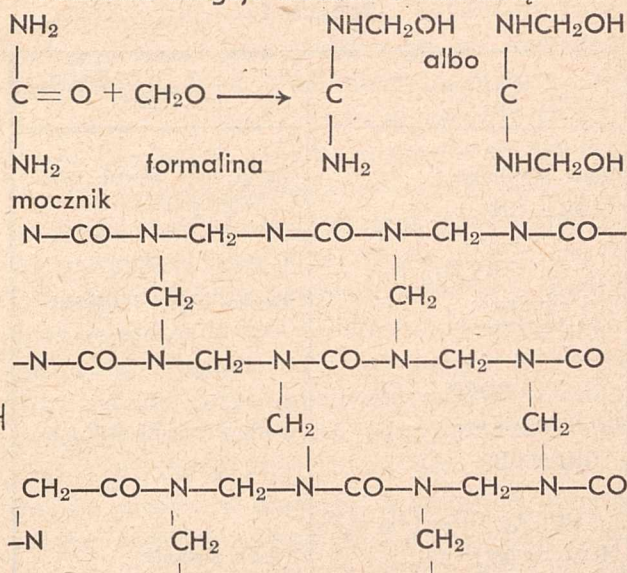
Nazwą bakelitu pochodzi od dr Baekelanda — odkrywcy reakcji fenolu z formaliną, który na początku 20 go wieku poprzez odpowiednio kontrolowaną reakcję, uzyskał pierwsze tworzywo syntetyczne. W przeciwieństwie do omówionych reakcji addycyjnych, prowadzących do mas termoplastycznych, reakcja fenolu z formaliną jest typową reakcją kondensacyjną, gdzie skutkiem łączenia się fenolu i formaliny odszczępia się woda. Dalej żywice fenolowe, w odróżnieniu od winylowych i innych żywic termoplastycznych, mają trójwymiarową budowę; innymi słowy, nie składają się one z łańcuchów luźno związanych wtórnymi siłami Van der Waals’a, ale mają łańcuchy o wiązaniach pierwotnych zarówno w swej długości jak i w swej szerokości i głębokości, i po ostatecznej kondensacji są konstrukcjami trójwymiarowymi. Ta trójwymiarowość jest wspólną cechą wszystkich żywic termoreaktywnych. Tutaj żywica, raz ogrzana do odpowiedniej tem-

peratury lub traktowana odpowiednim katalizatorem twardnieje, a dalsze ogrzewanie nie rozluźni wiązań chemicznych. Żywica nie upłyni się więcej, ani nie zmięknie pod wpływem wysokiej temperatury. Tabl. 2*) daje obraz reakcji, która zachodzi między fenolem a formaliną. Reakcja ta jest, jak wspomniano nieodwracalna.

Tablica 2.



Podobnie reaguje mocznik z formaliną:

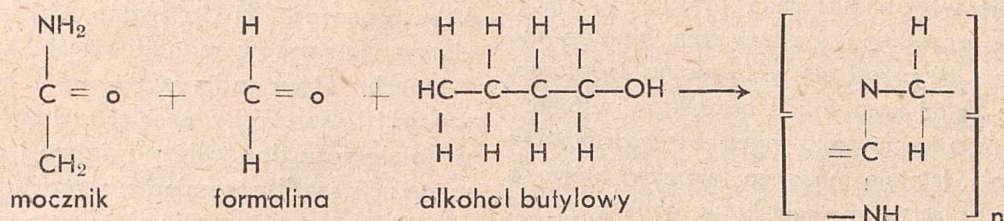


Jak w żywicach fenolowych, mamy i tu grupy metylenowe (CH₂), które służą jako mostki między jednym, a drugim łańcuchem. Natura tych

*) Prof. Elis: The Chemistry of Synthetic Resins, Str. 59, tom 1.

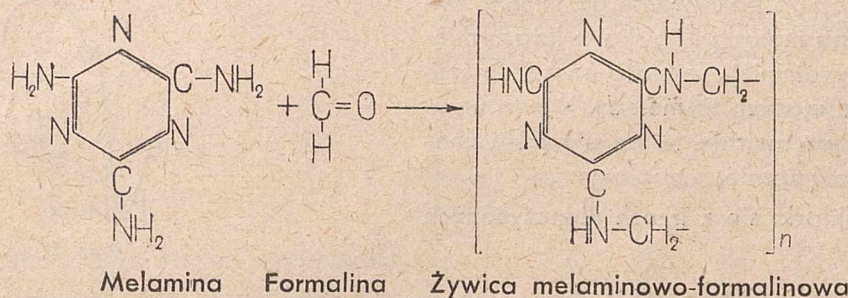
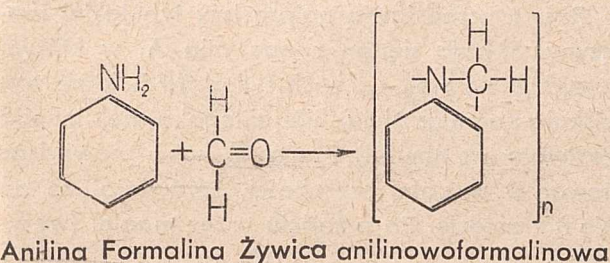
metylenowych mostków sprawia, że struktura chemiczna tego tworzywa jest trwała i ogrzewanie do wysokiej temperatury może spowodować spalanie żywicy, ale nie jej upłynnienie.

Tak jak przez zmodyfikowanie związków winylowych udaje nam się otrzymać różne tworzywa termoplastyczne, tak samo możemy modyfikować żywice termoreaktywne. Możemy np. łączyć mocznik z formaliną i butanolem, przez co otrzymamy doskonały lakier mocznikowy:



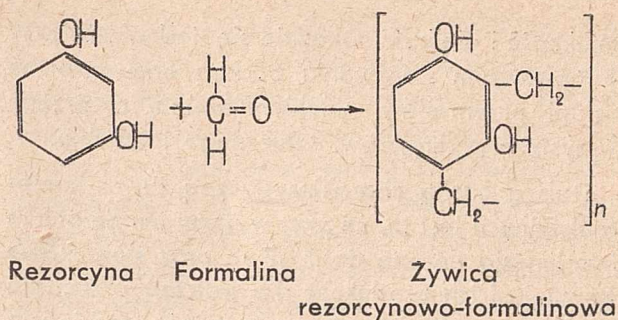
Jednak fakt, że między łańcuchami wciąż będziemy mieli mostek metylenowy, sprawi, że i ta zmodyfikowana żywica — lakier będzie żywicą termoreaktywną.

I tu, jak w wypadku żywic termoplastycznych czynnikami do powiększania cząsteczek są: temperatura albo katalizatory i tu również można zahamować reakcję po osiągnięciu pewnej wielkości cząsteczki. Przykładów reakcji termoreaktywnych jest wiele. Podajemy poniżej kilka najważniejszych typów.



Charakterystyczną cechą wszystkich tych żywic jest mostek metylenowy, powodujący trójwymiarową strukturę żywicy, istotną właściwość żywic termoreaktywnych.

Należałoby podkreślić, że reakcja typu kondensacji per se nie jest wyłącznym atrybutem ży-



wic termoreaktywnych. Np. Nylon jest typową żywicą termoplastyczną, a mimo to w produkcji nylonu zachodzi reakcja typu kondensacji.

Carothers *) tłumaczy różnice między termoreaktywnymi, a termoplastycznymi właściwościami żywic funkcjonalnością monomeru. Dwuzasadowy kwas adypinowy może kondensować z dwiema cząsteczkami dwuaminy i dlatego jego funkcjonalność jest 2. Natomiast jeżeli chodzi o fenol, to ma on w swojej cząsteczce trzy miejsca zdolne do reakcji: dwa w położeniu orto i jedno w położeniu para. To prowadzić powinno do wniosku, że cząsteczki, zdolne do polimeryzacji o funkcjonalności wyższej niż dwa, prowadzą do żywic termoreaktywnych. Znowu wchodzi tu w grę mostek, który przerzucony między głównymi łańcuchami, prowadzi do reakcji nieodwracalnych.

Charakterystyczną cechą żywic termoreaktywnych jest ich twardość i łamliwość. Można sądzić, że cecha ta wykluczy stosowanie ich do produktów włókienniczych, istotną cechą których jest

*) Por. Journ. Amer. Chem. Soc. (1929) 51, 2548.

miętkość i giętkość. Okazuje się jednak, że przy odpowiednim stosowaniu oddają one ogromne usługi przemysłowi włókienniczemu, a przede wszystkim przemysłowi sztucznego jedwabiu.

Dalszą cechą charakterystyczną żywic termoreakcyjnych jest to, że przy wyższej temperaturze kondensują się one dość łatwo oraz stosunkowo łatwa jest ich produkcja dla potrzeb przemysłu włókienniczego. Jak zaznaczono już, kombinacja materiałów włókienniczych z masami plastycznymi, a w szczególności z żywicami fenolowymi, była znana już przed pierwszą wojną światową. Wynikiem takiej kombinacji produktów włókienniczych i mas termoreakcyjnych jest wspomniany już „Tufnol”. Istnieje mnóstwo tworzyw, które są wynikiem połączenia produktów włókiennictwa lub papieru z masami termoreaktywnymi.

Technologia mas plastycznych w zastosowaniu do materiałów włókienniczych

Zastosowanie mas plastycznych do wyrobów włókienniczych idzie, z grubsza biorąc, w dwóch kierunkach:

a) Zastosowanie mas do nakładania na włókno (obciążenie filmem włókna, albo pokrywanie jednej strony produktu włókienniczego filmem, jak w ceracie; jednostronne gumowanie — płaszcze gumowe etc.).

b) Zastosowanie mas plastycznych do przepajania włókna. Tu wchodzi w grę przede wszystkim żywice termoreaktywne o małym ciężarze cząsteczkowym, a technologia polega tu na impregnowaniu.

Zastosowanie wysokich polimerów z zewnątrz włókna ma swoją historię. Impregnowanie włókna olejem lnianym, albo pokrywanie go filmem, było zdawna znaną metodą i Polska w latach międzywojennych bynajmniej nie stała na końcu szeregu państw stosujących te metody. Warto przypomnieć na czym metody te opierają się chemicznie i technologicznie.

Olej lniany składa się z trzech nienasyconych olejów:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	10%
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	42% i
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	38%

Widzieliśmy już w wypadku grup winylowych, że nienasycone związki $\text{CH}=\text{CH}$ mają tenden-

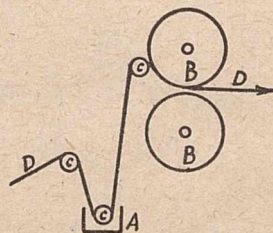
cję do nasykania się, przejść ze stanu $\text{CH}=\text{C}$ do stanu $-\text{CH}-\text{CH}-$, oraz, jak mówią chemicy, polimeryzować tj. z monomerów, z pojedynczych małych cząsteczek zamienić się w duże.

Ta właściwość oleju lnianego była wykorzystana o wiele wcześniej niż znany był mechanizm reakcji. Technologia impregnacji polegała na kilku procesach. 1) Gotowano olej lniany z dodatkiem związków manganowych, kobaltowych i innych, które odgrywały rolę katalizatora. Związki te sprawiały, że olej „schnął”, co odbywało się przy dopływie powietrza i proces polimeryzacji szedł równolegle z procesem oksydacji. 2) Po przygotowaniu oleju gotowanego albo „dmuchanego”, rozcieńczano go zwykłym olejem-monomerem i rozpuszczalnikami, a po osiągnięciu pożądanej lepkości 3) impregnowano włókno (zwykle cienko przędzoną bawełnę); po impregnacji 4) pozwalano olejowi schnąć, wzgl. utleniać go przy swobodnym dopływie powietrza.

Maszyny

Zajmiemy się kilku typami maszyn dla impregnacji.

Rys. 1 przedstawia najprostszy typ takiej maszyny. Składa się on z naczynia A, w którym znajduje się olej, z dwóch cylindrów B, które wywierają nadmiar oleju (lub jakiegokolwiek innego roztworu lub emulsji), i rolek C, które prowadząc towar D w całej szerokości, sprawiają, że on się nie gniece. Po przejściu przez magiel (wyży-

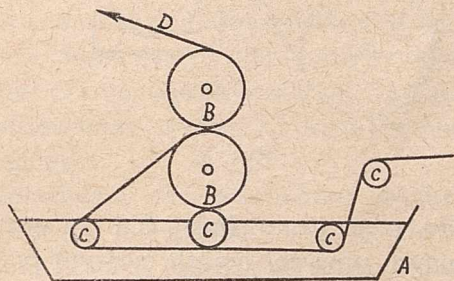


Rys. 1.

maczkę) B, impregnowana tkanina suszy się przy temperaturze $50^\circ - 60^\circ\text{C}$ przy wolnym dostępie powietrza. Podczas schnięcia oleju lnianego są

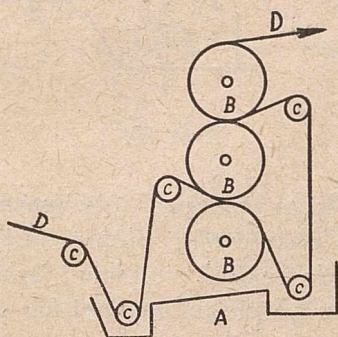
wyzwalane duże ilości ciepła, należy przy tym uważać na to, ażeby temperatura nie była za wysoka, ponieważ przy wyższej temperaturze tkanina może się samoczynnie zapalić.

Przy trudnym zamaczaniu tkaniny używa się większego naczynia A jak na rys. 2, gdzie schemat impregnacji jest tego samego typu co i na rys. 1.

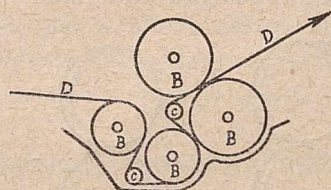


Rys. 2.

Tam gdzie zależy na bardzo dokładnej impregnacji, używa się maszyny pozwalającej na dwukrotne zamoczenie; używa się wtedy trzech lub czterech cylindrów wyciskających ciecz z materiału włókienniczego. Takie typy maszyn przedstawiają rys. 3 i 4.



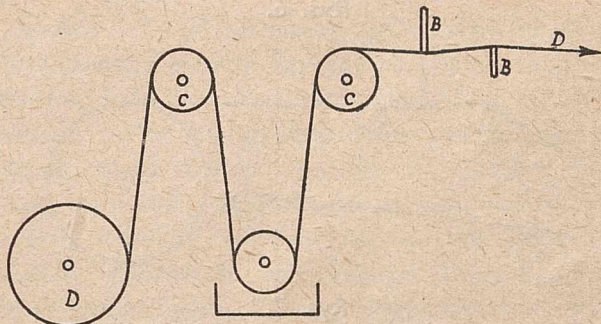
Rys. 3.



Rys. 4.

W maszynach tego typu nacisk wyżymaczki można dowolnie regulować, a siła nacisku jest odwrotnie proporcjonalna do ilości cieczy, która zostaje w tkaninie. Tak np. nacisk można regulować, ażeby towar nabierał cieczy impregnującej z naczynia w ilości 50% — 200% swojej własnej wagi. Do oleju można dawać nie tylko kolory i pigmenty, ale też i oddzielne włókna. Typowym produktem otrzymywanym z mieszaniny oleju

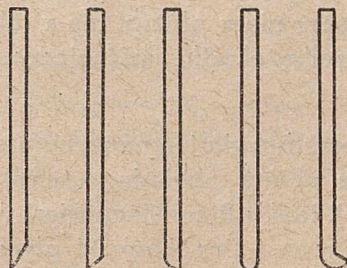
lnianego i zawieszin włókna jest linoleum. Najbardziej rozpowszechniony przepis na produkcję linoleum jest następujący: mocna juta jest impregnowana mieszaniną o składzie: 40% mieszaniny włókien drzewnych i korkowych, 20% pigmentów i 40% materiału cementującego. Tym materiałem cementującym jest częściowo utleniony olej lniany (stand oil) zmieszany z kalafonią. Płótno jutowe zwilżane jest przygotowaną mieszaniną, a nadmiar jej wyciskany; przy tym olej służący za spoiwo jest ostatecznie utleniony. Ażeby nadać linoleum gładką i nie lepiącą powierzchnię, traktuje się go pokostem, na którym mogą być drukowane kolorowe wzory. Jeżeli lepkość cementu jest za wielka, ażeby towar traktować na zwykłej maszynie impregnującej zwanej Fulardem (rys. 1 do 4), to używa się typu, który przedstawia rys. 5. Maszyna taka usuwa nad-



Rys. 5.

miar materiału płynnego nożami B, a przez dobranie odpowiedniej formy noża i przez regulowanie, można też regulować ilość spoiwa cementu płynnego. Rys. 5a przedstawia kilka typów noży usuwających nadmiar półpłynnych substancji z materiałów włókienniczych, papieru i innych. Wybór kształtu noża zależy od natury cieczy, od jej lepkości i od efektu, który się chce uzyskać na danym materiale.

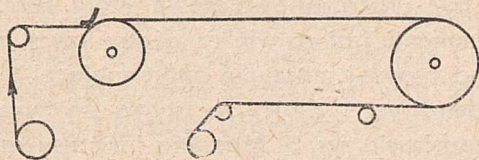
Materiałem włókienniczym zmienionym do niepoznania nie przez impregnację, lecz przez pokrycie jego powierzchni jest jak już mówiliśmy cerata.



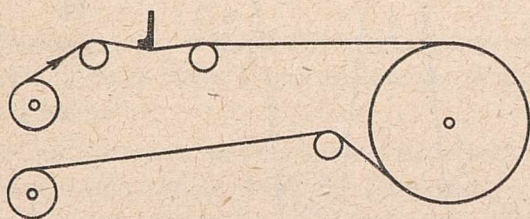
Rys. 5a.

Cerata jest traktowana jednostronnie, a technika wyrobu tego rodzaju produktów jest podobna do techniki gumowania. Podstawowym materiałem jest tu tkanina bawełniana pokrywana kilkoma warstwami mieszaniny utlenionego oleju lnianego i litofonu. Po pokryciu każdą warstwę się suszy, a ostatnia powlekana jest elastycznym pokostem.

Typ maszyny używanej do tego rodzaju traktowania powierzchni podobny jest do maszyny używanej do gumowania płótna. Poniższe rysunki przedstawiają typy maszyn, używanych do pokrywania powierzchni za pomocą noży, które

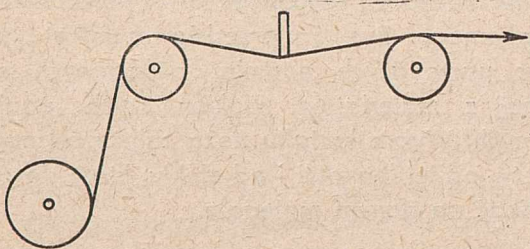


Rys. 6.



Rys. 7.

rych nacisk, albo bezpośrednio na płótno (rys. 7 i 8) albo na płótno podpierane rolką (twardsza podstawa rys. 6), określa ilość nakładanego półpłynnego materiału.

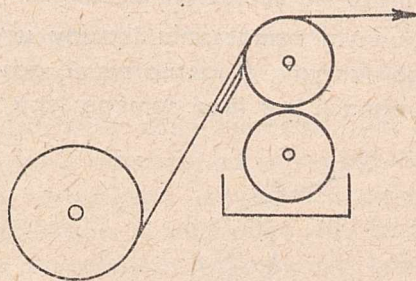


Rys. 8.

Na innej zasadzie opierają się maszyny typu przedstawionego na rys. 9. Tutaj nóż zdejmuję nadmiar cieczy nie z płótna, ale z rolki, a jego nacisk na rolkę określa ilość cieczy zostającej na płótnie.

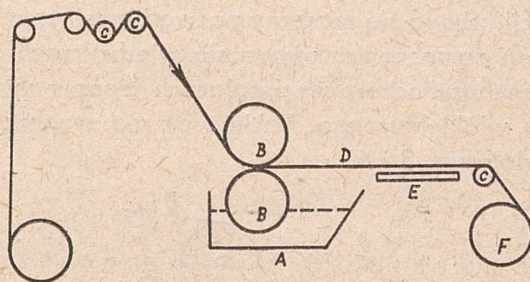
Rys. 10 przedstawia typ maszyny używanej do pokrywania płótna zawieszoną gumy w wodzie (typu Latex). Rolka B zanurzona jest w naczyniu A zawierającym Latex. Lepkość płynu sprawia, że odpowiednio gruba warstwa emulsji zostaje

zabierana przez rolkę B i oddawana tkaninie D. Nacisk rolki B₁ reguluje grubość warstwy. Ciało grzejące E odparowuje wodę z emulsji i wysuszony towar D nawija się na rolkę F.



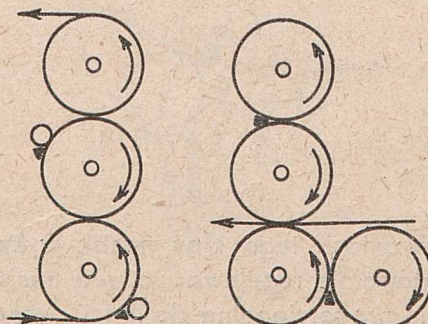
Rys. 9.

Można, rzecz jasna, (tak jak i we wszystkich omówionych powyżej typach maszyn) przepuszczać tkaninę D kilkakrotnie przez maszynę, otrzymując kolejno nakładane warstwy, aż do uzyskania pożądanego grubości.



Rys. 10.

Innym typem maszyn, używanym do zewnętrznego pokrywania płótna jest kalander, który służy do nakładania filmu i jednoczesnego wygładzania go przy normalnej lub podwyższonej temperaturze. Ten typ maszyny jest często używany do gumowania płótna. Rys. 11 przedstawia zasadę tego typu kalandru.



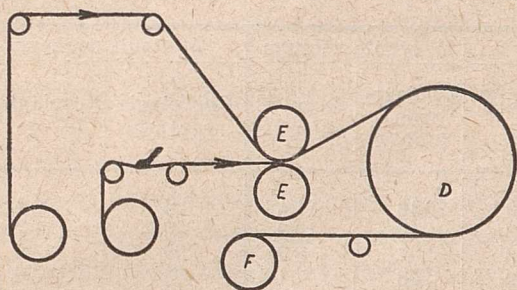
Rys. 11.

Zasada łączenia dwóch powierzchni płótna czy to za pomocą gumy czy też termoplastycznych żywic syntetycznych podana jest na rys. 12.

Tkanina A jest złączona z tkaniną B w ten sposób, że na B nakłada się gumę lub żywicę. W punkcie C - A zetknie się z powierzchnią towaru B, która jest traktowana odpowiednią substancją. Nacisk rolek E sprawi, że te tkaniny złączą się i po odparowaniu rozpuszczalnika na cylindrze D zlepiony towar zostaje nawinięty na rolkę F.

Klej, który łączy warstwy A i B będzie decydował o charakterze połączonych płócien. Proces zwany „trubenizacją” (np. usztywnianie kołnierzy) jest czasem wykonywany na typie maszyny przedstawionym na rys. 12. Jako klej służy tu octan celulozy.

Termoplastyczny charakter octanu celulozy jest wykorzystany w ten sposób, że np. kołnierz, który zrobiony został z tak dublowanego materiału, pod gorącym żelazkiem mięknie, a po uprasowaniu sztywnieje, zachowując formę nadaną mu przy prasowaniu.



Rys. 12.

Typy opisanych maszyn należą do najbardziej rozpowszechnionych w przemyśle włókienniczym, ponieważ większość nowszych materiałów termoplastycznych nadaje się do tego rodzaju maszyn.

Naogół każda fabryka mająca odpowiednie urządzenia do powlekania materiałów włókienniczych gumą jest w stanie stosować większość żywic termoplastycznych przy niewielkich zmianach w swoim parku maszynowym.

Traktowania zewnętrzne włókien.

Jak już wspomniano wyżej, najbardziej pożądaną właściwością żywic w zastosowaniu do przemysłu włókienniczego, jest ich elastyczność. Warunek ten z góry wyklucza wszystkie termoreaktywne żywice do traktowania powierzchni. Wyklucza je dlatego, że na skutek obecności mostka metylenowego między łańcuchami, oraz swej trójwymiarowości, żywice termoreaktywne nie dają się plastyfikować, ani miękzczać. Jednak zdarza się czasem, że towar musi być usztyw-

niony. Używanie krochmalu jest jedną ze znanych metod usztywniania tkanin włókienniczych. Niestety, pęcznienie krochmalu i jego stosunkowo łatwe rozpuszczanie się w wodzie, sprawia, że ich „finish” nie jest trwały. Dodawanie do krochmalu żywic melaminowych czy mocznikowych zapobiega pęcznieniu i rozpuszczaniu się w wodzie. Typ maszyny podany na rys. 2 jest szeroko używany do krochmalenia, a 20% żywicy melaminowej czy mocznikowej na wagę krochmalu w naczyniu A sprawi, że usztywnienie będzie permanentne.

Stosowanie krochmali (albo usztywnianie tkanin żywicami bez krochmali) jest jedynym przykładem używania termoreaktywnych żywic do zewnętrznego traktowania płócien, znanym autorowi, gdyż do zewnętrznego traktowania, powtarzamy, używa się prawie wyłącznie żywic termoplastycznych.

Tablica 1* wylicza szereg monomerów termoplastycznych i podaje fizyczny charakter ich polimerów. Fakt, że masy termoplastyczne można mieszać, że je można **kopolimeryzować**, sprawia że mamy szeroki wachlarz możliwości i że przez dobieranie odpowiednich mas, możemy uzyskać apretury od sztywnej aż do bardzo miękkiej. Możliwości wzajemnego plastyfikowania się poszczególnych mas termoplastycznych są nieograniczone.

Kilka lat temu w większości wypadków używano polimerów z organicznych rozpuszczalników. To w dużym stopniu ograniczało możliwości używania mas plastycznych w normalnej apreturze. Naogół biorąc, tylko fabryki zaopatrzone w instalacje destylacyjne dla rozpuszczalników, mogły sobie pozwalać na używanie mas termoplastycznych dla przemysłu włókienniczego.

Obecnie na rynku istnieje stosunkowo duża ilość polimerów w emulsji. Mamy obecnie octan poliwinylowy, chlorek poliwinylowy, polietyl akrylatu etc. w formie wodnych emulsji. Przeciętny przekrój drobin w tych emulsjach jest 0,1 do 1 mikronu i dzięki tej daleko idącej dyspersji, emulsje są trwałe na dłuższe okresy. Dyspersje te znajdują się w handlu o różnych stężeniach, a przed użyciem można je rozcieńczać wodą.

Ta łatwość mieszania się z wodą oraz łatwość stosowania, która polega na możliwości impregnowania w każdej z maszyn przedstawionych w rysunkach 1 — 4 oraz na zwykłym suszeniu,

* Por. str. 5.

sprawia, że mamy w ręku poważne narzędzie do uszlachetniania swoich wyrobów.

Należy przypuszczać, że w najbliższym czasie będą wprowadzone poważne zmiany w metodach traktowania towarów włókienniczych, a im szybciej przemysł polski zapozna się z możliwościami, jakie dają żywice syntetyczne tym będzie lepiej dla eksportu polskiego przemysłu włókienniczego.

Impregnowanie włókien.

Przechodząc do impregnowania włókien musimy na wstępie zaznaczyć, że tak jak wiele procesów w technologii chemicznej metoda ta narodziła się na pewnym poziomie rozwoju technologii włókien, kiedy to tradycyjne metody zawiodły.

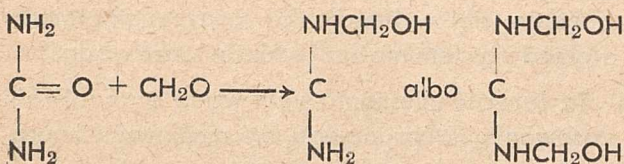
W latach 20-tych obserwowaliśmy wielki rozwój technologii włókien pół-sztucznych. Fabrykacja sztucznego jedwabiu na wielką skalę wykazała łatwość jego pęcznienia i łatwe rwanie się pod wpływem wilgoci. Jedwab ten gniecie się o wiele szybciej niż inne włókna.

Badaczom angielskiej firmy włókienniczej w Manchester (Tootal Broadhurst Lea Co. Ltd.) udało się dać odpowiedź na te początkowe trudności, związane z produkcją sztucznego jedwabiu.

British Patent 291473 i 291474 były wytycznymi w stosowaniu żywic syntetycznych do włókien używanych w przemyśle włókienniczym. Wzięte było pod uwagę, że regenerowana celuloza pęcznieje więcej i szybciej niż celuloza pierwotna.

Na innym miejscu omówiliśmy proces wzrostu cząsteczki z monomeru do polimeru, który można osiągnąć za pomocą odpowiednich katalizatorów i temperatury, wzrost ten daje się kontrolować.

Autorzy wspomnianych patentów używali mieszaniny mocznika i formaliny. Ta mieszanina przy pH trochę powyżej 7 (złekka alkaliczna) daje metyloł albo dwumetyloł mocznika:



Cząsteczka ta jest stosunkowo mała i roztwór metylołu mocznika przenika włókna celulozy z tą samą łatwością co woda.

Używając fulardu, typu przedstawionego na rys. 3, można impregnować każdy towar pochodzenia celulozowego metylolem mocznika wobec katalizatora. Po impregnacji towar się suszy, a następnie poddaje działaniu wysokiej temperatury. W ciągu 3-ch minut przy temperaturze 140° metyloł mocznika polimeryzuje według podanego poprzednio schematu i **wewnątrz włókna** tworzy się żywica odporna na działanie wody.

Żywica, w ten sposób utworzona, podnosi bardzo znacznie wytrzymałość sztucznego jedwabiu tak w stanie mokrym, jak i w stanie suchym, podwyższa jego wytrzymałość na tarcie oraz jego odporność na gniecenie się tak dalece, że taki jedwab sztuczny gniecie się mniej od wełny.

Tablica 3 pokazuje zależność mocy od ilości żywicy zawartej w sztucznym jedwabiu.

Tablica 3.

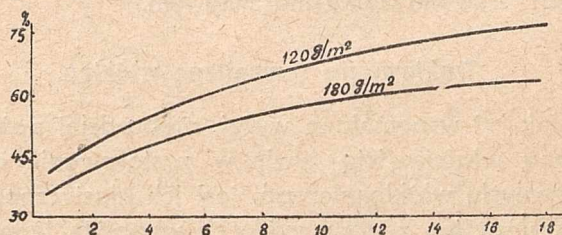
Żywica %	W stanie suchym		W stanie mokrym	
	Obciążenie funtów	Rozciąganie %	Obciążenie funtów	Rozciągnięcie %
0	46	11.4	24	20.4
3	46	10.3	26	17.7
6	47	8.3	29	13.6
9	48	7.1	32	13.0
12	50	7.0	32	11.7
15	52	6.6	35	10.7
18	62	5.9	35	9.7

Tablica 4 przedstawia procentowy stosunek mocy tkaniny w stanie mokrym do mocy w stanie suchym w zależności od ilości zastosowanej żywicy.

Tablica 4.

wytrzyma-

łość $\frac{m}{s}$ w % *



* m = wytrzymałość w stanie mokrym żywica
s = wytrzymałość w stanie suchym

Na ogół biorąc, na wagę tkaniny stosuje się około 10 — 15% żywicy. Poza sztucznym jedwabiem impregnuje się też bawełną i len, ale wy-

niki nie są takie dobre. Można jednak osiągnąć w bawelnie i lnie poważne polepszenie pewnych właściwości (np. odporność na gnienie się). Poza omówionymi poprzednio efektami, osiągniętymi dzięki stosowaniu żywic termoreaktywnych, uzyskuje się jeszcze efekt matowy, często tak cenny w apreturze. W przeciwieństwie do normalnych efektów umatowienia, które nie są odporne na pranie, przez zastosowanie żywic uzyskujemy tkaninę odporną na pranie w gorącej wodzie z mydłem.

Ze wszystkich termoreaktywnych żywic do fraktowania włókien pochodzenia celulozowego, najczęściej stosowana jest żywica mocznikowa. Żywice fenolowe nie przyjęły się i przyjęć się nie mogły ze względu na swój ciemny kolor. Żywice melaminowe są wciąż za drogie, aby stosować je do materiałów celulozopochodnych.

W Ameryce przyjęła się metoda traktowania wełny żywicami melaminowymi celem zmniejsze-

nia stopnia filcowania. Redukowanie filcowania wełny było znane i przed wojną, ale to polegało na usuwaniu skorupy wełny, co jest szkodliwe dla materiału. Zastosowanie melaminowych żywic nie tylko nie osłabia, ale znacznie podnosi wytrzymałość wełny, szczególnie zaś jej wytrzymałość na tarcie w stanie wilgotnym. Ma to ogromne znaczenie w zastosowaniu do bielizny wełnianej, którą będzie można prać bez obawy.

Summary:

A review is given of and attempt is made to explain the mechanism of formation of thermoplastic and thermosetting resins. The technology and machines necessary for treating of textile materials with plastic materials are mentioned. This treatment is given in two principal chapters:

- (1) External treatment (films etc);
- (2) Internal treatment (treatment of the fibres themselves with a view of making them shrinkresistant, crease resistant etc.) are described. Drawings of machines necessary for both types of treatment are given.

Spoiwa z żywic syntetycznych

Inż. Maria Jarzyńska

Spoiwa, wyrabiane z różnych rodzajów żywic syntetycznych, nie tylko wypierają używane dotąd kleje pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (np. przy wyrobie dykty), ale znajdują coraz szersze zastosowanie ze względu na swoje ogromne zalety. Wykazują one bardzo dużą wytrzymałość, przekraczającą nieraz wytrzymałość klejonego materiału, odznaczają się odpornością na zimną i wrzącą wodę, nie rozwijają się na nich grzybki i pleśnie, wiążą szybko, są oszczędne w użyciu, nie barwią materiału. Ze względu na ich pochodzenie, dzielimy spoiwa syntetyczne na następujące grupy:

- Spoiwa fenolo-formaldehydowe F — F
- Spoiwa mocznikowo-formaldehydowe M — F
- Spoiwa melamino-formaldehydowe ML — F
- Spoiwa celulozowe
- Spoiwa poliakrylowe
- Spoiwa z polioctanu winylowego.

Podczas wojny w Anglii opracowano i wypuszczono na rynek kilkanaście rodzajów spoiw. Najczęściej używane nazwy przytoczone zostaną przy omawianiu poszczególnych grup klejów.

Najszerze zastosowanie, ze względu na swe własności, mają spoiwa fenolowe, mocznikowe

i melaminowe. Kleje z żywic, twardniejących pod wpływem temperatury, wiążą na gorąco i pod zwiększonym ciśnieniem, lub na zimno przy zastosowaniu specjalnego katalizatora (utwardzacza) — płynu o charakterze słabo kwaśnym, którego głównym składnikiem jest roztwór chloru amonu. Spoiwa z żywic syntetycznych mają naogół pH ok. 7,5, lecz natychmiast po zmieszaniu z roztworem utwardzacza spada ono do 2,5.

Utwardzacze, stosowane przy spajaniu na zimno, muszą być bardziej stężone niż wówczas, gdy stosuje się je w wyższej temperaturze. Żywice fenolowo-formaldehydowe wymagają znacznie silniejszych katalizatorów niż żywice mocznikowo-formaldehydowe.

Spoiwa syntetyczne są wypuszczane na rynek w postaci taśmy, płynnego kleju lub proszku.

Taśmę klejową otrzymuje się przez nasycenie cienkiej taśmy papierowej roztworem alkoholowym żywicy i następnie jej wysuszenie. Do nasycania najbardziej odpowiednie są roztwory żywicy fenolowo-formaldehydowej. Taśma taka nadaje się znakomicie do klejenia dykty: poszczególne warstwy przekłada się pociętymi pa-

sami. Zapewnia to równomierność rozsmarowania i czystość roboty. Stosuje się tu temperaturę 140 — 150°, ciśnienie 175 — 210 atm; wilgotność warstw wynosi 7 — 10%, czas wiązania ok. 5 minut. W ten sposób klejoną dyktę, używa się w lotnictwie.

Spoiwa płynne są wyrabiane w dwóch gatunkach — jako płyny gotowe do użytku lub jako płyny wymagające utwardzacza. Spoiwa wiążące na gorąco rozsmarowuje się na przedmiocie szczotką lub rolką, a zależnie od gatunku kleju zużywa się pewną określoną jego ilość w gramach na 1dm². Tu się stosuje zwiększone ciśnienie i temperaturę. Spoiwo Ardux 120 szybko wiążące bez katalizatora używane do spajania nieodwracalnych materiałów plastycznych, lub z metalem, wymaga temperatury 140° w ciągu 10 — 15 min.

W razie stosowania utwardzacza do spoiw, miesza się go z klejem tuż przed użyciem; do wiązania jest wówczas potrzebna niższa temperatura. Do tego samego gatunku kleju są naogół stosowane różne utwardzacze; zależy to od gatunku spajanych materiałów oraz od sposobu spajania.

Spoiwa wiążące na zimno stosuje się bądź zmieszane z utwardzaczem, bądź też spoiwo rozsmarowuje się po jednej stronie, a utwardzacz po drugiej stronie klejonego przedmiotu i dopiero po tym styka się warstwy ze sobą. Przy tym ostatnim sposobie żywic fenolowo-formaldehydowych nie można stosować; są one jednak bardziej odporne na wodę niż mocznikowo-formaldehydowe. Cellobond, spoiwo F — F, stosowane jest na gorąco i na zimno, w płynie i w proszku.

Przedstawicielami spoiw grupy M — F są Aerolit 300, Beetle W, A, itd.; Aerolit 300 z utwardzaczem G. B. nadaje się do wypełniania szerokich szpar; podczas wojny był on używany do reperacji samolotów.

Spoiwa płynne stosuje się do wyrobu dykt (Aerodux 14), do wyrobu jej namiastek, do tzw. „fornierowanych metali”, tj. do sklejania drewna z metalem (Ardux 120, Redux), do spajania mas plastycznych z metalem lub z drzewem, a także w przemyśle radiowym. Spojenia te są trwałe i nie pękają.

Spoiwa płynne dają się przechować w stanie gotowym do użytku w ciągu sześciu miesięcy.

Ze względu na czas przechowywania praktyczniejsze są spoiwa w proszku, które w chłodnym miejscu można magazynować przez okres

dowolnie długi. Przed użyciem rozpuszcza się je w mieszaninie wody z alkoholem metylowym (np. Aerolit 306), lub też stosuje się specjalny fabryczny rozpuszczalnik. Najwybitniejszym przedstawicielem tego rodzaju spoiw jest klej do metali — Redux. Przy stosowaniu tego spoiwa jedną stronę klejonego przedmiotu pokrywa się warstwą płynnego kleju Redux Liquid K6, potem posypuje się suchym proszkiem Redux Powder i przyciska się drugą (suchą) stronę przedmiotu. Dzięki temu, że nie używa się żadnego rozpuszczalnika, otrzymuje się specjalnie trwałe spojenia, które w zastosowaniu do metali są wytrzymalsze od spawania punktowego lub nitowania. Spoiwo to było stosowane do łączenia części drewnianych z metalowymi w samolotach typu „Naval Mosquito”, a także w czołgach.

Spoiwa z octanem celulozy stosuje się przy wyrobach z octanu celulozy oraz podobnych tworzyw plastycznych.

Spoiwa z żywic poliakrylowych dają spojenia zupełnie przezroczyste; nadają się one do klejenia wyrobów walcowanych. Spojenie takie jest giętkie, odporne na wodę i oleje.

Octan poliwinylu daje spojenie silne, ale niezbyt odporne na wilgoć, kwasy i zasady; nadaje się ono do klejenia papieru.

Syntetyczne spoiwa otwierają nowe możliwości w dziedzinie architektury wnętrz: farnierowane metale nadają się doskonale do wyrobu mebli, oszczędzając w wielu wypadkach drewno budulcowe. Ze względu na łatwość ich stosowania, szybkość wiązania, gładkie spojenia oraz twardość i wytrzymałość spojeń kleje te odegrają olbrzymią rolę, zarówno przy łączeniu metali z innymi materiałami, jak i metali ze sobą. Podczas wojny doskonale zdały one egzamin w zastosowaniu do samolotów i czołgów — teraz znajdują coraz to nowe zastosowania w różnych gałęziach przemysłu drzewnego, metalowego i chemicznego.

Summary:

In this article most of the possible applications of synthetic resins adhesives are described.

Literatura:

British Catalogue of Plastics. London. The National Trade Press Limited 1947.

D. Warburton Brown. Handbook of Engineering Plastics. 1946.

J. Sasso. Plastics for Industrial Use. 1942.

H. R. Fleck. Plastics Manual. 1947.

Syntetyczne masy, jako izolatory termiczne i akustyczne

Inż. Tadeusz Rabek

Zagadnienie ochrony przed zimnem jest tak dawne, jak sama ludzkość. Już człowiek pierwotny izolował swoje ciało, okrywając je skórami upolowanych zwierząt. W miarę postępu i rozwoju ludzkości, zagadnienie osobistej izolacji cieplnej przekształciło się w problemy, związane z ciepłym izolowaniem mieszkań. Dzisiaj sprawa stosowania izolacji termicznej, zarówno mieszkaniowej jak i przemysłowej — dla ochrony przed stratami energii cieplnej urządzeń i aparatów w dobie jaknajdalej posuniętej racjonalizacji i oszczędności paliwa i energii, nabrała znaczenia kapitałowego. Dzisiaj izolujemy nasze urządzenia, zarówno przed stratami, jak i przed dopływem ciepła z zewnątrz, a w ostatnich czasach ważnego znaczenia nabrała kwestia izolowania od hałasów i niepożądanych dźwięków.

Zdawałoby się, że ciepło i dźwięk są od siebie dość odległe, aby je traktować razem, jednakże sposoby izolowania termicznego i akustycznego są bardzo do siebie zbliżone, a dobre izolatory termiczne są przeważnie jednocześnie i dobrymi izolatorami dźwiękowymi.

Przyroda daje nam do dyspozycji dostateczną ilość materiałów izolacyjnych. Zostały one w szerokim zakresie wykorzystane praktycznie i przemysłowo. Jednakże istnieją pewne zagadnienia, w których izolacja naturalna, w znaczeniu stosowania izolatorów gotowych, danych nam przez naturę, jak drzewo, kamień, skóra itp. jest już niewystarczającą i technika poszukuje nowych materiałów izolacyjnych odpowiadających coraz większym wymaganiom.

W dużej ilości przypadków izolatory naturalne nie bardzo nadają się do specjalnych celów izolacyjnych. Są one albo kosztowne, albo posiadają zbyt wielki ciężar właściwy, lub też występują pod postacią niedogodną do zastosowania, wymagającą specjalnych, szczelnych konstrukcji przestrzeni izolowanej. Stąd powstało dążenie do wynalezienia nowych produktów, posiadających odpowiednie do wymagań zalety. W tych wypadkach, gdzie materiał izolacyjny nie stanowi materiału konstrukcyjnego urządzenia, w znaczeniu wytrzymałościowym i gdzie jedynym jego zadaniem jest wyłącznie ochrona przed niepożądaną wymianą ciepłą, ciężar właściwy, możliwie mały, posiada pierwszorzędne znaczenie. Względny wygody konstrukcyjnej dążą do

unikania materiałów nie posiadających własnej trwałej formy. Wszelkie izolacje w postaci proszków, ziaren, luźnych włókien itp. powiększają koszt robocizny przy zakładaniu, a oprócz tego wymagają szczelnej konstrukcji urządzenia, tak aby materiał nie wysypywał się na zewnątrz ani do wewnątrz. Wreszcie izolacja tego typu wymaga starannego ułożenia, aby zapewnić rzeczywiście zaizolowanie każdego miejsca aparatu bez pozostawiania przestrzeni pustych. Wreszcie przy transporcie i związanych z tym wstrząsach, którym może podlegać izolowany aparat, istnieje obawa obsypywania i ubijania się proszków, lub podobnych mas ochronnych. Dlatego też trwała forma mas izolacyjnych w postaci płyt, czy innych kształtek jest o wiele dogodniejsza i chętnie stosowana.

Jeżeli uszeregujemy ciała występujące w naturze, lub przygotowane sztucznie, pod względem wartości izolacyjnych, czy też według wzrastającego współczynnika przewodnictwa cieplnego, to wg przytoczonej tablicy I. możemy zauważyć, że można je podzielić na trzy zasadnicze grupy.

T a b l i c a I.

Współczynnik przewodnictwa cieplnego i ciężar 1 m³ różnych ciał.

N a z w a	Kcal. m. m ² . h. °C	kg/m ³ .
P r ó ż n i a	0,00	0,00
Powietrze	0,0205	1,3
Jedwab + powietrze	0,0220	—
Termonal	0,025	15
Bawełna + powietrze	0,024	—
Korek ekspandowany	0,032	150
Filc	0,0315	—
Drzewo (średnio około)	0,032	800
Wodór	0,15	0,09
Korek zwykły	0,26	200
Jedwab bez powietrza	0,32	1 600
Marmur	0,414	2 500
Woda	0,43	1 000
Szkło	0,575	2 500
Cement	0,575	2 900
Bawełna bez powietrza (celuloza)	0,510	1 500
Porcelana	0,90	2 300
Kwarc topiony (SiO ₂)	7,20	2 200
S t a l (Fe)	47,8	7 800
Miedź (Cu)	258,0	8 900
Srebro (Ag)	393,0	10 400

Najidealniejszym izolatorem jest próżnia, — jeżeli pominąć możliwość przenoszenia ciepła za pośrednictwem promieniowania, dla którego nie stanowi ona żadnej przeszkody. Zastosowanie próżni jako izolatora jest powszechnie znane, choćby w tak zwanych termosach, czyli naczyniach Dewara, o podwójnych ściankach, z pomiędzy których powietrze jest możliwie dokładnie wypompowane.

Najlepszymi izolatorami z ciał materialnych są gazy nieruchome, z wyjątkiem wodoru i helu. Jeżeli powietrzu uniemożliwić ruch, czyli konwekcję ogrzanego lub oziębionego gazu, wówczas własności izolacyjne, jak widać z przytoczonej tablicy, są wyjątkowo dobre. Stąd też podział i wyodrębnienie pierwszej grupy izolacyjnej, w której właściwym materiałem ochronnym jest nieruchomy gaz. Łatwo zauważyć, że wszystkie materiały pierwszej grupy posiadają strukturę komórkową, wewnątrz której znajduje się unieruchomiony gaz, będący właściwym izolatorem, a otaczająca materia stanowi szkielet konstrukcyjny. Sam materiał, z którego budowane są ścianki komórek należy do izolatorów drugiej grupy, obejmującej wszystkie materiały, nazywane izolatorami o zwartej i pełnej budowie. Szczególnie wyraźnie widać to na przykładach: bawełny, posiadającej strukturę wybitnie komórkową, i czystej celulozy. Podobne liczby otrzymujemy dla jedwabiu. Widać z tego, że im bardziej mikroskopową jest budowa układu komórkowego, tj. im mniejsza jest średnica komórek oraz im cieńsze są ich ścianki, tym bardziej dany materiał izolacyjny zbliża się do granicznej wartości powietrza. Gdyby było możliwe zbudowanie materiału o strukturze komórkowej, wcale nie posiadającej wewnątrz powietrza, lub bardzo wielkim rozrzedzeniu, wówczas taki materiał pod względem wartości izolacyjnej zbliżony byłby do próżni. Materiałem komórkowym, zawierającym unieruchomione powietrze, jest właściwie filc, drzewo, korek, włókna itp. Jednakże nie każdy materiał o budowie komórkowej będzie dobrym izolatorem. Zależy to jeszcze od jego budowy wewnętrznej. Jasnym jest, że im komórki są mniejsze, tym lepiej. Z drugiej zaś strony komórki powinny być zamknięte i nie posiadać między sobą komunikacji. Nie chodzi tutaj, może tyle o możliwość konwekcji, — czyli ruchu ogrzanego powietrza, który, o ile jest, to oczywiście pogorszy przewodnictwo cieplne — ile o nasiąkliwość materiału w stosunku do wody i wilgoci, wskutek działania sił kapilarnych. Napełnienie komórek

wodą powiększy ciężar izolacji oraz pogorszy własności izolacyjne, gdyż, jak widać z tablicy, przewodnictwo cieplne wody jest znacznie większe niż powietrza, ale przede wszystkim może zniszczyć materiał konstrukcyjny samych komórek, jeśli ten ostatni jest na nią wrażliwy. Zwłaszcza materiały pochodzenia naturalnego, mogą na wilgoci ulegać działaniu czynników biologicznych, — bakterii, grzybków, pleśni itp., które powodują gnienie i uszkodzenia. Niezależnie od tego, woda zawarta w komórkach, zarówno w niskich temperaturach jako lód, tak i w wysokich — jako para wodna, rozsadzi i uszkodzi cienkie ścianki komórek, i zniszczy strukturę materiału. Materiały izolacyjne dla chłodnictwa, pracujące w niskich temperaturach, zawsze są narażone na zetknięcie się z wodą, skrapiającą się z atmosfery na zimnej izolacji. Stąd trudności z jakimi się można spotkać przy użyciu materiałów nasiąkliwych. Wynika z tego, że materiały izolacyjne tej grupy, szczególnie w zastosowaniu do chłodnictwa, nie powinny być zbudowane z materiałów włóknistych, gdyż tego rodzaju budowa wyklucza powstawanie zamkniętych komórek. Materiały tego rodzaju będą więc mniej lub więcej nasiąkliwe dla wody i podatne na gnienie i wzrost mikroflory. Stosowanie ich pociąga za sobą konieczność starannego zabezpieczenia przed dostępem wilgoci, co znowu podraża koszt urządzenia.

Niezmiernie cenną zaletą wszystkich bez wyjątku materiałów izolacyjnych o budowie komórkowej, jest ich niski ciężar właściwy pozorny. Ma to ogromne znaczenie w szczególnych przypadkach izolowania urządzeń, które ze względu na ich zastosowanie, powinny być możliwie lekkie. Tak więc izolowanie urządzeń przenośnych, jak wagony kolejowe, okręty, samochody, a zwłaszcza samoloty, bez możliwości stosowania szczególnie lekkich mas izolacyjnych, natrafiliby na trudności zmniejszenia wartości ekonomicznej urządzenia, przez konieczność transportowania martwego i nieużytecznego ciężaru izolacji.

Trzecią wreszcie grupą materiałów, podanych dla porównania w tablicy I, są materiały o najgorszych własnościach izolacyjnych, czyli najwyższym przewodnictwie cieplnym, do których należą metale.

Nowoczesna chemia tworzyw sztucznych, posiadająca materiały o tak szerokiej skali cennych własności mechanicznych oraz dzięki odpowiednim sposobom powstawania tworzywa, mogła

wyprodukować syntetyczne materiały izolacyjne, odpowiadające podanym wyżej wymaganiom w tak doskonały sposób, że ich wartość izolacyjna zbliża się niemal do teoretycznej wartości izolacyjnej powietrza, a ciężar właściwy jest kilkaset razy mniejszy od najbliższego produktu naturalnego.

Zasada produkcji nowoczesnego komórkowego materiału izolacyjnego jest bardzo prosta. Wiadomo, że niemal wszystkie tworzywa sztuczne, w pewnym stadium swojej produkcji dają się formować, gdyż są plastyczne lub znajdują się w postaci, możliwej do rozpuszczenia lub utworzenia dyspersji. Jeżeli więc w stadium plastycznym, lub w postaci roztworu czy też dyspersji wytworzyć z tworzywa aerosol, czyli pianę, a następnie tworzywo rozproszone w takiej pianie doprowadzić do końcowego stadium kondensacji, lub polimeryzacji, w którym staje się ono twarde, nietopliwe i nierozpuszczalne, wówczas otrzymuje się pianę w postaci trwałej masy, posiadającej strukturę komórek zamkniętych, o najidealniejszych własnościach izolacyjnych. Ponieważ nowoczesne tworzywa są niewrażliwe na działanie, i nie podtrzymują rozwoju mikroflory, a wskutek zamkniętej budowy komórek, nasiąkliwość takiego materiału jest bardzo mała, więc niebezpieczeństwo zniszczenia materiału pod działaniem wilgoci jest minimalne. Z drugiej zaś strony, przez odpowiedni proces fabrykacji, daje się uzyskać tak mały ciężar właściwy materiału, że powstają specjalne możliwości stosowania, które były nie do pomyślenia przy użyciu nawet najbliższych materiałów naturalnych. Jasnym jest, że specjalnie delikatna mikrokomórkowa budowa materiału zmniejsza jego wytrzymałość mechaniczną, np. na zgniecenie, ale jak wspomniano wyżej, materiał izolacyjny nie ma być materiałem konstrukcyjnym urządzenia, ale wyłącznie izolatorem i jego zadaniem nie jest przenoszenie sił, ani usztywnienie konstrukcji urządzenia.

Istnieją dwa zasadnicze sposoby produkcji mas izolacyjnych tego typu, różniące się znacznie między sobą. Dla ich opisania najkorzystniejszym będzie możliwie dokładne przedstawienie przebiegu produkcji każdego z nich na przykładzie. Różnica polega na sposobie przygotowywania struktury komórkowej w temperaturze hartowania masy oraz na czasie potrzebnym do produkcji.

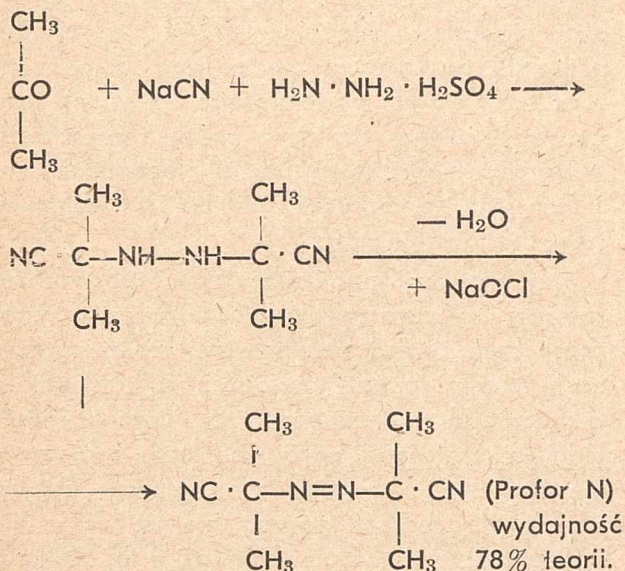
Pierwszy sposób „gorącego” formowania polega na tym, że struktura aerosolu — piany,

powstaje w wyższej temperaturze przy pomocy specjalnych dodatkowych chemikaliów, ulegających rozkładowi z wydzielaniem gazów, które spulchniają zwartą pierwotnie masę. Proces otrzymywania tego rodzaju mas, przypomina zgrubszą pieczenie chleba, w którym jednorodne i zwarte początkowo ciasto, pod działaniem dwuilenku węgla, powstającego na skutek procesów życiowych drożdży, rośnie i przechodzi w strukturę komórkową. Proces pieczenia utrwała ten stan i analogiczny jest do termoreaktywnego hartowania masy.

Przy produkcji mas izolacyjnych tego typu surowcem, czyli tworzywem sztucznym jest tu fenoplast, czyli żywica otrzymywana przez kondensację fenolu i formaliny w obecności katalizatora alkalicznego. Otrzymany rezol, czyli pierwsze stadium kondensacji po odwodnieniu, znajdować się powinien już właściwie na granicy rezitolu, czyli żywicy jeszcze topliwaj, ale już trudno lub całkiem nierozpuszczalnej. Chodzi o to, aby proces kondensacji doprowadzić możliwie daleko, a w podwyższonej temperaturze końcowa reakcja twardnienia przebiega już możliwie szybko. Do takiej rezolowej żywicy, a właściwie już rezitolu, dodaje się środków „pianotwórczych”, czyli substancji, które pod działaniem wyższej temperatury ulegają, jak wspomniano, rozkładowi z wydzielaniem gazów. Takimi substancjami będą, np. nowoczesne profory (produkt niemiecki I. G.), lub analogiczne preparaty, produkowane w innych krajach. Są to przeważnie azotowe związki organiczne, ulegające rozkładowi w temperaturach, zbliżonych do temperatury hartowania żywicy fenolowej (to jest około 140°C). Należą tutaj np. dwuazoaminobenzol, czyli Profor DB, lub jeszcze lepszy Profor N o budowie i reakcjach prowadzących do jego otrzymywania przedstawionych na rys. 1.

Po wymieszaniu rezitolu z odpowiednią ilością proforu, plastyfikatora, katalizatora, względnie środka hartującego, stopioną masę wylewa się do formy w takiej ilości, aby masa po spęcznieniu wypełniła ją całkowicie. Następnie ogrzewa się całość do temperatury hartowania. W temperaturze tej profor ulega rozkładowi z wydzielaniem azotu, przy czym gaz tworzy pęcherzyki w jednorodnej pierwotnie masie. Jednocześnie żywica twardnieje, przechodząc w ostateczną postać — w rezit, nietopliwy, nierozpuszczalny i niewrażliwy na działanie odczynników chemicznych i wilgoć. Struktura komórkowa, wytworzona podczas hartowania, po ostudzeniu po-

zostaje nie zmieniona. W ten sposób produkcja np. płyt odbywa się stosunkowo szybko, ponieważ proces hartowania, zależnie od sposobu ogrzewania i grubości warstwy trwa zaledwie kilka minut.



podobnie Profor 254 powstaje w analogicznych reakcjach z cykloheksanonu.

Zależnie teraz od temperatury rozkładu proforu i temperatury hartowania żywicy, oraz czasu jaki upłynie między wydzielaniem się gazu i ostatecznym stwardnieniem żywicy, otrzymuje się różną wielkość komórek masy. Im temperatury te są bardziej zliżone i im szybciej masa twardnieje, tym struktura jest bardziej mikrokomórkowa. Odwrotnie, przy dużej rozpiętości temperatur, lub przy powolnym hartowaniu, pęcherzyki wydzielonego gazu mają czas i możliwość dostatecznie się powiększyć, i w rezultacie powstaje budowa „grubo ziarnista”, gorsza w znaczeniu izolacyjnym. Od ilości proforu zależy raczej nie wielkość pęcherzyków gazowych, a ich ilość, a co za tym idzie — ciężar właściwy i wytrzymałość mechaniczna masy.

Jedną z tego rodzaju mas izolacyjnych, opartych na żywicach fenolowych jest Thermazote wyrobu angielskiego.

Oczywiście jest, że wyjściowym surowcem do fenoplastowych mas izolacyjnych mogą być krezol, lub inne fenole, podobnie zamiast formaliny można stosować furforol i t. p.

Drugim typem surowca, używanego do produkcji takich ekspandowanych żywic, są tworzywa termoplastyczne w rodzaju styrolu, poliwinylforalu, chlorku winylu i t. p. Podobnie jak

przy żywicach fenolowych, masę wyjściową miesza się z proforami, wypełniaczami, plastifikatorami i t. p. i po nałożeniu w formy, ogrzewa się do odpowiedniej temperatury. Na gorąco masa termoplastyczna staje się miękka i plastyczna, a wydzielający się z proforu azot tworzy strukturę komórkową. W odróżnieniu od fenoplastów masa ta jest termoplastyczna, czyli użyta jest już w stanie ostatecznego wykończenia chemicznego. Poza tym po ogrzaniu nie twardnieje jak tworzywa termoreaktywne, ale pozostaje trwale plastyczna. Dopiero po ochłodzeniu, masa stopniowo staje się coraz twardsza i stawia opór zmianie kształtu. Masa o strukturze komórkowej przy stygnięciu kurczy się wskutek zmniejszenia się pojemności komórek i po dojściu do temperatury pokojowej jest ostatecznie gotowa. Utrzymanie odpowiedniego czasu ogrzewania, ilości domieszek, temperatur rozkładu i nagrzewania jest trudne, jeśli produkt ma być jednolity pod względem ilości i wielkości komórek na jednostkę przekroju. Z tych względów technika produkcyjna tych mas wymaga wielkiego doświadczenia i bynajmniej nie jest łatwa. Oczywiście jest, że z powodu samej natury użytego surowca, izolacje tego rodzaju nie mogą być stosowane w wysokich temperaturach i masy nadają się wyłącznie do chłodnictwa.

Produktami tego rodzaju są np. amerykański Styrofoam, lub angielski Plastazote, posiadające przeciętny ciężar właściwy leżący poniżej 100 kg/m³.

Przez użycie odpowiednio plastyfikowanych mieszanek, wytrzymałość mechaniczna masy, oraz jej elastyczność mogą być modyfikowane w dość szerokich granicach.

Ogólnie można powiedzieć, że jakkolwiek technika produkcji w zasadzie jest bardzo prosta, to jednak uzyskanie całkowicie zadawalających wyników jest bardzo trudne, i wymaga fachowej i znakomicie wyszkolonej obsługi.

Zupełnie inne własności posiadają komórkowate produkty otrzymywane według tej metody z gumy, czyli mieszanek kauczuku, siarki, sadzy, wypełniaczy, wulkanizatorów i środków gazotwórczych. Technika produkcyjna jest bardzo zbliżona. Gotowe wyroby, to jest komórkowata guma, posiada niezmiernie cenną zaletę elastyczności. Ze względu na nieodporność gumy na niskie i wysokie temperatury, wyrobów tych, raczej, nie stosuje się do celów izolacyjnych; tam natomiast, gdzie można wykorzystać wytrzymałość mechaniczną i wielką elastyczność,

znaczenie jej jest bardzo wielkie. Stąd zastosowanie do tłumienia drgań mechanicznych lub użycie w materacach, poduszkach, do wykładania siedzeń w samochodach, tramwajach itp. Dzięki higienicznym zaletom i odporności na działanie wody produkty tego rodzaju cieszą się wielkim rozpowszechnieniem. Jak było wyżej wspomniane, zależnie od użytego środka gazotwórczego, a raczej od stosunku jego temperatury wulkanizacji gumy, otrzymuje się gumę komórkową o różnej wielkości komórek, i o różnym stopniu nasiąkliwości. Gumy komórkowe o dużych komórkach i dużej nasiąkliwości są wszystkim znane jako gąbki używane w życiu codziennym.

Zwiększenie objętości podczas ekspansji masy przy ogrzewaniu dochodzi w tych metodach do wielkości 20 — 40-krotnej.

Druga, zasadniczo odmienna metoda produkcji mas izolacyjnych typu aerosoli, wychodzi z następujących przesłanek. Jeżeli przygotować produkt wyjściowy lub przejściowe tworzywo do szkieletu przyszłej masy, w postaci ciekłej—roztworu, zawiesiny lub emulsji (lateksu), wówczas ciecz taką przez mechaniczne lub pneumatyczne ubijanie można przeprowadzić w aerosol, w pianę, którą następnie trzeba utrwalić działaniem czynników hartujących. Jeżeli proces hartowania można przeprowadzić w temperaturze ubijania piany, wówczas struktura komórkowa nie ulegnie zmianie. Z drugiej strony mechaniczne ubijanie piany daje strukturę rzeczywiście mikrokomórkową, o średnicy komórek rzędu 0,1 mm. lub nawet mniej, a którą dość łatwo regulować pod względem wymiarów. Wytwarzanie piany sposobem pneumatycznym przez przedmuchiwanie rozpylonego powietrza przez ciecz, nie nadaje się w tym wypadku zupełnie, ponieważ zawsze powstaje struktura gruboziarnista i nierównomierna. Wielkość komórek piany daje się regulować w szerokich granicach przez zmianę napięcia powierzchniowego cieczy, czas, i sposób mechanicznego ubijania.

Istnieją dwa produkty uzyskane tymi sposobami.

Jednym z nich jest tak zwany *L a t e x*, stanowiący właściwie sposób pośredni między opisanymi zasadniczymi metodami. Surowcem wyjściowym jest tutaj kauczuk w postaci lateksu. Do lateksu dają się inkorporować, w postaci drobnej dyspersji, uzyskiwanej na młynkach koloidalnych, wszystkie składniki potrzebne do normalnej mieszanki gumowej, jak wypełniacze, sa-

dza, siarka, przyspieszacze wulkanizacyjne itp. Poza tym dodaje się środka zmniejszającego napięcie powierzchniowe, koniecznego dla uzyskania dobrej piany, oraz środek koagulujący działający dopiero w podwyższonej temperaturze. Następnie mieszaninę taką ubija się mechanicznie, przez określony przeciąg czasu, aż do powstania piany o odpowiedniej porowatości, którą wlewa się następnie w formy. Przez ogrzanie w kotle wulkanizacyjnym powoduje się koagulację piany i hartowanie mieszanki do gumy, czyli trwałej postaci. Podczas ogrzewania struktura piany pozostaje prawie niezmieniona, stając się tylko nieco bardziej gruboziarnistą. W ten sposób produkcja laticelu łączy obie metody w tym, że pianę ubija się mechanicznie w temperaturze pokojowej, a hartowanie masy przeprowadza się w temperaturze podwyższonej. Produkcja laticelu stosowana była przed wojną w Polsce i wyroby laticelowe używane były jako elastyczny materiał do materaców, poduszek itp. Materiał posiada stosunkowo duży ciężar właściwy, ale dzięki właściwościom elastycznym znalazł duże zastosowanie. Do izolacji cieplnej z podanych już uprzednio powodów, stosowany być nie może.

Właściwym surowcem, przy pomocy którego, można w całej pełni wykorzystać zalety niskotemperaturowego hartowania piany i uzyskiwać masy o niesłychanie niskich ciężarach właściwych, są produkty kondensacji mocznika i formaliny.

Mocznik i formaldehyd jak wiadomo kondensują się zależnie od katalizatora i wzajemnego stosunku składników do rozpuszczalnych w wodzie metylolo- i dwumetylomoczników. Przy dalszym działaniu czynnika kondensującego, reakcja idzie dalej, z odczepieniem wody, w kierunku powstawania bardziej złożonych kompleksów. Począwszy od pewnej wielkości drożyny, produkt staje się hydrofobowy i wydziela się z roztworu w postaci gelu, który bardzo łatwo oddaje zawartą w nim wodę. W początkowych stadiach procesu gel jest jeszcze rozpuszczalny w gorącej wodzie. W ostatecznym końcowym stadium reakcji aminoplast wydziela się w postaci nietopliwej i nierozpuszczalnej w żadnym ze znanych rozpuszczalników. Przez odpowiednie dobranie, zarówno warunków reakcji, jak katalizatorów, proces powstawania kondensatu można zatrzymać w dowolnym miejscu i uzyskać żywicę „rozbudowaną” możliwie daleko, ale jeszcze w postaci rozpuszczalnej w wodzie. Jeżeli

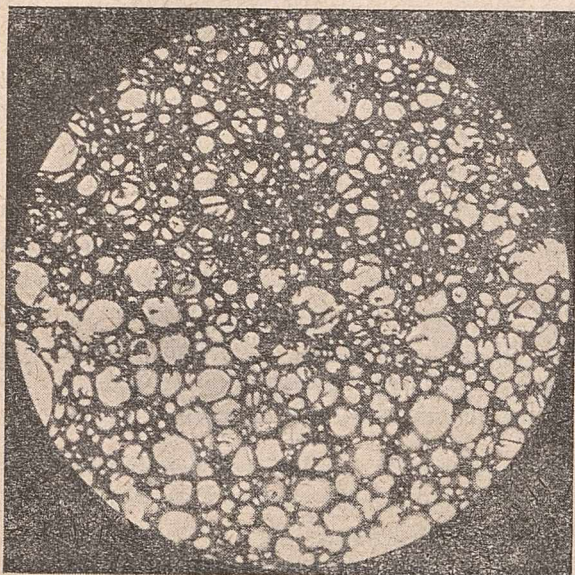
teraz taki roztwór żywicy, nazwijmy ją „graniczną”, ubić mechanicznie na pianę z dodatkiem silnie i szybko działających katalizatorów hartujących, wówczas proces twardnienia może być przeprowadzony na zimno, i piana po określonym czasie twardnieje, zachowując w pełni swą strukturę mikrokomórkową. Istnieją katalizatory, prowadzące proces hartowania aminoplastu z tak wielką szybkością, aby piana po ubiciu nie uległa zniszczeniu. Każdy ciekły aerosol jest utworem nietrwałym, ponieważ pod działaniem sił napięcia powierzchniowego drobne początkowo cząsteczki i pęcherzyki gazu łączą się w większe i aerosol staje się w miarę upływu czasu coraz bardziej grubokomórkowym, aż wreszcie piana ginie całkowicie, „podchodząc” w międzyczasie wodą. Chodzi o to, aby nieunikniony proces niszczenia piany był dłuższy niż proces kondensacji i twardnienia rozpuszczonej w niej żywicy, co daje się osiągnąć pod warunkiem bardzo ścisłego zachowania optymalnych warunków.

Niemcy na kilka lat przed wojną wypuścili na rynek masę izolacyjną tego typu pod nazwą Iporki, jednakże pewne szczegóły produkcji stały się wiadome dopiero po wojnie z alianckich raportów o przemyśle niemieckim. Niestety, dane alianckie, którymi dysponowałem, okazały się całkowicie nieprawdziwymi, i stąd, przystępując do opracowania tego tematu trzeba było zaczynać pracę od początku. Z powodu braku miejsca, wszystkich szczegółów produkcji przytaczać nie można, ale w ogólnych zarysach produkcja T e r m o n a l u (Zgl. do U.P.R.P.) przedstawia się w sposób następujący. Ponieważ jak wiadomo dodatek plastifikatorów do aminoplastów nie daje wyników godnych zalecenia, więc opracowano typ nieplastifikowany. Bardziej istotne działanie posiada zastąpienie części mocznika, przez tiomocznik lub melaminę (Zgl. do U.P.R.P.), które korzystnie wpływa na pewne własności gotowego produktu. Przez odpowiednio dobrane warunki kondensacji, które muszą być bardzo ściśle dotrzymywane, powstaje wstępna żywica, znajdująca się na granicy rozpuszczalności w wodzie. Otrzymany roztwór oczywiście nie jest trwały, gdyż dalszy przebieg reakcji udaje się zatrzymać zaledwie na okres 50 — 65 godzin, po którym to czasie wytrąca się gel, i roztwór nie nadaje się do przeróbki. Przez dodatek środków obniżających napięcie powierzchniowe, z których stosowałem zagraniczne preparaty — pochodne alkilo - arylo - sulfokwa-

sów, oraz silnie działającego katalizatora, otrzymuje się roztwór, który hartuje się w przeciągu 8 minut, dając po upływie tego czasu twardą masę. Optymalny czas 8-mio minutowy, jest zupełnie wystarczający do ubicia piany określonej objętości i do wyłożenia formy. Regulując koncentrację roztworu, można w rezultacie uzyskiwać gotowe produkty o bardzo szerokich granicach ciężaru właściwego. Przy użyciu optymalnej koncentracji roztworu i określonego czasu ubijania piany, wzrost objętości tej ostatniej, w odniesieniu do objętości użytego roztworu udało się utrzymać na stałym poziomie 20-tokrotnym. Czas poszczególnych operacji ustalony był z dokładnością do 5 sek. Ma on ogromny wpływ na ostateczny wynik. Przy złym prowadzeniu procesu piany albo niszczeje przed stwardnieniem, albo staje się tak twarda że nie można jej ułożyć w formy, w obu wypadkach produkt jest bezwartościowy. Piana w formach po upływie 2 — 4 godzin staje się na tyle twarda, że może być wyjęta bez obawy uszkodzenia. Następnie produkt się suszy. Proces hartowania w tym stadium nie jest jeszcze zakończony ostatecznie, i do całkowitego przejścia w formę nietopliwą i nierozpuszczalną, upłynąć musi w temperaturze pokojowej stosunkowo dość długi okres czasu. Ponieważ podczas twardnienia masy i jej wysychania, następuje pewien skurcz (6 — 8% linio-wo), masy nie można suszyć zbyt szybko, ani w podwyższonej temperaturze, gdyż nierównomiernie ogrzewanie powoduje naprężenia wewnętrzne i podwyższenie ciśnienia w komórkach, rezultatem czego jest pękanie masy. Dla przyspieszenia tego procesu wystarczy bardzo krótkotrwałe i co najważniejsze równomierne i jednocześnie w całej masie ogrzanie do wyższej temperatury, w której proces hartowania przebiega tak szybko, że ścianki komórek nabierają takiej twardości i wytrzymałości mechanicznej, że suszenie masy może się po tym zabiegu odbywać w sposób przyspieszony. Jedynym sposobem szybkiego i bardzo równomiernego ogrzania całości masy, bardzo źle przewodzącej ciepło, jest ogrzewanie przy pomocy szybkozmennego pola elektrycznego przez wykorzystanie strat w dielektryku. Szczęśliwym zbiegiem okoliczności udało mi się wykonać kilka doświadczeń takiego ogrzewania wilgotnej świeżo zrobionej masy na aparaturze szybkozmiennej Philipsa demonstrowanej w b. r. na Targach w Poznaniu. Przewidywania były słuszne, gdyż okazało się, że można w ten sposób przyspieszyć

proces hartowania masy bez nadmiernego rozgrzania wnętrza komórek i bez pękania ścianek. Dzięki takiemu ogrzewaniu diatermicznemu, ścianki ogrzewają się szybciej niż wnętrza, i twardnieją zanim wzrost ciśnienia może je uszkodzić. Jest to bardzo istotne ulepszenie w produkcji (Zgł. do U.P.R.P.). Ostatecznie wykończone płyty *Termonalu* dla zabezpieczenia przed mechanicznym uszkodzeniem okleja się w papier parafinowany lub teksturę falistą i w tej postaci płyt o różnej grubości można je stosować do izolacji termicznej lub akustycznej.

Jak już wspomniano wyżej, koncentracja roztworu, sposób i czas ubijania piany mają wpływ na ciężar właściwy końcowego produktu. Otrzymywałem próbki, 1 metr sześcienny których ważył od 8 do 40 kg. Przy najniższej wadze 8 kg na 1 m³, struktura jest już tak bardzo delikatna, że wytrzymałość mechaniczna pozostawia już wiele do życzenia. Załączona fotografia podaje powiększenie w świetle przechodzącym, cienkiego skrawka preparatu o ciężarze właściwym około 20 kg/m³.



Przekrój termonalu o gęstości 20 kg na 1 m³.

Uszkodzenie komórek widoczne w niektórych miejscach na fotografii powstało przy wycinaniu skrawka produktu, grubości dziesiętych części milimetra. Pod mikroskopem w bocznym oświetleniu, obraz, którego zdjęcia niestety z powodu technicznej niemożliwości przytłoczyć nie można,

wyraźnie wykazuje, że ścianki wszystkich komórek są pełne i nieuszkodzone. Fakt prawie zupełnej nienasiąkliwości dla wody, który badano w ten sposób, że próbki masy zanurzano na okres kilkudziesięciu godzin (do 96) w zabarwionej wodzie o temperaturze pokojowej; po wyjęciu badano wysokość przenikania barwnej warstwy w przeciętej próbce, która wynosiła zaledwie kilka (2 — 4 mm) milimetrów, wskazuje i dowodzi nieuszkodzenia komórek i pełnego izolowania jednej komórki od drugiej. Najkorzystniejszym ciężarem właściwym jest wielkość rzędu 15 kg na 1 m³.

W ten sposób w bardzo prymitywnych warunkach laboratoryjnych, udało się zadawałajaco rozwiązać technicznie trudne i ciekawe zagadnienie, jako pierwsze z projektowanej serii badań nad syntetycznymi masami izolacyjnymi omawianego typu. Należy tu dodać, że według posiadanych przeze mnie wiadomości nikt obecnie tego rodzaju mas izolacyjnych nie produkuje, bowiem w Niemczech produkcja podobno została wstrzymana.

Oprócz wyżej wymienionych właściwych izolacyjnych mas termicznych o budowie komórkowej, istnieją jeszcze pewne typy izolatorów akustycznych, wykonanych z acetocelulozy. Są to karbowane filmy, które skleja się ze sobą zachowując prostopadły kierunek karbowania w każdej następnej warstwie. Produkty te są bardzo lekkie, ale nie posiadają żadnej wytrzymałości mechanicznej i mają niewielką wartość jako izolacja cieplna. Stosuje się je do izolowania akustycznego, jako masy izolacyjne dźwiękochronne. Przykładem takiego produktu jest np. *Isolfe* angielski.

Ogólnie mówiąc, dzięki zastosowaniu tworzyw sztucznych, zagadnienie produkcji lekkich i dobrych mas izolacyjnych do celów termicznej ochrony udało się zadawałajaco rozwiązać technicznie i dzisiaj dysponujemy całym szeregiem typów, które najlepiej dadzą się dostosować do celu, któremu mają służyć.

S u m m a r y :

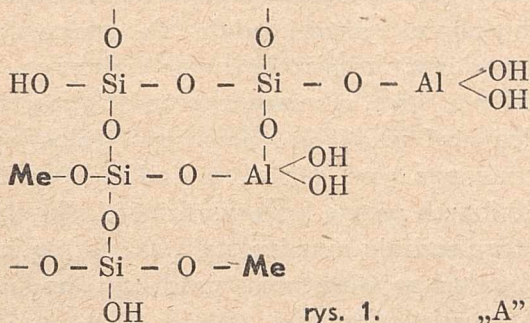
The author describes methods of production as well as advantages and disadvantages of plastics insulators based on fixed aerosol in a form of a microcell structure.

Syntetyczne wymienniki jonów

Inż. Tadeusz I. Rabek

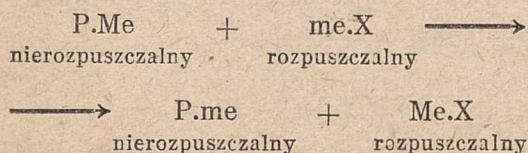
Wymienniki mineralne

Wśród wielu minerałów naturalnych spotyka się grupę tak zwanych zeolitów, odznaczających się osobliwymi własnościami. Są one nierozpuszczalne w wodzie; jednakże z wodnymi roztworami soli zachodzi ciekawa reakcja tak zwanej wymiany jonów metali (kationów). Związki te, należące do grupy uwodnionych glinokrzemianów metalicznych, o bardzo wysokim i nieznanym ciężarze cząsteczkowym, zbudowane są, zasadniczo, według niżej podanego schematu:



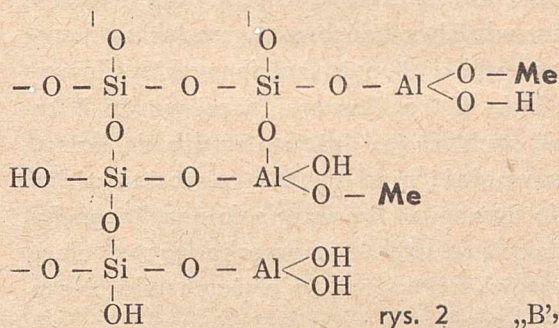
rys. 1. „A”

Tworzą one, jak widać, przestrzenną siatkę atomów, warunkującą między innymi ich nierozpuszczalność w wodzie. W niektórych istniejących grupach wodorotlenowych atom wodoru zastąpiony jest atomem metalu. Zależnie od tego, czy metal zastępuje atom wodoru w grupie —OH przyłączonej do atomu Si, czy Al, możliwe są dwa typy tych związków. Pierwszy (A) — posiadający charakter soli kwasu krzemowego, i drugi (B) typu glinianu. Okazuje się, że w obecności wodnego roztworu soli, czyli w obecności jonów (kationów), zależnie od koncentracji, zachodzi reakcja prowadząca do stanu równowagi, w której metal (Me), wchodzący w skład glinokrzemianu, przechodzi do roztworu w postaci nowego jonu, a metal, istniejący pierwotnie w postaci jonu (me) wchodzi na jego miejsce, tworząc w dalszym ciągu nowy nierozpuszczalny glinokrzemian o tej samej strukturze. Schematycznie proces ten można przedstawić za pomocą uproszczonego równania ogólnego:



W ten sposób, przy pomocy wymiennika zasad, można z roztworu usuwać w postaci nie-

rozpuszczalnej takie lub inne jony. Z dwóch podanych wyżej typów zeolitu, typ glinianowy (B), posiadający atom zastępujący wodór w grupie wodorotlenowej przyłączonej do atomu Al, znacznie łatwiej wymienia swój metal na jony, niż typ pierwszy (A), w którym metal znajduje się w grupie —OH przyłączonej do atomu krzemu. Naturalnym zeolitem posiadającym wymienione wyżej własności, będzie np. chabazyt o sumarycznym wzorze chemicznym $\text{MeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gdzie Me może być Ca, Na, K, itp.



rys. 2 „B”

Oprócz naturalnych zeolitów, można przygotować szereg tak zwanych syntetycznych glinokrzemianów metalicznych, również uwodnionych, posiadających w mniejszym lub w większym stopniu łatwość wymiany atomów metalu w obecności kationów. Syntetyczne te produkty znalazły zastosowanie przemysłowe pod nazwą *permutytów*. W preparatach sztucznych (permutytach) można zmieniać stosunek SiO_2 do Al_2O_3 i MeO w dość szerokich granicach, modyfikując wymienialność zasady. Wszystkie te produkty, to jest zarówno naturalne zeolity jak i sztuczne permutyty posiadają zasadniczo jednakowy schemat budowy przestrzennej.

Nieorganiczne, krzemianowe wymienniki zasad, posiadają szereg wad i istotnych braków ograniczających zakres ich technicznego stosowania. Przede wszystkim pracować mogą wyłącznie w środowisku obojętnym (neutralnym, przy pH = 7). Zarówno wolne kwasy jak i wolne zasady powodują mniejszy lub większy rozkład związku oraz utratę własności wymiennych. Następnie, wymienność ograniczona jest wyłącznie do kationów, co zresztą jasno wynika z ich budowy chemicznej. Wreszcie, „pojemność” wymiennika, to jest ilość gramo moli jonu, która może być wymieniona przez 1 kg permutylu czy zeolitu, jest stosunkowo niewielka.

Wymienniki organiczne

W roku 1935 Adams i Holmes w laboratorium badawczym w Teddington opracowali pierwszy typ organicznego wymiennika jonów zarówno kationowego jak i anionowego, wychodząc z następujących założeń teoretycznych.

1) Wymiennik zasad powinien tworzyć ciało nierozpuszczalne i nie pęczniejące w wodzie, lub innym rozpuszczalniku, w którym ma pracować i to niezależnie od zasady (jonu) włączonego w skład cząsteczki.

2) Wymiennik zasad powinien być odporny chemicznie na destrukcyjne działanie środowiska, w którym ma pracować, i to, o ile jest możliwe, w szerokich granicach koncentracji jonów, i temperatur.

3) Struktura szkieletu wymiennika powinna zapewnić odpowiednie własności mechaniczne, wytrzymałość, twardość i nieścieralność, oraz zdolność do formowania w określone kształtki przy możliwie dużym rozwinięciu powierzchni czynnej. Czynniki te posiadają duże znaczenie w praktycznym zastosowaniu wymiennika, przedłużając jego czas pracy.

4) Powinna istnieć możliwość wbudowania w podstawowy szkielet grup aktywnych, biorących chemiczny udział w reakcji wymiany jonów, zarówno kationów jak i anionów.

5) Przez dobór odpowiednich grup aktywnych, tak pod względem ilości, charakteru jak i aktywności powinno się mieć możliwość modyfikowania własności wymiennika w kierunku silniejszego lub słabszego, szybszego lub wolniejszego, lub wreszcie selektywnego wybierania i wiązania określonych jonów zarówno dla kationów jak i anionów. Czyli, powinno się mieć wpływ na zmianę „pojemności równoważnikowej”, szybkość wymiany, i wybiórcze działanie wymiennika.

6) Surowce wyjściowe do produkcji wymiennika powinny być tanie, i łatwo dostępne.

Wymienniki o szkielecie nieorganicznym, typu naturalnego zeolitu czy sztucznego permutytu, odpowiadają zaledwie częściowo wymienionym wyżej warunkom, i dlatego podstawowy szkielet glinokrzemianowy, borokrzemianowy lub inny dla szerzej pojętego ujęcia kwestii wymienników jest nieodpowiedni i nie daje możliwości wszechstronnej modyfikacji.

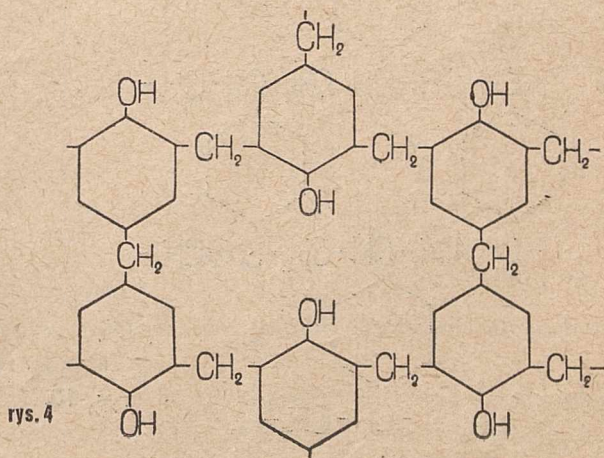
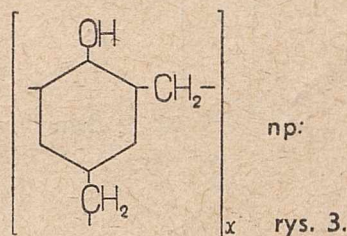
Chemia tworzyw sztucznych i związków wielkocząsteczkowych daje nam do dyspozycji makrodrobiny, niemal w dowolny sposób odpowiadające warunkom wytrzymałości mechanicznej

i zdolności do mechanicznego formowania kształtek o dowolnej postaci. Przez odpowiedni dobór makrocząsteczki możemy uzyskać całkowitą odporność chemiczną podstawowego szkieletu na destrukcyjne działanie rozpuszczalnika czy środowiska, w którym wymiennik ma pracować. Wreszcie wbudowanie w podstawowy szkielet, czy w surowiec wyjściowy grup aktywnych w procesie wymiany jonów, w większości wypadków nie przedstawia trudności, co daje nam tak pożądaną możliwość wyżej wymienionych modyfikacji. Przez rozbudowę makrocząsteczki z mieszaniny surowców, posiadających grupy aktywne oraz bez nich, uzyskujemy możliwość modyfikowania ostatecznego produktu w kierunku ilościowym.

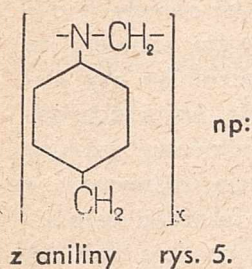
Jasnym jest, że w przeciwieństwie do drobin liniowych, tylko makrocząsteczki o budowie przestrzennej, oprócz koniecznej wytrzymałości mechanicznej i zdolności do formowania kształtu trwałego, posiadają tę zasadniczą cechę odporności chemicznej na destrukcyjne działanie rozpuszczalnika, całkowitą nierozpuszczalność, niezdolność do rozluźniania struktury przez pęcznienie itp.

Wśród układów wielkocząsteczkowych, odpowiadających wyżej podanym warunkom, z najważniejszych będą następujące:

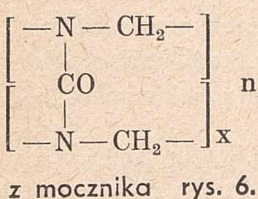
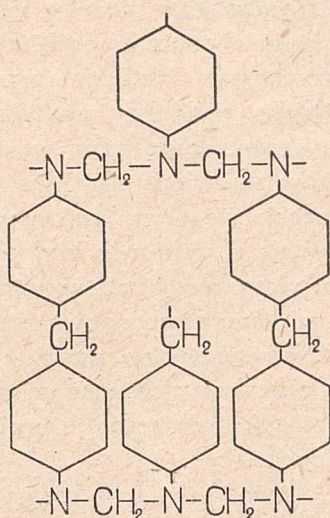
a) układ fenoplastu, tj. produktu kondensacji, powstającego pod działaniem aldehydów (formaldehydu) na fenole, który w swej ostatecznej postaci (resit) posiada budowę:



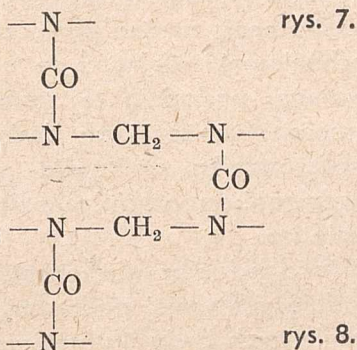
b) układ aminoplastu, tj. powstający przy aldehydowej kondensacji amin aromatycznych, lub amidów kwasowych (mocznika)



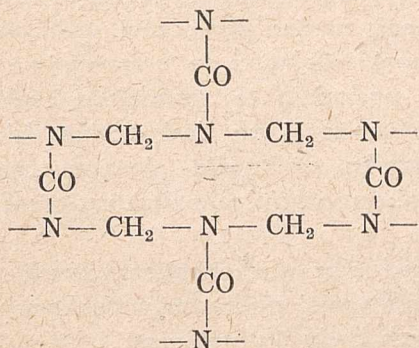
np:



np:

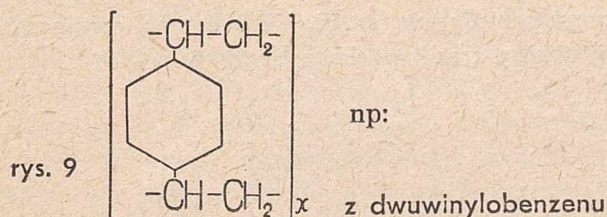


rys. 7.

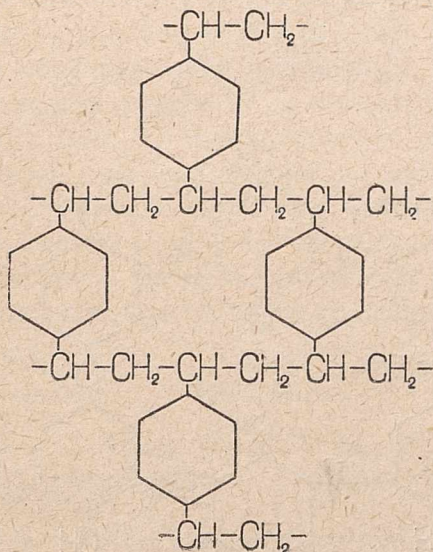


rys. 8.

c) układ polimerizacyjny np. poliwinylbenzenu:



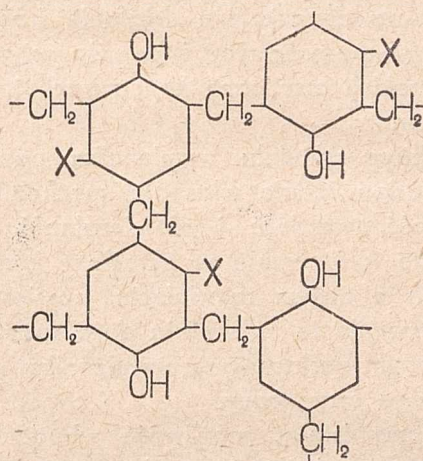
np:



rys. 10.

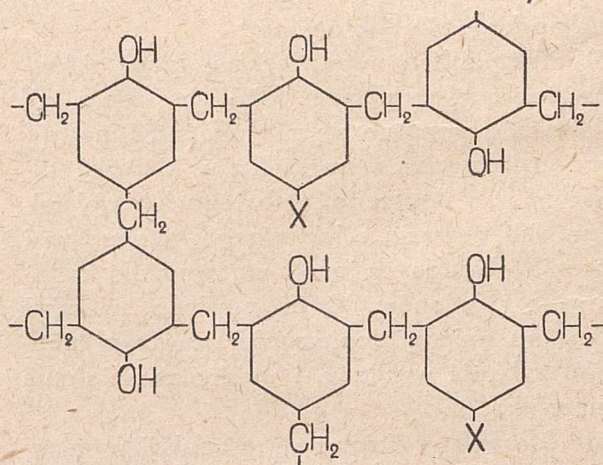
dla których surowcami wyjściowymi do budowy przestrzennej makrocząsteczki są odpowiednie dla fenoplastów fenole, dla aminoplastów — anilina, względnie moczniki, a dla związków poliwinylowych dwuwinylobenzen, jako najprostsze charakterystyczne cegiełki.

Jeżeli teraz w surowcach wyjściowych wbudujemy grupy aktywne, które po utworzeniu makrocząsteczki pozostaną w stanie niezmienionym, względnie nie zablokowanym, a które z jonami będą mogły tworzyć związki chemiczne o charakterze soli, wówczas ostateczna, końcowa drobina nabierze charakteru wymiennika zasad np.:



albo

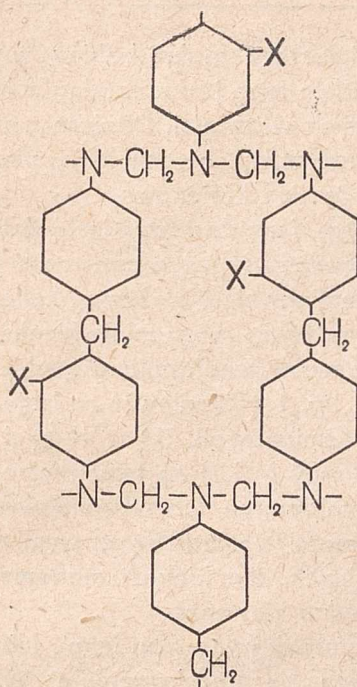
rys. 11.



rys. 12.

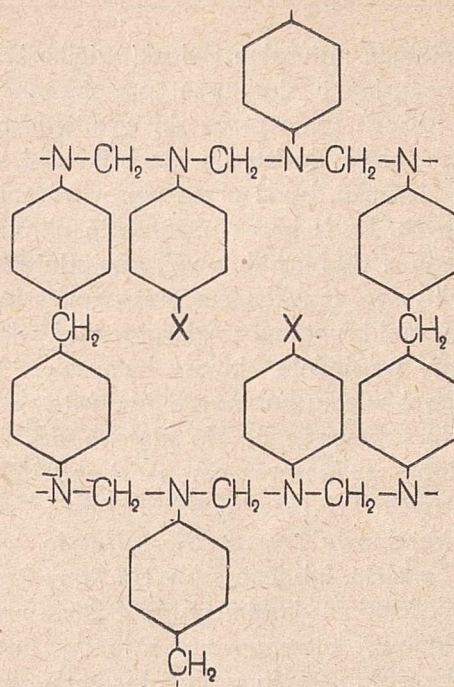
Inne układy makrodrobinowe o budowie przestrzennej np. poliestry typu alkidów mniej będą odpowiednie do tego celu, wskutek mniejszej chemicznej odporności szkieletu na czynniki chemiczne, np. hydrolizujące.

Jak widać z powyższych przykładów, możliwości otrzymywania drobin o charakterze połączonych wymienników zasad są, teoretycznie biorąc, niemal nieograniczone. Inna rzecz, że praktycznie nie wszystkie dające się pomyśleć kombinacje będą wykonalne, ze względu na różne

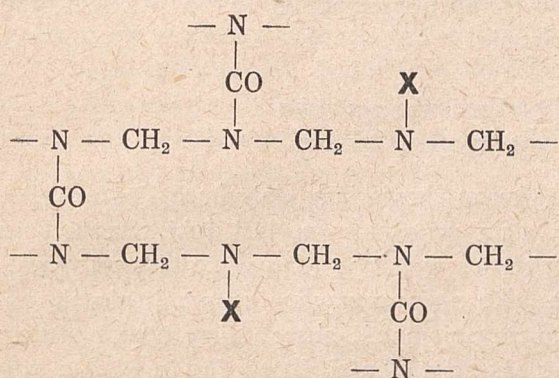


rys. 13.

B 1

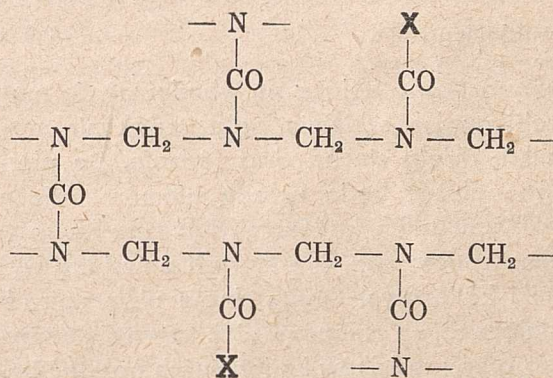


rys. 14.

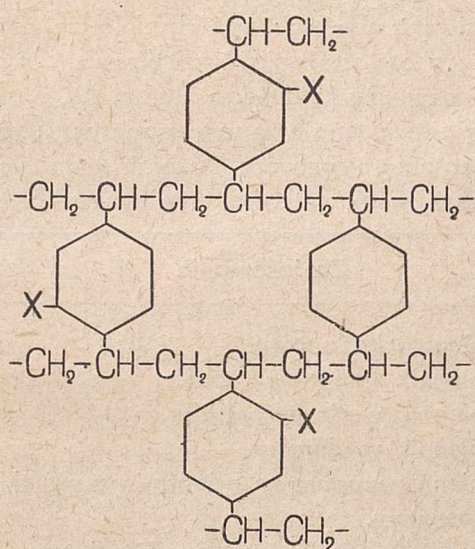


rys. 15.

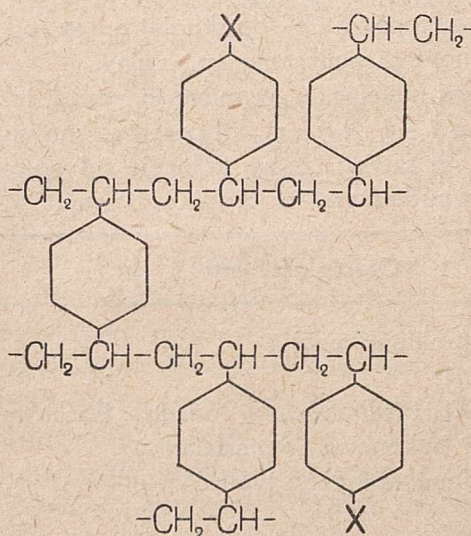
B 2



rys. 16.



rys. 17.



rys. 18.

trudności, których powstanie przewidzieć z góry jest bardzo trudno.

W przykładach wyżej podanych X oznacza grupę aktywną w znaczeniu możliwości reago-

wania z określonymi jonami (anionami względnie z kationami).

Oprócz wyżej podanych czysto syntetycznych makrocząsteczek, pewne zastosowanie praktycz-

ne mają istniejące naturalne związki wielkdrobinowe o pożądanej strukturze przestrzennej, nie będące jeszcze same przez się wymiennikami zasad, ale które dadzą się modyfikować w potrzebnym kierunku, bądź przez wprowadzenie grup aktywnych, bądź przez utworzenie układu przestrzennego z drobiną liniowej, posiadającej już grupy aktywne. Przykładem pierwszej grupy będzie np. węgiel brunatny, zawierający jak wiadomo bitumy, względnie kwasy humusowe o skomplikowanej wielkdrobinowej budowie prawdopodobnie przestrzennej, do których da się wprowadzić np. sulfonowaniem określoną ilość grup aktywnych. W rezultacie otrzymuje się wymiennik kationowy i wodorowy. Jest to tak zwany Zeo-carb H.I. lub Zeo-carb 215 firmy Permunit Co. Przykładem drugiej grupy będzie wymiennik kationowy, otrzymywany z taniny quebracho pod działaniem formaliny, powodującej przestrzenną kondensację.

Grupy aktywne

Grupy aktywne dające się wbudować do makrodrobinowego szkieletu dla uzyskania wymiennika, dzielą się na dwa rodzaje. Do pierwszego należeć będą układy atomów dające związki typu soli z kationami, lub typu kwasów z jonem wodorowym, a z których powstaną wymienniki kationowe. Grupę drugą utworzą rodniki dające sole z anionami. Jak łatwo się domyśleć do grupy rodników kationowych należeć będą wszelkie grupy kwasowe jak fenolowa, karboksylowa, sulfonowa itp., do drugiej grupy rodników anionowych zaliczamy np. aminy.

Naprzykład niemieckie wymienniki zasad, tak zwane W o f a t i t y z lat przedwojennych, dzieliły się na szereg typów, zależnie od grupy aktywnej, wbudowanej w drobinę żywicy:

wej nie czyni jeszcze makrodrobiną wymiennikiem; przykładem tego jest normalny bakelit, nie posiadający tych własności. Dopiero użycie polifenolu np. rezorcyny, hydrochinonu, pirogallolu (taniny) daje żywice kationowe.

Ponieważ typ fenoplastowy jest dotychczas najlepiej rozpracowany, więc surowcami do kondensacji formalinowej dla żywic kationowych z jednej strony będą mieszaniny fenolu z polifenolami, kwasami fenolosulfonowymi, fenolkarbonowymi itp. i poliaminy w rodzaju fenylendwuaminy, aminofenoli, itp. z drugiej strony. Wymienniki grupy M i N są typu aminoplastów aminowych, amidowych, lub sulfamidowych. Najmniej wiadomości posiadamy o wymiennikach polimeryzacyjnych, dla których monomery wyjściowe są trudno dostępne.

Żywice termoreaktywne typu fenol-, lub aminoplastów dadzą się nieodwracalnie formować, dzięki czemu gotowej postaci wymiennika można nadać formę najdogodniejszą do praktycznego stosowania.

Fizyko-chemiczne zjawiska podczas wymiany jonów.

Ciekawym zjawiskiem, dotychczas jeszcze niecałkowicie wyjaśnionym, jest fakt reagowania produktu na wymianę jonu w całej swej masie, a nie tylko na powierzchni, co przejawia się np. w tym, że pojemność absorpcyjna żywicy prawie nie zależy od wielkości ziarna. Ma to wielkie znaczenie praktyczne, gdyż pozwala na formowanie wymiennika w postaci najdogodniejszej dla praktycznego zastosowania, bez obawy straty pojemności przy użyciu dużego ziarna, które ze swej strony stawia małe opory podczas filtrowania wymienionego roztworu. Pozornie jednolita i zbityta masa wymiennikowej żywicy zachowuje się

Typ.	Grupa aktywna	Zastosowanie
R —OH (polifenolowa)		Wymiennik kationowy.
C —COOH		Wymiennik kationowy, bufor.
A —CH ₂ SO ₃ H (sulfonowa w łańcuchu bocznym)		Wymiennik wodorowy, bufor.
K —SO ₃ H (sulfonowa w pierścieniu)		Wymiennik wodorowy.
P kw. sulfonowe innego typu.		Wymiennik wodorowy odporny na wysokie temperatury.
N —NH ₂ , —NH— (aromatyczne)		Absorbcja kwasów, wymiennik anionowy.
M —NH ₂ , —NH— (alifatyczne)		Absorbcja kwasów, wymiana —OH.

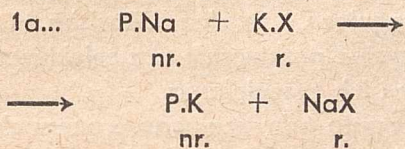
Jakkolwiek grupa fenolowa zaliczona jest do grup aktywnych, w znaczeniu wymiennikowym, to jednak obecność jednej tylko grupy fenolo-

w obecności roztworu jonów, jak porowaty gel, nasiąknięty jonami, jak gąbka wodą. Ciekawe to zjawisko zależy jednak w pewnym stopniu od

charakteru aktywnej grupy i nie dla wszystkich żywic jest jednakowe.

Jak wspomniano wyżej, reakcja wymiany jonów jest odwracalna, przyczym równowaga przesuniecia jest w jedną lub w drugą stronę, zależnie od koncentracji jonów, biorących udział w procesie. Na zjawisku odwracalności tego procesu oparte jest praktyczne zastosowanie wymienników. Polega ono na szeregu reakcji podwójnej wymiany, które podajemy niżej:

1) Wymiennik k a t i o n o w y. — Wymiana kationu np.

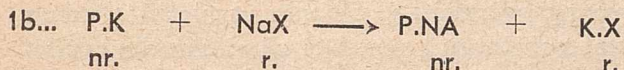


lub pisząc w postaci jonowej:



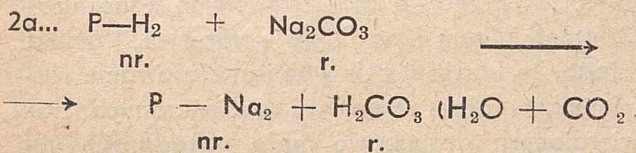
gdzie „nr” oznacza, że dany jon (metaliczny) znajduje się w postaci nierozpuszczalnej żywicy, a „r” — w postaci jonu swobodnie rozpuszczonego w roztworze. „P” oznacza szkielet makrodrobinowy wymiennika. „X” anion nie biorący w danym wypadku udziału w reakcji.

Po nasyceniu wymiennika usuwanym z roztworu jonem, następuje tak zwana regeneracja, czyli reakcja odwrotna, przy użyciu jonów regenerujących w dużym nadmiarze stechiometrycznym (400—500% teorii) i stosunkowo w dużym stężeniu.

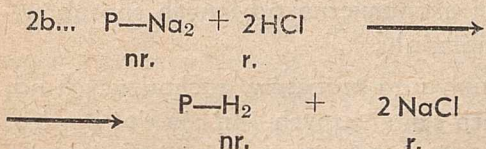


W reakcji tej podobnie jak i w poprzedniej (1a), anion X (dowolny) nie bierze udziału.

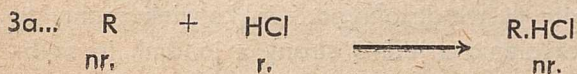
2) Wymiennik w o d o r o w y. — Wymiana kationu H.



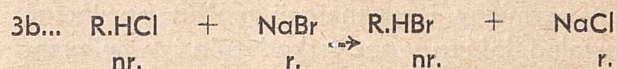
oraz odpowiednia regeneracja:



3) Wymiennik a n i o n o w y.



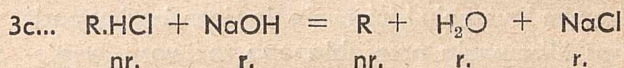
w reakcji tej zachodzi proces w rodzaju absorpcji kwasu



lub pisząc w postaci jonowej:



mamy tutaj do czynienia z wymianą anionów, przyczym kation nie bierze udziału w procesie:



czyli regeneracja wymiennika anionowego.

Jak widać z powyższego szeregu reakcji, procesy 1. (to jest 1a i 1b) przebiegają w środowisku neutralnym, obojętnym. Zachodzi tutaj wymiana kationów, czyli pochłanianie jednego rodzaju jonów z roztworu, zatrzymywanie go w postaci nierozpuszczalnej na wymienniku i oddawanie go zpowrotem do roztworu przy procesie regeneracji.

W reakcjach typu 2 przy wymianie wodorowej obojętnej początkowo roztwór staje się coraz bardziej kwaśny i żywica pracuje w środowisku o pH mniejszym niż 7, regenerację zaś prowadzi się w ośrodku kwaśniejszym.

W reakcjach wymiany anionowej (3a), wymiennik neutralizuje kwaśny początkowo roztwór, względnie przy wymianie anionów (3b) koncentracja jonów wodorowych (pH), nie ulega zmianie, zaś regenerację żywicy (3c) przeprowadza się w roztworze alkalicznym przy malejącej alkaliczności.

Wyszczególnione wyżej typy procesów wymiennikowych są podstawą coraz szerszego zastosowania, zarówno w pracowni uczącego jak i w wielkim przemyśle chemicznym i innych. Przez odpowiednie kombinacje poszczególnych procesów można uzyskać szereg ciekawych wyników technicznych sposobami i przy pomocy urządzeń niezmiernie prostych, unikając kosztownych inwestycji niezbędnych do przeprowadzenia tego samego procesu, używanymi dotychczas sposobami. Technika użycia wymienników jest bowiem bardzo prosta, gdyż zarówno sam proces wymiany jonów, jak i regenerację prowadzi się bardzo prosto, przez zwykłe filtrowanie przerabianego

roztworu przez warstwę wymiennika o odpowiedniej wielkości ziarna, w aparatach o bardzo prostej i niekosztownej konstrukcji. Ponieważ procesy wymiany i regeneracji można powtarzać dowolną ilość razy bez uszkodzenia żywicy, przeto koszty procesu są minimalne, przy minimalnej robociznie oraz związane z ceną tanich i łatwo dostępnych odczynników regeneracyjnych. Z drugiej strony wydajność procesu wymiany może być posunięta dowolnie daleko, gdyż reakcja zachodzi niemal ilościowo przy bardzo małych koncentracjach jonów, biorących w niej udział. Jedyne zużycie wymiennika polega na mechanicznym kruszeniu i ścieraniu się ziarn żywicy podczas filtrowania przerabianego roztworu, względnie na zamulaniu zawiesinami niedostatecznie czystego i klarownego roztworu. Stosowanie nowoczesnych syntetycznych wymienników, opartych na związkach wysokocząsteczkowych pochodzenia organicznego, o wielkiej odporności i wytrzymałości mechanicznej, czyni ten proces bez porównania bardziej ekonomicznym niż użycie mineralnych zeolitów, względnie permutytów, łatwo ulegających mechanicznemu zużyciu.

Mechanizm procesów wymiany, jakkolwiek chemicznie dość przejrzysty, jest ilościowo dość skomplikowany i niezupełnie jeszcze wyjaśniony. Wymiennik podczas pracy ulega jakby formowaniu, gdyż reproduktywne, ilościowo jednakowe rezultaty uzyskuje się dopiero po kilkunastokrotnym powtarzaniu cyklu wymiany i regeneracji. Uzyskanie identycznych wyników w poszczególnych partiach procesu produkcyjnego jest bardzo trudne, gdyż widocznie trudno uchwytne warunki kondensacji surowców wyjściowych mają znaczny wpływ na własności gotowego wymiennika. Wspomniano na początku, że proces wymiany i regeneracji jest reakcją odwracalną, której stan równowagi zależy od koncentracji poszczególnych jonów w roztworze i w żywicy. Jednakże stosunki koncentracji niezupełnie ściśle odpowiadają prawu działania mas i raczej równanie Rothmunda i Kornfieldda lepiej oddaje panujące stosunki:

$$\frac{C_1}{C_2} \quad (\text{fazy stałej}) = K \cdot \frac{C_1^p}{C_2^p} \quad (\text{fazy roztworu})$$

gdzie współczynniki K i p zależą od rodzaju żywicy i rodzaju jonu. Oprócz sorbcji chemicznej, opartej na reakcji chemicznej w procesie wymiany jonów, niewątpliwie odgrywa rolę proces ad-

sorbcji czysto fizycznej, o specjalnym charakterze, gdyż znowu nie stosuje się ściśle do równań Freundlicha i Langmuira.

Oprócz tego mamy tutaj do czynienia niewątpliwie z działaniem selektywnym, gdyż pojemność równoważnikowa żywicy zależna jest od rodzaju jonu; również i zdolność regeneracyjna zależy od jakości wymienianego jonu. Naprzykład jony metali ciężkich regenerują się naogół trudniej, niż jony metali lekkich, i dla przeprowadzenia tych procesów trzeba stosować specjalne regeneratory, dające z jonami metali ciężkich nowe jony zespolone, nie reagujące lub inaczej reagujące z żywicą. Zjawiska te dadzą się wykorzystać praktycznie dla selektywnej sorbcji jonów i ich rozdzielania.

Oprócz czysto odwracalnego procesu chemicznej sorbcji jonów, zależnie od rodzaju żywicy i rodzaju aktywnych grup, obserwowano szereg reakcji ubocznych, być może o charakterze katalitycznym jak np. utlenianie jodu, redukcja żelazocjanów itp.

Pojemność molowa wymienników żywicznych waha się w dość szerokich granicach, zależnych od rodzaju aktywnej grupy, sposobu przygotowania żywicy i szeregu innych czynników jak np. izomerii itp. Maksymalna pojemność molowa poszczególnych wymienników przy 100% wykorzystaniu wszystkich grup aktywnych, czyli tak zwana „pojemność nasycenia” waha się od kilku do kilkunastu g. moli na 1 kg. żywicy. Pojemność praktyczna zależna jest od koncentracji roztworu i pożądanego stopnia usunięcia danego jonu z roztworu i musi być określana dla każdego przypadku stosowania. Mamy tu analogiczne stosunki jak przy stosowania węgla aktywnego do adsorpcji pewnych składników z ośrodka gazowego, gdzie również rozróżniamy pojemność całkowitego wysycenia węgla, oraz pojemność tzw. przebiecia dla określonych koncentracji przed filtrem i po filtrze węglowym. Wynika z tego, że bardziej celowym jest stosowanie wymienników dla roztworów rozcieńczonych zawierających stosunkowo mało pożądanego jonów, gdyż wówczas wykorzystanie wymiennika jest bardziej ekonomiczne od innych sposobów, przeróbki materiału.

Strona kinetyczna procesów, zachodzących na wymiennikach syntetycznych, jest również bardzo interesująca, choć odnośne badania są dopiero zapoczątkowane i posiadamy bardzo mało materiału doświadczalnego. Jakkolwiek mamy tu do czynienia z jednej strony z jonami, to szyb-

kość procesu w żadnym wypadku nie odpowiada szybkości procesów jonowych. Stwierdzono niewątpliwą zależność od rodzaju jonu, rodzaju grup aktywnych, sposobu przygotowania żywicy i szeregu innych czynników. Wartości szybkości podawane przez różnych autorów wahają się w bardzo szerokich granicach od 10 minut do 3 miesięcy. Wymiana do np. 60% stopnia maksymalnego nasycenia wymiennika przebiega w ciągu kilkunastu minut, podczas gdy osiągnięcie 100% nasycenia zużywa znacznie dłuższy okres czasu.

Z powyższego krótkiego przeglądu widać, że fizykochemiczna strona procesów, zachodzących na wymiennikach, jest jeszcze stosunkowo mało zbadana i stanowi ciekawe pole do dalszych, być może teoretycznie interesujących badań.

Zastosowania techniczne

Najciekawszą może stroną problemu użycia syntetycznych zasad jest ich zastosowanie techniczne, opierające się na odpowiednich kombinacjach podstawowych reakcji wymiany podanych wyżej w p.p. 1 — 3.

Najdawniejszym zastosowaniem wymienników mineralnych tj. zeolitów i permutytów, było zmiękczenie wody przemysłowej, kotłowej i innej. Proces zmiękczenia wykorzystuje reakcje 1a i 1b przez usuwanie jonów wapniowych i magnezowych, nadających twardość wodzie. Przez zwykłe filtrowanie twardej wody przez warstwę wymiennika kationowego uzyskuje się wodę o twardości prawie równej zero, i posiadającą nieszkodliwe już jony sodowe. Kontrola procesu jest niesłychanie prosta. Stwierdzenie twardości w wodzie wypływającej z filtra wymiennikowego jest znakiem konieczności regeneracji, przeprowadzanej przy pomocy filtrowania 5 — 10% roztworu soli kuchennej w ciągu kilkunastu minut. Po regeneracji roztwór soli wypłukuje się pewną ilością wody, poczem puszcza się na filter wodę do zmiękczenia. Koszt zmiękczenia tym sposobem jest bez porównania niższy, niż koszt zmiękczenia przy pomocy starego sposobu ługu i sody.

Przez wprowadzenie wymienników anionowych można całkowicie odmineralizować zwykłą twardą wodę, usuwając z niej wszystkie jony i otrzymać praktycznie wodę „destylowaną” bez użycia destylacji. W układzie tym filtruje się wodę twardą najpierw przez wymiennik wodorowy (reakcja 2a), zamieniając wszystkie obecne so-

le na odpowiednie kwasy (usuwanie kationu metalicznego), a następnie przez filtr wymiennika anionowego (reakcja 3a), który zobojętnia powstały kwas (usuwanie anionu). Oczywiście w wodzie pozostają składniki nie jonowe np. koloidalna krzemionka, którą można usunąć w inny sposób. Metoda tego rodzaju „destylowania” wody posiada już obszerną literaturę i znajduje szerokie zastosowanie techniczne. Wydajność żywicy jest bardzo duża, gdyż kolumna szklana długości 4,5 metra przy średnicy 50 mm. daje kilkaset litrów wody destylowanej bez konieczności regeneracji. Regeneruje się żywice przy pomocy 5% roztworu HCl (reakcja 2b), względnie 5% roztworu Na₂CO₃ (reakcja 3c).

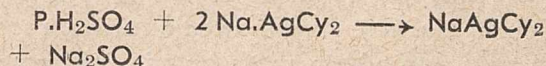
Usuwanie składników mineralnych (soli) z roztworów produktów organicznych, np. przy produkcji penicyliny, streptomycyny, witamin, cukru, żelatyny, itp., zastępuje w prosty sposób kosztowne i wolno działające urządzenia do dializy.

Stosując w analogiczny sposób odpowiednie kombinacje żywicy można np. regenerować srebro z użytych płynów fotograficznych — wywoływacza lub utrwalacza. Reakcje z których korzysta się w tym wypadku podane są niżej:

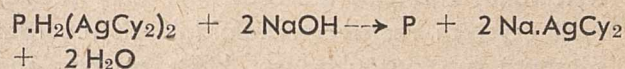
W pierwszym stadium przeprowadza się nierozpuszczalny osad bromku srebra w rozpuszczalną sól zespoloną z cjankiem sodowym:



który znajduje się w postaci bardzo rozcieńczonego roztworu. Roztwór ten następnie filtruje się przez wymiennik anionowy, na którym zachodzi następująca reakcja: (3b)



przy regeneracji nasyczonego srebrem wymiennika odpowiednio stężonym roztworem NaOH, otrzymuje się czysty i skoncentrowany roztwór cjanku srebrowego:



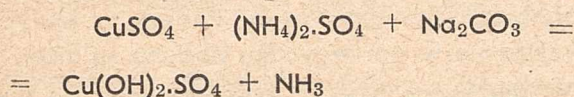
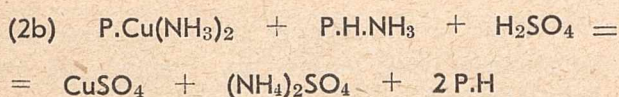
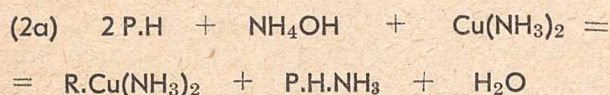
zwiększenie koncentracji srebra w otrzymanym roztworze w porównaniu do pierwotnego wynosi od 15 do 750 krotnego.

Pozostałą obojętną żywicę zakwasza się następnie kwasem siarkowym, przeprowadzając ją

z powrotem w kwaśną żywicę, wyjściową do ponownego cyklu.

Zupełnie analogicznie można przy pomocy żywicy wydzielać i regenerować bardzo rozcieńczone roztwory metali szlachetnych jak złota, platyny i innych stosując analogiczne procesy. Metody te znajdują duże zastosowanie przy przeróbce odpadkowych roztworów innych metali, czy rud zawierających ślady wspomnianych metali szlachetnych.

Jako dalszy przykład takiego stosowania kombinacji reakcji wymiennikowych, będzie regeneracja miedzi z roztworów odpadkowych przemysłu jedwabiu miedziowego. Cykl przemian wymiennikowych podany niżej nie wymaga na tle wyżej powiedzianego bliższych wyjaśnień:



Usuwanie w ten sposób śladów szkodliwych metali np. z produktów żywnościowych lub innych nabiera coraz większego znaczenia. Ciekawe jest np. zastosowanie tej metody przy produkcji syntetycznej witaminy C z glukozy. Glukoza redukowania jest przy pomocy niklu Raney'a do sorbitolu. Ślady niklu zanieczyszczające otrzymany sorbitol uniemożliwiają następną operację przejścia do kwasu askorbinowego pod działaniem bakterii. Przefiltrowanie roztworu sorbitolu zatrutego niklem przez baterię zawierającą żywicę kationową, usuwa całkowicie nikiel tak, że dalsza reakcja przy pomocy czynnika biologicznego przebiega już bez zakłóceń.

Wspomniane cykle całkowitej demineralizacji roztworu, oprócz procesu otrzymania wody destylowanej znajdują zastosowanie przy preparacji czystych roztworów koloidalnych nieorganicznych lub organicznych, które pozbawione całkowicie elektrolitów, mogą być otrzymywane w niespotykanej dotąd koncentracji, oraz odznaczają się skutkiem tego niezwykle trwałością. Starymi metodami dializy, wyników tych w żadnym razie uzyskać się nie udaje. Tak np. można

otrzymać trwały koloidalny roztwór krzemionki *silica zol* o zawartości do 30 — 40% SiO_2 , o niezmiernie ciekawych własnościach, i mający zastosowanie jako klej mineralny. Sposób otrzymywania przy pomocy żywicy wymiennikowych, jest oczywiście bez porównania łatwiejszy, niż okólna droga hydrolizy estru etylowego kwasu ortokrzemowego, dającego te same zole bez elektrolitów. Produkcja wysokoszlężonych zoli srebrnych demineralizowanych znalazła już zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym.

Dalszym zastosowaniem demineralizacji i oczyszczania tym sposobem, jest ostatnio wprowadzana metoda czyszczenia soku w cukrownictwie buraczanym. Przez demineralizację soku, którą można przeprowadzić w różnych stadiach fabrykacji, począwszy od soku z baterii dyfuzorów, a kończąc na soku saturowanym, uzyskuje się otrzymanie bardziej czystego produktu, co w konsekwencji prowadzi do zwiększonej wydajności i mniejszych strat cukru w melasie. Rezultaty doświadczalne, podane w literaturze, są niezwykle zachęcające, tak np. surowy sok z dyfuzorów, przed wapniowaniem zawiera 83,2% czystości (rzeczywistej), 0,27 popiołu, 0,61 azotu i 1,66 cukru inwertowanego. Po przefiltrowaniu przez baterię wymienników zasad zawierał: 97,2% czystości (rzeczywistej), 0,026 popiołu, 0,14 azotu i 1,85 cukru inwertowanego, którego powstawanie można jeszcze zmniejszyć przez prowadzenie procesu w niskich temperaturach. Koszty czyszczenia można jeszcze dodatkowo zmniejszyć przez użycie do regeneracji żywicy kationowej kwasu siarkowego, i amoniaku do żywicy anionowej, które to roztwory po regeneracji mogą być przerobione na siarczan amonowy, stosowany jako nawóz. Wydajność cukru, wskutek demineralizacji oraz oczyszczania soku żywicami wzrasta o około 4%.

Filtrowanie wody, lub innych roztworów przez żywicę buforową (2a), pozwala na ustalanie określonego pH, co ma wielkie znaczenie w technologii procesów biologicznych (fermentacje, hydrolizy, pożywki dla bakterii, np. produkcja penicyliny, streptomycyny itp.), oraz niektórych technicznych, np. produkcja najcenniejszych aminoplastów mocznikowych, szczególnie wrażliwych na pH środowiska kondensacyjnego. W procesach galwanizacyjnych żywice wodorowe pochłaniają nadmiar wydzielanego kwasu na anodzie regulując stały poziom pH kąpieli galwanizacyjnej.

Stosowanie żywic anionowych (3a) pozwala na neutralizowanie kwasów bez powstawania nieraz szkodliwych soli, można np. w ten sposób usuwać z formaliny szkodliwy przy produkcji wielu żywic kwas mrówkowy, również bez powstawania niepożądanych soli.

Żywice anionowe mogą absorbować kwasy nie tylko z roztworów, ale nawet z fazy gazowej; w ten sposób z gazów technicznych, lub z atmosfery, można usuwać kwasy gazowe, takie jak SO_2 , H_2S , CO_2 . Podobnie absorpcja amoniaku przez odpowiednią żywicę jest również możliwa (reakcje 2b, 3c, 3a). Żywica wymiennikowa może być wysycona na „sucho” do 12% swej wagi, siarkowodorem, poczem tak „siarkowodorowana” żywica może być stosowana jako środek redukcyjny w przemyśle organicznym do redukcji nitrozwiązków, lub w chemii analitycznej zastępując niewygodny gazowy siarkowódór.

Kwaśna żywica (3a), dająca w roztworze określone wartości pH, może znaleźć zastosowanie jako kwaśny katalizator w szeregu procesów organicznych np. do estryfikacji kwasu organicznego alkoholem. Po estryfikowaniu nie potrzeba cieczy neutralizować, wystarczy usunąć żywicę przez filtrowanie, gdyż katalizator kwaśny znajduje się w postaci nierozpuszczalnej. W ten sposób ciągle prowadzenie estryfikacji jest całkowicie wykonalne. Wydajność estru, a przede wszystkim czystość i jasny kolor, szczególnie dla kwasów wielkocząstkowych i wyższych alkoholi, jest bez porównania lepsza niż przy użyciu kwasów mineralnych (H_2SO_4), jako katalizatora estryfikującego. Podobnie przy hydrolizie estrów kwaśna żywica jest daleko lepszym katalizatorem, niż rozpuszczalny kwas. Niemcy na przykład, przy produkcji metodą ciągłą adypinianu dwubutyloвого (plastyfikatora) z butanolu i estru dwumetylowego, stosowali przepuszczenie mieszaniny przez ogrzaną kolumnę z kwaśną żywicą. Powstający metanol prosto oddestylowywał z góry kolumny pozostawiając czysty eter butylowy. W analogiczny sposób można prowadzić inwersję cukru trzcinowego, w ten sposób otrzymuje się od razu czysty roztwór cukru inwertowanego. Ciekawa jest kinetyka katalizowanych przez żywice reakcji estryfikowania; przebiega ona bowiem jako dwucząsteczkowa dopiero pod koniec procesu. Pozatym szybkość estryfikacji jest proporcjonalna do powierzchni czynnej żywicy. Zjawiska te nie są jeszcze dokładnie wyjaśnione.

Proces wymiany jonów, jak wspomniano, przebiega w sposób zupełnie stechiometryczny, co znalazło zastosowanie w chemii analitycznej do miareczkowego oznaczania jonów alkalicznych (Na, K, itp.). Wykorzystuje się tutaj reakcję 2a, miareczkując wytworzony kwas, po przefiltrowaniu analizowanego roztworu przez żywicę wodorową. Jest to najbardziej efektywna i najszybsza metoda bezpośredniego oznaczania, tak trudnych do ilościowej analizy jonów alkalicznych. Metoda ta znalazła zastosowanie przy produkcji i kontroli wód mineralnych.

Selektywne działanie żywic anionowych (3a) może być wykorzystane do rozdzielania mieszaniny aminokwasów, powstających przy hydrolizie białka, podobnie jak selektywne działanie wymienników wodorowych (2a) da się użyć do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich, lub izotopów radioaktywnych w procesie, przypominającym absorpcję chromatograficzną.

Wyszczególnianie wszystkich możliwości stosowania wymienników zasad, których jest legion, a z których wyliczono zaledwie najbardziej charakterystyczne, lub najciekawsze, zaprowadziłoby za daleko. Widać jednak z przytoczonych przykładów jak wielkie znaczenie posiada ten nowoczesny oręż technika w usprawnieniu, a nawet umożliwieniu szeregu nowych, czy ulepszonych sposobów, dających tańsze i lepsze produkty. Niemal wszystkie, te napozór skomplikowane procesy, dadzą się jak wspomniano, przeprowadzić na prostej aparaturze — kolumnie filtracyjnej, pracującej bez ciśnienia i przeważnie w normalnej temperaturze (20°C). Proces wymiany jonowej staje się stopniowo samodzielną operacją technologiczną, podobnie jak destylacja, czy krystalizacja, posiadającą już obszerną literaturę chemiczną i techniczną i już dość gruntownie zbadaną technologicznie.

S u m m a r y :

Chemical structure of inorganic cation exchangers of the type of zeolite and permutites is described. Theories of chemical structure of exchangers based on organic polymer macromolecules obtained by means of condensation are also discussed.

Słownictwo polskie w dziedzinie mas plastycznych

(Artykuł dyskusyjny)

Inż. Stanisław Porejko

Przemysł mas plastycznych, znajdujący się u nas obecnie w stadium początkowym, nie posiada własnego, ustalonego słownictwa polskiego, podobnie zresztą jak szereg innych gałęzi techniki. O ile do tej pory chaos panujący w tej dziedzinie nie miał może zbyt istotnego znaczenia, ze względu choćby na skromny zakres naszych prac w tym kierunku, o tyle teraz, licząc się z poważną rozbudową przemysłu mas plastycznych w ramach sześcioletniego planu gospodarczego, należałoby jak najprędzej uporządkować słownictwo na wspomnianym odcinku wiedzy i techniki.

Pragnąłbym, aby pewne sugestie, wysunięte przeze mnie na temat słownictwa mas plastycznych, znalazły oddźwięk u naukowców i techników, pracujących na tym polu i wywołały refleksje bądź pozytywne, bądź negatywne, przyczyniające się do definitywnego zlikwidowania panującej u nas dotychczas niezrozumiałej lub wieloznacznej terminologii.

W artykule niniejszym nie poruszę w ogóle słownictwa, związanego z badaniem własności fizycznych mas plastycznych, gdyż powinni tu zabrać głos przede wszystkim fizycy, fizyko-chemicy, oraz mechanicy.

Na wstępie należałoby od razu wypowiedzieć się, czy powinniśmy dążyć do stworzenia słownictwa rdzennie polskiego, czy też oprzeć się na dawno ustalonym słownictwie zagranicznym, co najwyżej spolszczając końcówki wyrazów i ich pisownię. Wydaje mi się, że przyjęcie pierwszej metody spowodowałoby powstanie szeregu neologizmów w języku polskim, tak mało podatnym do tworzenia wyrazów całkowicie nowych lub złożonych. Jest jeszcze inny wzgląd, który skłania do wyboru drugiej ewentualności — mianowicie fakt, że nauka jest wspólnym dobrem ludzkości i terminologia w niej powinna być jak najbardziej zbliżona fonetycznie i ortograficznie we wszystkich językach, aby w ten sposób ułatwić wzajemne korzystanie z wiedzy między poszczególnymi narodami.

Zwolennikami takiego podejścia do słownictwa naukowego są między innymi: prof. Świętosławski i prof. Huber. Na marginesie nadmienię, że niedawno Irena Curie, w czasie rozmowy w Ambasadzie Polskiej w Paryżu, zwróciła uwagę na

istniejące u nas tendencje do „polonizowania” nauki.

Na początku należałoby ustalić termin, obejmujący całą omawianą dziedzinę.

W artykułach znajdujących się w naszej wojennej literaturze fachowej, spotykamy się z różnymi terminami. Np. prof. Urbański (1) pisze: „Dziedzina mas plastycznych uległa znacznemu rozwojowi w ciągu ostatnich lat kilku. Powstała znaczna liczba tworzyw syntetycznych...” Inny artykuł tegoż autora (2) nosi tytuł: „O współczesnych tworzywach sztucznych”. Prof. Leśniński (3) zatytułował znów swój artykuł w Przeglądzie Chemicznym: „Syntetyczne tworzywa organiczne”. Mamy więc już cztery terminy, użyte właściwie jako jednoznaczne:

masy plastyczne
tworzywa syntetyczne
tworzywa sztuczne
syntetyczne tworzywa organiczne

Prócz tego często spotykamy określenia:

tworzywa organiczne (np. w nazwie instytutu specjalnego)
materiały plastyczne
materiały sztuczne
żywice sztuczne
żywice syntetyczne

Z założenia odrzucam z wymienionych rzeczowników słowo „tworzywo” dla którego mamy odpowiednik o brzmieniu międzynarodowym: „materiał”.

Słowo „żywice”, czysto polskie, nie mające podobnego synonimu, przyjmijmy, oczywiście, w wypadku jeśli omawiany materiał da się zaliczyć do tej grupy. (por. definicja żywic, Scheiber, „Chemie und Technologie der künstlichen Harze”, str. 12.)

Słowo „masy” jest do przyjęcia na podstawie założenia (np. niem. „plastische Massen”, ros. „Пластмассы”).

Z rzeczowników wybierzemy więc jako jednoznaczne, oczywiście na omawianym polu, następujące: **masy**, **materiały**, oraz **żywice**, stanowiące pewne węższe pojęcie.

Należałoby wybrać teraz odpowiednie przymiotniki, we właściwy sposób charakteryzujące przyjęte terminy.

Przymiotnik „sztuczne” nie bez słuszności jest silnie lansowany przez Niemców. Zależy im bowiem na podkreśleniu, że nie mamy do czynienia z wiernym naśladownictwem natury, jeśli chodzi o strukturę chemiczną materiału, a wytwarzamy produkty całkiem nowe.

Fischer (5) nie odmawia Niemcom sensowności tego terminu, ale razi on go w zestawieniu z powiedzeniami: „sztuczny kwiat, sztuczne światło, sztuczny ząb”. Dlatego wypowiada się za użyciem przymiotnika „syntetyczny”. Rozstrzygnięcie to przyszło mu może o tyle łatwiej, że chodziło głównie o terminologię kauczków, które w swej budowie są wyraźnie zbliżone do kauczuku naturalnego.

Wydaje mi się, że w języku polskim pojęcie „sztuczny” nie razi nas tak, jak Fischer’a w języku angielskim i możemy je z powodzeniem używać, zwłaszcza w zestawieniu z rzeczownikami: **materiały, żywice**. Nie popełni nikt jednak wielkiej „herezji” jeżeli zgodnie z Fischer’em, będzie mówił zamiast „sztuczny” — „syntetyczny”, zdając sobie jednak sprawę z istotnej różnicy między tymi terminami.

Doskonali krótki termin dla mas plastycznych mają Anglosasi, nazywając je krótko „plastics”. Można by go spolszczyć na „plastyki”, obawiam się jednak, że brzmiałoby to nieco dziwnie i użyte w liczbie pojedynczej weszłoby w kolizję ze słowem „plastyk”, w sensie „artysta - plastyk”. Można by więc tu znaleźć wyjście, stosując przymiotnik „plastyczny” ze słowem „masy”.

Termin „masy plastyczne” oddaje chyba najlepiej charakter tych materiałów, których cechą najistotniejszą jest plastyczność w pewnych warunkach fizycznych, pozwalająca na ich kształtowanie.

Z drugiej strony, jednak, szerokie to pojęcie zaliczy do tej klasy także masy nieorganiczne, np. materiały ceramiczne. Możemy jednak umówić się podobnie jak Anglosasi co do swej definicji „plastics”, która według Smith’a (6) brzmi: „Plastics, a oznacza grupę materiałów organicznych, najczęściej syntetycznych lub półsyntetycznych, które są plastyczne w pewnych ich stadiach fabrykacji i mogą być formowane przy użyciu ciepła i ciśnienia”.

Użycie przymiotnika organiczne, bez dodatku „sztuczne”, względnie „syntetyczne” umieściłoby

wtedy w tym dziale również wszystkie naturalne materiały organiczne, jak np. drewno itp.

Po tym krótkim omówieniu mamy więc do wyboru terminy:

sztuczne materiały organiczne
masy plastyczne
sztuczne żywice

Najpełniejszym określeniem jest termin pierwszy. Ze względu jednak na jego długość, proponuję przede wszystkim stosować terminy:

masy plastyczne
i jako ich wycinek
sztuczne żywice

nie wyłączając jednak możliwości stosowania nazw: materiały plastyczne, sztuczne materiały.

Masy plastyczne rozpadają się na dwie zasadnicze grupy: termoplastycznych (thermoplastic) i termoutwardzalnych (thermosetting, thermohardened). Nauth (7) odróżnia jeszcze trzecią grupę „vulcelastics”, mas o własnościach pośrednich, t.j. materiałów wulkanizujących się.

Dyskusja nad terminem „termoplastyczny”, zdaje się, będzie zbyteczna. Naomiast termin „termoutwardzalny” jest u nas w różny sposób zmieniany np. „termoreaktywny, termostatyczny, termicznie nieodwracalny, hartujący się”. Należałoby je wszystkie usunąć z użycia, zastępując nazwą „termoutwardzalny”.

Zależnie od przyjęcia ogólnej klasyfikacji mas plastycznych wyniknie potrzeba wprowadzenia tych, lub innych terminów w języku polskim. Pozwolę sobie przytoczyć dwa podziały, najczęściej spotykane w literaturze zagranicznej, t.j. Fischer’a (5) i Windig’a i Hasche’a (8), zbliżony do klasyfikacji Kline’a (9). Klasyfikacje te posłużą mi jako punkt wyjściowy do omówienia najważniejszych terminów.

Przytoczony poniżej podział mas plastycznych Fischer’a, zrobiony był pod kątem widzenia uporządkowania terminologii materiałów, przypominających własnościami kauczuk, względnie gumę. Podaję w skrócie tablicę, obrazującą klasyfikację Fischer’a (str. 690).

Wszystkie terminy wprowadzone przez Fischer’a nie brzmią rażąco w języku polskim i są łatwo zrozumiałe. Licząc się z faktem, że terminologia Fischer’a jest szeroko rozpowszechniona w literaturze zagranicznej, należałoby wprowadzić

Tabela 1

<u>Elastomery</u>	1. <u>Elastopreny</u>	{ kauczuk butadienowy " izoprenowy " dwumetylobutadienowy " haloprenowy
	2. <u>Elastoleny</u>	{ polimery izobutyleny
	3. <u>Elastotiomery</u>	{ kauczuki poliwielosiarczkowe plastyfikowany polichlorek winylu
	4. <u>Elastoplastyczne masy</u>	{ polioctan winylu w temp. 40° polistyren w temp. 65°
<u>Plastomery</u>	1. prawdziwe termoplastyczne masy	{ polistyren polioctan winylu celuloid
	2. termoutwardzalne masy plast.	{ żywice fenolowe żywice mocznikowe

dzić ją bez zastrzeżeń, abstrahując od tego, czy sam sposób podziału, wprowadzony przez Fischer'a, odpowiada komuś, czy nie.

Podział według Winding'a i Hasche'a wygląda następująco:

I. Żywice z naturalnych produktów wielkocząsteczkowych.

A. Produkty naturalne

1. żywice kopalne
2. kalafonia
3. szelak

B. Pochodne celulozy

1. celuloza regenerowana
2. estry celulozy
 - a. azotany
 - b. octany
 - c. estry mieszane
 - d. propioniany
3. etery celulozy

C. Pochodne kauczuku

- a. chlorokauczuk
- b. hydrochlorokauczuk

D. Białka i ich pochodne

II. Żywice otrzymywane przez polikondensację.

- A. 1. fenolowo - formaldehydowe
2. fenolowo - furfurołowe
3. rezorcynowo - formaldehydowe

B. Żywice aminoaldehydowe

1. mocznikowo - formaldehydowe
2. melaminowo - formaldehydowe

C. Żywice anilino - formaldehydowe

D. Poliestry

1. alkidale
2. nienasycone

E. Poliamidy

III. Związki polietenowe.

A. Polietylen

B. Poliizobutylen

C. Polioctan winylowy i jego pochodne

1. polialkohol winylowy
2. acetale

D. Polichlorek winylu

E. Kopolimery winylowe

G. Polistyren i polichlorostyren

H. Polimery akrylowe

I. Polietery winylowe

J. Poliwinylketony

K. Polimery dwuwinyłu

L. Kopolimery kumaron - inden

IV. Silikony.

V. Kauczuk i kauczuki syntetyczne.

A. Kauczuk

B. Kopolimery butadienu

1. z nitylem akrylowym
2. ze styrenem

C. Polimery chloroprenowe

D. Kopolimery izobutylen - dwuolefiny

E. Kauczuki poliwielosiarczkowe.

Przytoczonej klasyfikacji nie należy, rzecz jasna, traktować jako idealnej, jest ona jednak typowa dla podziałów, opartych na surowcach wyjściowych i metodach otrzymywania.

W grupie **pie. w**szej prawie wszystkie terminy można chyba przyjąć bezspornie, wyjątek stanowi tu azotan celulozy, zwany niesłusznie **nitrocelulozą**. Ta ostatnia nazwa jest zresztą tak „zakorzeniona”, że trudno ją będzie wyrugować z użycia. Prócz tego, określenie „**hydrochlorokauczuk**” bywa zmieniane na „**chlorowodorek kauczuku**”. Ponieważ związek ten nie ma charakteru soli, a jest produktem przyłączenia chlorowodoru do podwójnego wiązania, logiczniej jest nazwać go **hydrochlorokauczukiem**.

W grupie drugiej **polikondensatów** należy przede wszystkim zwrócić uwagę na żywice aldehydowe. Ich nazwy, jak np. **fenolowo-formaldehydowe** powinny być pisane z kreską rozdzielającą, gdyż czyni to określenie bardziej przejrzystym, a jednocześnie unika się przesadnie długich wyrazów, których język polski nie znosi. Żywice fenolowo-aldehydowe możemy nazywać też **fenoplastami**, lub lepiej **fenoloplastami**, zaś ich podgrupę fenolowo-formaldehydową — **bakelitami**. Dla oznaczenia stadium i rodzaju polikondensacji żywic fenolowo-formaldehydowych użyjemy liter **A, B, C**, lub terminów: **nowolak, rezol, rezitol, rezit**.

Dla żywic mocznikowo-formaldehydowych istnieje szeroko stosowana nazwa „**aminoplasty**”. Jest ona nieściśła, gdyż powinna raczej brzmieć: **karbamidoplasty**.

Polikondensaty, polimery podzielimy ze względu na ich budowę przestrzenną na: **liniowe, tańcuchowe, nitkowate** (jednowymiarowe), **rozgałęzione** (dwuwymiarowe), **sferyczne** (trójwymiarowe). Następną klasą (III) to **polimery**. Prof. Urbański w swoim wykładzie pt.: „Polimeryzacja i polimery”, wygłoszonym w dniu 15.12.48 r., w Politechnice Warszawskiej, w ramach kursu kształcącego dla chemików, używał terminologii Carothers'a, który nazwał wszystkie związki wielkocząsteczkowe polimerami, rozróżniając między nimi **polimery kondensacyjne**, otrzymane drogą polikondensacji, oraz **polimery addycyjne**, otrzymane przez właściwą polimeryzację. Słownictwo Carothers'a jest niewątpliwie słuszne, jednak koliduje z używanym przez Niemców terminem „polimeryzacja kondensacyjna”, która według nich jest procesem, przebiegającym z wędrówką atomów, najczęściej wodoru. Jako przykład można przytoczyć powstawanie poliuretanów ze związków dwuizocyjanowych i glikoli, względnie dwuamin.

Produkty wspólnej polimeryzacji dwu, lub więcej rodzajów związków, z których każdy może

oddzielnie polimeryzować, nazwiemy **kopolimerami**. W wypadku, gdy choćby jeden z substratów sam nie polimeryzuje, produkty nazwiemy **heteropolimerami**, względnie **polimerami mieszanymi**.

Reakcję odwrotną do polimeryzacji nazwiemy **depolimeryzacją**. Reakcję „demontażu” cząsteczki większej na mniejsze nazywa się często niesłusznie reakcją „odbudowy”, tłumacząc niewłaściwie niemiecki termin „Abbaureaktion”. Należałoby mówić raczej o reakcji „rozbiórki”. Przy oznaczeniu stopnia polimeryzacji, proponuję używać terminu dla mianownika, wzgl. dzielnika ciężar **cząsteczki podstawowej**. Przedrostek „poli” proponuję używać zawsze w znaczeniu mnożnika dla nazwy związku, stojącej za nim np.: polietylen, polioctan winylu. Natomiast przedrostek „wielo” używać jako mnożnik dla grup chemicznie aktywnych, rodników itp., występujących w jednej cząsteczce danego indywiduum chemicznego, np.: alkohol wielowodorotlenowy, wieloetylobenzen, wielosiarczek sodowy. Konsekwentnie należałoby nazwać pewne elastomiery „poliwielosiarczki etylenu”.

W grupie czwartej, dla związków krzemooorganicznych, przyjmijmy nazwę „**silikony**”, dla estrów kwasu krzemowego: **alkoksy-**, wzgl. **aroksyilany**.

W uzupełnieniu omówimy jeszcze termin „zw. wielkocząsteczkowe” (niem. hochmolekuläre). Wydaje mi się to niewłaściwe, z czym zresztą zgadzał się w rozmowie ze mną ś.p. prof. Szperl. Można mówić o wysokim stopniu polimeryzacji, względnie o związkach wysoce spolimeryzowanych (high polymers, Hochpolymere), ale powinniśmy używać terminów: **zw. makrocząsteczkowe**, lub **wielkocząsteczkowe** i jako przeciwieństwo **zw. małocząsteczkowe**. Prof. Leśnianański (3) używa nazw: wielkdrobinowe, makrodrobinowe, ale i niskodrobinowe.

Aby ułatwić sobie omówienie terminów, dotyczących przeróbki mas plastycznych, przytoczę klasyfikację na tym odcinku, podaną przez Wakemana'a (10).

1. Kształtki prasowane
2. Kształtki uwarstwione
3. Materiały prasowane uwarstwione
4. Sklejki drewniane
5. Wyroby lane
6. Kształtki wytłaczane
7. Płyty i folie

8. Wyroby dmuchane
9. Włókna przędzone
10. Powłoki
11. Tkaniny i papier impregnowany
12. Kleje.

Omówię kolejno wątpliwe terminy, użyte w powyższym zestawieniu. Słowo **kształtka** jest powszechnie przyjęte w przemyśle. Prof. Leśniański (3) używa terminu „kształtówka”. Kształtki, względnie materiały **uwalstwione**, nazywają czasem „warstwowe”. Pierwsze określenie jest chyba lepsze, bo wyraża fakt, że struktura taka została celowo nadana.

Sklejki drewniane nazywa się też dyktą. Ponieważ termin pierwszy jest stosowany w przemyśle drzewnym, przyjmujemy go chyba też u siebie.

Wyroby lane możnaby też nazwać odlewane.

Wyroby dmuchane możnaby nazwać „dęte”, obawiam się jednak, że brzmiałoby to trochę groteskowo.

Włókna przędzone, powłoki, tkaniny i papier impregnowany — te terminy są chyba do przyjęcia.

Kleje mają synonim „spoiwa”. Gdyby wprowadzić ten drugi termin, odpadłoby wtedy słowo „sklejka”.

Może mi ktoś zarzucić, że jestem niekonsekwentny, gdyż najpierw zajęłem stanowisko przyjmowania terminów z literatury zagranicznej, czasami z niewielkim ich spośzczeniem, a po tym „zmieniłem front”, proponując zastąpienie terminów np. aminoplastów — karbamidoplastami, zw. wysokocząsteczkowych — wielkocząsteczkowymi itp. Zrobiłem to jednak tylko w tych wypad-

kach, gdy nazwa w języku obcym była nieściśła, bądź po spośzczeniu niezgodna z duchem naszego języka.

Artykuł powyższy oczywiście nie wyczerpuje wszystkich terminów z dziedziny mas plastycznych, wymagających normalizacji. Wyczerpująco i definitywnie powinna to załatwić specjalnie powołana komisja.

—ooo000ooo—

Redakcja „Przemysłu Chemicznego” popiera wniosek autora powyższego artykułu utworzenia komisji, któraby ustaliła słownictwo w dziedzinie mas plastycznych.

Summary:

The Polish nomenclature in plastics is discussed.

LITERATURA

1. Prof. Urbański, Przegląd Chemiczny, 1 (1947)
2. Prof. Urbański, Przemysł Chemiczny 186 (1946)
3. Prof. Leśniański, Przegląd Chemiczny 55 (1946)
4. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Stuttgart (1943)
5. Fischer, Ind. Eng. Chem. 31, 941 (1939)
6. Smith, Dictionary of Plastics, Londyn (1947)
7. Nauth, The Chemistry and Technology of Plastics, Nowy Jork (1947)
8. Winding and Hasche, Plastics Theory and Practice, Nowy Jork (1947)
9. Kline, Trans. electrochem. Soc. 74, Preprint 35 (1938)
10. Wakeman, The Chemistry of Commercial Plastics, Nowy Jork (1947).

Bibliografia

- Bawn*: Chemia polimerów wysokocząsteczkowych (The Chemistry of High Polimers) New York 1947.
- De Bell, Goggin, Gloor*: Niemieckie doświadczenia z dziedziny sztucznych tworzyw (German Plastics Practice).
- Brandenburger*: Wyrób i przerób sztucznych tworzyw (Herstellung und Verarbeitung von Kunstharzmassen) 4 tomy 1933.
- Brandenburger*: W wieku sztucznych tworzyw (Im Zeitalter der Kunststoffe) 1933.
- Brytyjski rocznik mas plastycznych* (British Plastics Year Book) Lightpill Mills. Roczники od 1930.
- Brown*: Otrzymywanie plastików wzmocnionych (Fabric Reinforced Plastics) London 1947.
- Cramm, Gilbert-Rolfe, Nicholas*: Podręcznik mas plastycznych (Newnes Plastics Manual) London 1947.
- Delmonte*: Technologia spoiw (The Technology of Adhesives) New York 1947.
- Dreher*: Przyczynek do chemii sztucznych tworzyw (Zur Chemie der Kunststoffe) Lehman Berlin 1941.
- Ellis*: Chemia syntetycznych żywic (The Chemistry of Synthetic Resins) Reinhold Publishing Co. New York 1945.
- Fleck H. R.*: Sztuczne tworzywa. Teoria i technologia (Plastics, Scientific and Technological) English Universities Pres. Ltd. London 1947.
- Fleck H. R.*: Podręcznik mas plastycznych (Plastics Manual) English Universities Press Ltd. London 1947.
- Fleck*: Teoria polimeryzacji (Theory of Polymerization).
- Gordon, Thayer*: Żywice lane (Plastics Molds) Ohio U.S.A. 1946.
- Gibello*: Żywice winylowe (Résines Vinyliques) Paris 1947.
- Haim, Zade*: Spawanie sztucznych tworzyw (The Welding of Plastics) London 1940.

- Hepburn*: Metalizacja mas plastycznych (Metallization of Plastics).
- Hicks*: Chemia polimerów wysokocząsteczkowych (The Chemistry of High Polymers) London 1948.
- Houwink*: Chemia i technologia sztucznych tworzyw (Chemie und Technologie der Kunststoffe) 1942.
- Houwink*: Technologia sztucznych tworzyw (Technology of Synthetic Polymers) New York 1947.
- Interscience Publisher Incorporation*: Polimery wysokocząsteczkowe (High Polymers) New York 1947.
- tom I*. Prace W. H. Carothers'a nad substancjami wysoko spolimeryzowanymi. Wyd. przez H. Mark, G. S. Whitby. (Collected Papers of W. H. Carothers on High Polymeric Substances. Edit. H. Mark, G. S. Whitby).
- tom II*. Chemia fizyczna układów wysoko spolimeryzowanych (Physical Chemistry of High Polymeric System) M. Mark.
- tom III*. Reakcje polimerów wysokocząsteczkowych (High Polymeric Reactions) H. Mark, R. Raff.
- tom IV*. Naturalne i syntetyczne polimery wysokocząsteczkowe (Natural and Synthetic High Polymers) K. H. Meyer.
- tom V*. Celuloza i jej pochodne (Cellulose and Cellulose Derivates) E. Ott.
- tom VI*. Zachowanie mechaniczne polimerów wysokocząsteczkowych (Mechanical Behaviour of High Polymers) Turner Alfrey.
- tom VII*. Fenoplasty: ich budowa, własności i technologia chemiczna (Phenoplasts: Their Structure, Properties and Chemical Technology) T. S. Carwell.
- tom VIII*. Badania plastyków organicznych (The Testing of Organic Plastics) H. K. Nason.
- tom IX*. Część cząsteczka polimeru wysokocząsteczkowego, jej waga i podział wagi (The High Polymer Molecule, Its Weight and Weight Distribution) H. Mark, P. M. Doty.
- Interscience Publishers Inc. New York*: Żywice, Guma i Masy plastyczne. Obsługa w zakresie literatury (Resins, Rubber, Plastics. Literature Service) Roczniki od 1942.
- Islyn Thomas*: Odlewy wtryskowe sztucznych tworzyw (Injection Molding of Plastics) New York 1947.
- Kaye*: Produkcja i własności sztucznych tworzyw (Production and Properties of Plastics).
- Kausch*: Sztuczne tworzywa (Handbuch der künstlichen Massen) Lehmann München 1939.
- Kainer Fr.*: (Krezil) Krótki podręcznik techniki polimeryzacji (Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik) Leipzig 1944 2 t.
- Krauze*: Sztuczne tworzywa (Kunststoffe) Elbe — Verlag Dresden 1942.
- Krumbhaar*: Żywice do powlekania powierzchni i do atramentów (Coating and Ink Resins) New York 1947.
- Korszak W. W. i Raszkow*: Wwiedzenie k izuczeniu wysokomolekuliarnych sojedinenij. Moskwa 1946 (Wstępne wiadomości o związkach wysokocząsteczkowych).
- Lindner*: Prasy hydrauliczne do przeróbki sztucznych tworzyw (Hydraulische Pressanlagen für die Kunstharzverarbeitung) 1940.
- Löbering*: Zastosowanie kinetyki chemicznej do badań polimerów (Die Anwendung der chemischen Kinetik auf die Erforschung der Hochpolymeren) 1938.
- Mark, Proskauer*: Wiedza o sztucznych tworzywach (The Science of Plastics) New York 1947.
- Mark, Raff*: Polimery wysokocząsteczkowe (High Polymers) Interscience Publishers Inc. New York 1941.
- Mason, Manning*: Technologia sztucznych tworzyw i żywicy (Technology of Plastics and Resins).
- Mäkelt*: Badanie i rozwój sztucznych tworzyw (Untersuchung und Entwicklung von Kunstharz) 1934.
- Meyer*: Związki wysokocząsteczkowe (Die Hochpolymeren Verbindungen) 1940.
- Mellville-Rideal*: Chemia polimerów wysokocząsteczkowych i chemia powierzchniowa (The Chemistry of High Polymers and Surface Chemistry).
- Modern Plastics Encyclopedia U.S.A. 1947* 3 tomy (Encyklopedia nowoczesnych mas plastycznych) Plastics Catalogue Corp. New York 1947.
- Morrell R. S.*: Żywice syntetyczne i pokrewne sztuczne tworzywa (Synthetic Resins and Allied Plastics) Oxford University Press.
- Molloy E.*: Brytyjski katalog plastyków (British Catalogue of Plastics) London 1947.
- Nauth*: Chemia i technologia sztucznych tworzyw (Chemistry and Technology of Plastics) New York 1947.
- Pabst, Vieweg*: Sztuczne tworzywa (Kunststoffe) 1943.
- Paul I., Schmith*: Sztuczne tworzywa dla produkcji (Plastics for Production).
- Plastes*: Sztuczne tworzywa w przemyśle (Plastics in Industry) London 1947.
- Powers P. O.*: Sztuczne żywice i gumy (Synthetic Resins and Rubber) New York 1948.
- Pauers P. O.*: Synteticzeskie smoły i kauczuki (Syntetyczne żywice i kauczuki) Moskwa Goschmizdat 1948.
- Pietrow, Rutowski i Łosiew*: Technologia syntetycznych żywicy i mas plastycznych (Technologie Synteticheskikh smol i plasticzeskich mas) Moskwa 1946.
- Richardson, Weston, Wilson*: Podstawowe wiadomości o sztucznych tworzywach (Fundamental of Plastics) New York 1946.
- Röhrs-Staudinger*: Postęp chemii, fizyki i techniki związków wysokocząsteczkowych (Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der Molekularen Stoffe) 1943.
- Sasso*: Zastosowanie przemysłowe sztucznych tworzyw (Matières plastiques Pour Usages Industriels) Paris 1947.
- Sasso*: Podręcznik mas plastycznych dla inżynierów (Plastics Handbook for Product Engineers) New York 1946.
- Sandy*: Formy i prasy do odlewania mas plastycznych (Moulds and Presses for Plastics Moulding) London 1947.
- S.B.A.C.*: Podręcznik dla biura kreśleń t. II. Masy plastyczne (Drawing Office Handbook tom II: Plastics).
- Simonds-Ellis*: Sztuczne tworzywa (Handbook of Plastics) 1943.
- Simond, Bigelow*: Nowe tworzywa sztuczne (The New Plastics) New York 1948.
- Smith P.*: Słownik sztucznych tworzyw (Dictionary of Plastics).
- Smith*: Tworzywa sztuczne w praktyce (Practical Plastics) 1947.
- Springer*: Sztuczne tworzywa, ich rozwój, normy i badanie (Kunststoffe ihre Entwicklung, Normung und Prüfung) 1941.
- S.P.I.*: Podręcznik wyd. przez S.P.I. (Handbook Society of Plastics Industry) New York 1947.

- Staudinger*: O chemii wysokocząsteczkowej (Über die makromolekulare Chemie) Schultz Freiburg 1939.
- Symposium on Plastics A.S.T.M. 1938*: Obrady w sprawie sztucznych tworzyw.
- Taylor*: O sztucznych tworzywach (Plastics Explained) London 1946.
- Wakemann*: Chemia handlowych sztucznych tworzyw (The Chemistry of Commercial Plastics) New York 1947.
- Windling-Hasche*: Sztuczne tworzywa, teoria i praktyka (Plastics, Theory and Practice) M. Graw-Hill B. C. New York 1947.
- Warturton, Brown D.*: Podręcznik inżynierii sztucznych tworzyw (Handbook of Engineering in Plastics) London, Newnes Ltd. 1946.
- Wilson*: Sztuczne tworzywa (Plastics) Mc Graw-Hill B. C.

Dział szczegółowy

- Bodenbender*: Szkła bezpieczne (Sicherheitsglass) 1933.
- Fischer E., Muller F. H.*: Styroflex i jego znaczenie dla budowy kabli. (Styroflex and its Importance in Cable Construction). Washington.
- N. I. Miedwiednik i P. B. Malian*: Wyroby ze szkła organicznego (Izdielia iz organičeskogo stekla) Moskwa 1948.
- Battrey*: Sztuczne tworzywa celulozowe. (Cellulose Plastics).
- Mines*: Przyczynek do technologii sztucznych tworzyw z pochodnych celulozy i produktów polimeryzacji. (Zur Technologie der Kunststoffe aus Zelluloseabkömmlingen und Polymerisationsprodukten).
- I. P. Michiejew*: Produkcja żywic fenolowo-aldehydowych (Proizvodstvo fenolo-aldehydnych smol). Moskwa 1947, Gizmiestprom.
- Nouvel*: Przemysł fenolu, aldehydów, żywic. (Die Industrie der Phenol, Aldehyd, Harze).
- Bonwitt*: Celuloid (Das Celluloid).
- A. K. Andrianow*: Związki organiczne krzemu (Kremnijorganičeskije polimiernyje soedinenija) Moskwa 1946.
- A. S. Guljajew*: Wyroby z żywic polichlorowinyłowych (Izdielia iz polichlorowinilowej smoły) Moskwa 1947, Gizmiestprom.
- Tylman S. D., Peyton L. A.*: Akrylowe i inne żywice syntetyczne stosowane w dentystyce (Acrylics and Other Synthetic Resins Used in Dentistry) Philadelphia 1948.

Spis czasopism

- „*Australian Plastics*“. Plastics Technological Centre, 171 Sussex Street Sidney.
- „*British Plastics*“. Iliffe & Sons LTD. Dorset House Stamford Street London S. E. 1.
- „*Canadian Plastics*“. 341 Church Street. Toronto 2. Ontario
- „*I. P. I. Transactions*“. Institute of Plastics Industries The Adelphi, Adam Street, Strand, London.
- „*Industrial Plastics*“. 2460 Fairmount Boulevard Cleveland 6, Ohio.
- „*Industries des Plastiques*“. Les Presses Documentaires Ch. postaux 1573 — 86. Paris Depot: 28 Rue Saint Dominique. Paris, 7e.
- „*Journal of Polymer Science*“. Interscience Publisher Inc. 215 4th Avenue, New York 3, N. Y.
- „*Kunststoffe*“. Dr. Erich Escales. 57 Biebricher Alle, Wiesbaden 16, Deutschland.
- „*Matières Plastiques*“. Depart. C. R. „Publicente“, 153 Chaussée de Bruxelles. Bruxelles, Belgium.
- „*Modern Plastics*“, Modern Plastics Incorporation“. 122 42nd Street New York. N. Y. Girallation Dept.: 32 Broadway New York 4. N. Y.
- „*Pacific Plastics*“. Miller Freeman Publications Inc. Los Angeles California U.S.A.
- „*Plastics*“. Temple Press, Bowling Green Lane, London E. C. 1.
- „*Plastics*“. Ziff Davis Publishing Co., 185 N Wabash Avenue Chicago 1 Illinois.
- „*Plastics & Resins*“. General Business Publications, 299 Addison Avenue, New York 17. N. Y.
- „*Plastics Trends*“. The Research Division, Plastics I. T. Institute, 1220 Chanin Building, New York 17. N. Y. City.
- „*Plastics World*“. Cleworth Publishing Co. Inc. 551 Fifth Avenue, New York 17, N. Y.
- „*Resins, Rubber & Plastics Abstracts*“. Interscience Publications Co, New York, U.S.A. English Agents: Iliffe & Sons Ltd., Dorset House, Stamford Street, London, S. E. 1.
- „*Wysokomolekularne cojedinenija*“. Goschimizdat. Leningrad.

M.J.

Skróty do literatury chemicznej

Podaje się: litery imienia i pełne nazwisko autora, skrócony tytuł czasopisma, numer serii, tom, początkową stronę pracy, w nawiasie rok.

- Am. J. Sci. — American Journal of Science.
- Ann. — Annalen der Chemie, Justus Liebig's.
- Ann. Chim. — Annales de Chimie.
- Ann. Chim. phys. — Annales de chimie et de physique.
- Ber. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
- Ber. physik. Ges. — Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft (obecnie Zeitschrift für Physik).
- Brit. Assoc. Advancement Sci. Rep. — British Association for the Advancement of Science Reports.
- Bull. IAsadczci. russie. — Bulletin de l'academie des sciences de russie.
- Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie. — Bulletin international de l'academie des sciences de Cracovie.
- Bull. soc. chim. — Bulletin de la société chimique de France.
- Bull. soc. chim. ind. — Bulletin de la société de chim. industrielle.
- Can. Chem. Met. — Canadian Chemistry and Metalurgy.
- Chem. Age (London) — The Chemical Age (London).
- Chem. Age, N. Y. — Chemical Age (New York).
- Chem. App. — Chemische Apparatur.
- Chem. Eng. — The Chemical Engineering, połączony od 1920 r. z Chemical Age N. Y.

Chem. Ind. — Chemische Industrie, od 1921 r. połączony z Zeitschrift für angewandte Chemie.
 Chemist-Analyst. — The Chemist-Analyst.
 Chem. Met. Eng. — Chemical and Metallurgical Engineering New York.
 Chem. News. — The Chemical News and Journal of Physical Science.
 Chem. Polski. — Chemik polski.
 Chem. Techn. Zt. — Chemiker — und Techniker Zeitung. Allgemeinsterr.
 Chem. Trad. J. — Chemical Trade Journal and Chemical Engineer.
 Chem. Zentr. — Chemisches Zentrablatt.
 Chem. Ztg. — Chemiker Zeitung.
 Chimie et Industrie. — Chimie et Industrie.
 Engineer. — The Engineer.
 Farben Ztg. — Farben-Zeitung.
 Fortschritt Chem. — Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie.
 Gazz. chim. ital. — Gazeta chimica italiana.
 Gummi. Ztg. — Gummi Zeitung.
 Helvetica Chim. Acta. — Helvetica Chimica Acta.
 India Rubber J. — India Rubber Journal.
 India Rubber World. — India Rubber World New York.

Industrie Chimique. — L'industrie Chimique. Paryż.
 J. Am. Chem. Soc. — Journal of the American Chemical Society. Washington.
 J. Chem. Soc. — Journal of the Chemical Society. London.
 J. Chim. phys. — Journal de chimie physique. Genewa.
 J. Ind. Eng. Chem. — Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
 J. Phys. Chem. — Journal of Physical Chemistry. Ithaca.
 J. prakt. Chem. — Journal für praktische Chemie.
 J. Soc. Chem. Ind. — Journal of the Society of Chemical Industries. Londyn.
 Physik. Ber. — Physikalische Berichte.
 Phys. Rev. — The Physical Review. Lancaster.
 Proc. Phys. Soc. London. — Proceedings of the Physical Society of London.
 Rev. chim. ind. — La revue de chimie industrielle.
 Roczniki Chem. — Roczniki Chemii.
 Science. — Science. Stany Zjednoczone.
 Z. anal. chem. — Zeitschrift für analytische Chemie.
 Z. anorg. allgem. — Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
 Przegl. techn. — Przegląd techniczny. Warszawa.
 Przemysł chem. — Przemysł chemiczny.
 Roczniki Chem. — Roczniki Chemii.

STATYSTYKA

Przemysł chemiczny w listopadzie 1948 r.

Globalna wartość wyrobów przemysłowych w listopadzie r. 1948 wyniosła 98,2 milj. zł. (wg. cen podstawowych), przekraczając wartość produkcji październikowej o 3,7% i osiągając w ten sposób najwyższy poziom z punktu widzenia wartości ogólnej. Plan Przemysłu Chemicznego został wykonany w 124%.

Na szczególne podkreślenie zasługują rekordowe cyfry wartości produkcji, osiągnięte w miesiącu sprawozdawczym przez przemysły: Nawozów Sztucznych — 28,5 milj. zł., Koksowniczy — 15,3 milj. zł., Materiałów Wybuchowych górniczych — 6,9 milj. zł. (wartości przedwojennej).

Osiągnięcia te uzyskano w wyniku szeroko stosowanego współzawodnictwa pracy, wzmożonego specjalnie w ciągu miesiąca sprawozdawczego, ze względu na przyjęte przez załogi poszczególnych fabryk zobowiązania w związku z mającym się odbyć Kongresem Zjednoczeniowym Partii Robotniczych.

W wyniku tych zobowiązań również plan ilościowy produkcji niemal wszystkich ważniejszych artykułów został b. poważnie przekroczony: nadwyżki wahają się od 9 do 37%.

Szczególniej wysokie nadwyżki wykazuje produkcja azotniaku (35,7%), produktów smołowych (25,8%), barwników (27,8%), tlenu (36,9%), ultramaryny (20%).

Podkreślić należy olbrzymi wzrost produkcji superfosfatu, który w listopadzie osiągnął rekordową cyfrę 34.689 ton, co w porównaniu z miesiącem poprzednim (23.012 ton) daje 50,7% wzrostu. Wynik ten zawdzięcza się w pierwszym rzędzie wzmożonej produkcji kwasu siarkowego; produkcja tego ważnego artykułu już od paru miesięcy wykazuje stały wzrost, zaś w listopadzie przekroczyła cyfry planowane o 6,6% dając jednocześnie w stosunku do miesięcy poprzednich wzrost o 7,4%.

Na specjalną uwagę zasługuje wzrost o 50% produkcji ultramaryny, której plan został przekroczony o 20%.

Również produkcja koksu osiągnęła w mies. sprawozdawczym imponującą cyfrę 50.885 ton, wykazując wzrost w stosunku do października o 18,5% oraz dając nadwyżkę 11,5% w stosunku do liczby planowanej.

Jedynie tylko w dziale sodowym nie udało się osiągnąć cyfr planowanych, a to na skutek opóźnienia w instalacji nowych urządzeń, przewidzianych w planie inwestycyjnym i niedostarczonych w terminie z winy dostawców zagranicznych oraz na skutek kilkakrotnych przerw w dostawie energii elektrycznej.

Drugim artykułem wykazującym niedociągnięcie w stosunku do planu jest kwas solny, które-

go produkcja uległa zahamowaniu z powodu przewidzianego w planie inwestycyjnym kapitalnego remontu pieca i kondensacji w Wytw. Przetw. Chem. Katowice — Ligota.

Poniżej podajemy współczynniki wykonania planu ważniejszych artykułów wzgl. ich grup (ilościowo) oraz współczynniki wykonania planu przez poszczególne Zjednoczenia według wartości ogólnej produkcji w cenach podstawowych. Te ostatnie należy traktować, jako liczby szacunkowe, a nie ostateczne.

Wykonanie planu wartości produkcji Przem. Chemicznego

Z j e d n o c z e n i a	% wykonania planu
1. Przemysłu Nieorganicznego	113,7
2. " Nawozów Sztucznych	121,3
3. " Koksowniczego	123,8
4. " Materiałów Wybuchowych	136,6
5. " Gazów Technicznych	147,0
6. " Organicznego	127,3
7. " Farmaceutycznego	115,5
8. " Gumowego	125,6
9. " Tłuszczowego	122,9
10. " Farb i Lakierów	118,1
11. Pe-Ka-Chem.	143,0
Ogółem C.Z.P.Chem.	124,3

A r t y k u ł y	% wykonania planu
1. Soda surowa	82,5
2. Karbid ogółem	123,4
3. Kwas siarkowy	106,6
4. Kwas solny	92,0
5. Superfosfat	109,4
6. Azotniak	135,7
7. Scielrzak	112,4
8. Tlen	136,9
9. Koks	111,5
10. Produkty benzolowe	114,3
11. Produkty smołowe	125,8
12. Barwniki	127,8
13. Mydło do prania	103,9
14. Proszek do prania	127,1
15. Farby olejne	119,7
16. Biel cynkowa	106,9
17. Ultramaryna	120,0
18. Dętki wszelkie	113,9
19. Opony wszelkie	114,5

ERRATA

Nr 11 listopad 1948 r.

str. 572 I szpalta, wiersz 5 od góry winno być:
„24 września 1876 r. we wsi Mircze, ziemi Lubelskiej”

Prenumerata roczna 2000.— zł., $\frac{1}{2}$ roczna 1000.

Cena numeru 300.— zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,
Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz,

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr 1-4680. Redaktor Inż. F. Wajngol

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40.000 zł., $\frac{1}{2}$ strony 25.000 zł., $\frac{1}{4}$ strony 15.000 zł.

Nr 985. Spółdz. Wydawn. „WIEDZA” Druk. Nr 8, W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B-71526

Przy bólach
 miejscowych, nerwowych, żo-
 łądka, podbrzusza, mięśni
 oraz przy naciągnięciach,
 nadwężeniach, sztywno-
 ści stawów, reumatyzmie
 należy nałożyć na miejsce bolące
Kapsiplast
 dziurkowany plaster kauczukowy

Ovovitina

 odżywka dla dzieci
 i dorosłych specja-
 lnie w okresie rekon-
 walescencji

Calcisal wzmacnia
 układ kostny
 dzieciom
 dostarcza nowych sił
 dorosłym

PHOSPHIT
 skuteczny środek przy
 wszelkiego rodzaju osłabie-
 niach fizycznych i umysłowych

PRODUKCJA PAŃSTWOWA

Rozprowadza

CENTRALA HANDLOWA FARMACEUTYCZNO - SANITARNA

„CENTROSAN”

== Do nabycia w Aptekach i Drogeriach ==

CENTRALA HANDLOWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

w Warszawie, ul. Foksal 18, telefon 8-94-60

skrót telegraficzny: „CHEMIA“

CENTRALA HANDLOWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO DOSTARCZA INSTYTUCJOM PAŃSTWOWYM I SAMORZĄDOWYM P.C.H., SPÓŁDZIELNIOM, POWSZECHNYM DOMOM TOWAROWYM, RZEMIOSŁU I KUPCOM DETALISTOM WSZELKIE WYROBY PAŃSTWOWEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO ZA POŚREDNICTWEM NASTĘPUJĄCYCH WŁASNYCH PLACÓWEK:

ODDZIAŁY C.H.P.CH.

1. Białystok, ul. Warszawska 45a, tel. 5-19, „CHEMIA“
2. Bydgoszcz, ul. Mazowiecka 31/33, telefon 10-87, „CHEMIA“
3. Częstochowa, Al. Wolności 8, tel. 20-75, „CHEMOPRODUKT“
4. Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Matejki 4, tel. 413-06, „CENTROCHEM“
5. Katowice, ul. Warszawska 3, telefon 319-11, „CONCORDIA“
6. Kraków, ul. Basztowa 6, telefon 573-31, „CHEMIA“
7. Lublin, ul. Buczka 4, telef. 22-47, „CHEMIA“
8. Łódź, ul. Żwirki 11/13, tel. 143/32, „CHEMOHURT“
9. Poznań, ul. Mickiewicza 28, tel. 18-66, „CHEMOHURT“
10. Radom, ul. Żeromskiego 51, tel. 16-24, „CHEMIA“
11. Szczecin, ul. Ks. Jaromira 12, telefon 27-61, „CENTROCHEM“
12. Warszawa, ul. Foksal 18, telef. 8-94-60, „CHEMHURT“
13. Wrocław, ul. Komandorska 18, tel. 27-21, „CHEMIA“

PODODDZIAŁY C.H.P.CH.

1. Biała Podlaska, ul. Gen. Świerczewskiego 17, tel. 77 „CHEMIA“
2. Bielsko, ul. Jagiellońska 1, tel. 30-38, „CONCORDIA“
3. Ciechanów, ul. Sienkiewicza 69, tel. 516.
4. Elbląg, ul. Grunwaldzka 31, tel. 294
5. Gdynia, ul. Kościuszki 18, tel. 27-47
6. Grudziądz, Rynek Główny 1, tel. 755 „CHEMIA“
7. Inowrocław, ul. Solankowa 9, tel. 19-03, „INOCHEMIA“
8. Jelenia Góra, Plac Bieruta 5, tel. 22-55, „CHEMIA“
9. Kielce, Pl. Partyzantów 17, tel. 17-79, „CHEMIA“
10. Kutno, ul. Narutowicza 1, tel. 55
11. Kalisz, ul. Podwale 8, tel. 12-49, „CHEMOHURT“
12. Kościerzyna, ul. Na Rowie 1, tel. 65, „KOCHEM“
13. Nowy Sącz, Rynek 19, tel. 252
14. Olsztyn, ul. Orkańa róg Roosevelta, tel. 27-34, „CHEMHURT“
15. Opole, ul. Reymonta 16, tel. 819, „SILCHEM“
16. Ostrołwa Świętokrzyski, ul. 3-go Maja 61, tel. 240, „CHEMIA“
17. Piotrków Trybunalski, Plac Niepodległości 2, tel. 15-44
18. Płock, ul. Bielska 19, tel. 11-17
19. Rzeszów, ul. Lwowska 13-15, „CHEMIA“
20. Słupsk, ul. Kopernika 4/5, tel. 33-46, „CENTROCHEM“
21. Szczecinek, ul. Stalina 21, tel. 458, „CENTROCHEM“
22. Tczew, Plac Wolności 7, tel. 12-01, „PODCHEM“
23. Tomaszów Mazowiecki, ul. Św. Antoniego 24, tel. 59
24. Toruń, Rynek Nowomiejski 4, tel. 348, „TORCHEMIA“
25. Wałbrzych, Al. Niepodległości 183, tel. 193, „CHEMIA“
26. Wejcherowo, ul. Kościuszki 1
27. Włocławek, ul. Żabia 4, tel. 16-06, „CHEMHURT“
28. Zamość, ul. Bazylińska 2, tel. 75, „CHEMIA“
29. Zielona Góra, ul. Daszyńskiego 18, tel. 737.