

TADEUSZ URBĄŃSKI

Politechnika Warszawska
Przewodniczący Sekcji Chemii i Technologii Chemicznej I KNP.

Metody fizyko-chemiczne w technologii chemicznej

Ostatnie dziesięciolecie zaznaczyło się olbrzymim rozwojem technologii chemicznej, niekiedy nawet zmianami rewolucyjnymi. Powstały w tym okresie nowe metody: bądź czysto chemiczne, oparte na wynalezieniu nowych reakcji chemicznych, bądź też fizyko-chemiczne. W tych ostatnich zastosowano w skali przemysłowej to, co było dotychczas domeną wyłącznie laboratoriów, a więc metody, które dotychczas nie wychodziły poza — że tak się wyrażę — mikroskalę. Również teoretyczne rozważania, obliczenia, oparte na chemii fizycznej niejednokrotnie umożliwiły realizowanie produkcji nowego artykułu o pożądanych nowych własnościach, bądź też umożliwiły znalezienie nowych dróg prowadzenia reakcji, dających znany produkt, ale w sposób czy wydajniejszy, a więc ekonomiczniejszy, tańszy, czy też w sposób gwarantujący większą czystość produktu, albo w sposób zgoła nowy. Oczywiście klasycznym przykładem takiego podejścia jest synteza amoniaku Habera, o której nie będę mówił, bo jest to już rzecz w obecnej chwili elementarna. Jak zwykle w takich przypadkach, całość tych zagadnień pobudza do wciąż nowych poszukiwań i w konsekwencji do nowych zdobyczy. Najpierw fizyko-chemik opracowuje nowe metody fizyko-chemiczne zrealizowania znanej reakcji chemicznej, następnie możemy sobie wyobrazić, że chemik—nieorganik czy organik — wiedząc o nowej metodzie fizycznej czy fizyko-chemicznej opracowuje taką reakcję chemiczną, w której można zastosować tę właśnie nową metodę. W dalszym ciągu fizyko-chemik, mając znów do czynienia z tą nową reakcją może dojść do jakiejś nowej metody fizyko-chemicznej. Otrzymujemy tu niejako „twórczą reakcję łańcuchową“, w której praca fizyko-chemika z jednej strony a praca chemika nieorganika czy organika z drugiej — tworzą ogniwa łańcucha. Dlatego też współczesny technolog nie może już ograniczyć się do wąskiej dziedziny, w której pracuje. Musi umieć korzystać ze zdobyczy fizyko-chemii, względnie musi postawić wobec fizyko-chemika zagadnienie tak, aby z pomocą fizyko-chemika móc nowe zagadnienie rozwiązać. Oczywiście, w dziedzinie aparatury zagadnienia chemii fizycznej wiążą się ściśle z zagadnieniami inżynierii chemicznej, którą można do pewnego stopnia nazwać gałęzią chemii fizycznej stosowanej.

W przeglądzie metod fizyko-chemicznych, stosowanych w technologii chemicznej, ograniczę się do przykładów głównie z technologii organicznej, po pierwsze ze względu na swoją specjalność, a po drugie dlatego, że właśnie stosowanie chemii fizycznej w tej dziedzinie technologii jest mniej znane i jest rzeczą nowszą.

Weźmy na przykład regułę faz. Oczywiście, należy już do rzeczy bardzo znanych stosowanie metod związanych z regułą faz w metalografii i ceramice. Wiemy, że w tych dwóch dziedzinach technologii reguła faz stanowi jedną z podstaw naukowych. Natomiast mniej są znane zastosowania reguły faz w technologii organicznej. Wydaje mi się, że Kongres Nauki Polskiej jest odpowiednim momentem do tego, żeby uwypuklić tutaj kilka nazwisk polskich z tym związanych. Wspomnę więc przede wszystkim o niedocenianych pracach Konstantego Hrynakowskiego, profesora Uniwersytetu Poznańskiego, z wykształcenia krystalografa, który zajmując się środkami leczniczymi wysunął hipotezę, że mieszanina środków leczniczych będzie działała skuteczniej aniżeli poszczególne środki oddzielnie dlatego, że przez mieszanie można osiągnąć temperaturę topnienia eutektyku dostatecznie niską, aby ta mieszanina stopiła się w temperaturze organizmu ludzkiego i w ten sposób nastąpiło szybsze i pełniejsze wchłonięcie tego środka leczniczego przez organizm.

W chwili obecnej, w kilkanaście lat po pracach Hrynakowskiego, przemysł środków leczniczych stosuje tego rodzaju zasady. Wiadome jest na przykład, że mieszanina trzech sulfamidów jest skuteczniejsza aniżeli każdy z tych sulfamidów oddzielnie. Niewątpliwie, zjawisko jest znacznie bardziej skomplikowane niż to założył prof. Hrynakowski, nie mniej jednak należy podkreślić pionierskie jego wysiłki. Inną dziedziną, w której mamy znowu do zanotowania w związku z regułą faz nazwisko polskie, jest dziedzina technologii materiałów wybuchowych. Ślązak Antoni Mikołajczak, kierownik fabryki dynamitu na Śląsku w 1903 roku opracował metodę otrzymywania dynamitu niemarznącego. Przez dodanie do nitrogliceryny dwuazotanu gliceryny, którego metodę otrzymywania opracował, obniżył temperaturę topnienia nitrogliceryny, której temperatura krzepnięcia wynosi 13° i w ten sposób osiągnął wielki sukces stworzenia pierwszego dynamitu niemarznącego. Podkreślę przy sposobności, że Mikołajczak był wielkim patriotą, działaczem na gruncie Śląska i za swoją działalność został przesiedlony przez władze pruskie do Nadrenii, skąd już na Śląsk nie wrócił. Rozwiązanie Mikołajczaka oczywiście należy już teraz do historii, od tego czasu dużo się zmieniło. Obniżenie temperatury krzepnięcia nitrogliceryny stosowane jest innymi sposobami, środkami tańszymi, dostępniejszymi i lepszymi niż dwuazotan gliceryny, jednakże zasadę stworzył właśnie Mikołajczak. Wspomnę jeszcze o jednej dziedzinie, w której zasa-

da podobna obniżenia temperatury krzepnięcia przez dodanie innej substancji tworzącej nisko-krzepnący eutektyk jest również stosowana. Jest to metoda uszlachetnienia smarów przez dodanie alkilowanych pochodnych naftalenu pod warunkiem, że rodnik alkilowy jest rodnikiem długolańcuchowym, zawierającym około pięćdziesięciu atomów węgla.

Dziesięć lat temu technologia chemiczna zetknęła się z nowym zagadnieniem, zagadnieniem wydobywania substancji niezwykle cennej z roztworów bardzo rozcieńczonych. Oczywiście, zagadnienie w zasadzie jest **jednym z podstawowych zagadnień technologii chemicznej**: wydobywanie substancji ze stanu dużego rozcieńczenia i przejście w stan dużego stężenia. Ale tutaj zagadnienie było zupełnie niezwykle dlatego, że stężenie roztworu było bardzo małe, a substancja nie znosiła zbyt drastycznych zmian temperatury czy środowiska kwaśnego lub alkalicznego. Mówię o penicylinie. Okazało się, że wszelkie metody drastyczne, metody starej technologii chemicznej, jak odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, stosowane do wyodrębnienia dajmy na to cukru z soku rzadkiego nie mogą być tutaj stosowane. Nie mogą być stosowane dlatego, że penicylina w warunkach temperatury pokojowej albo nieco wyższej niż pokojowa ulega w czasie tego odparowywania izomeryzacji na kwas penilowy, biologicznie zupełnie nieczynny. Wobec tego trzeba było znaleźć inne sposoby. Zwrócono się oczywiście do sposobów, z którymi dotychczas mieli do czynienia tylko chemicy w laboratoriach. Spróbowano przede wszystkim wyodrębnienia penicyliny przez adsorpcję. Z wodnego roztworu, rzeczywiście adsorbowano ją węglem, a następnie wymywano uwodnionym acetonem. Ten sposób wyodrębnienia penicyliny z roztworu pofermentacyjnego był przez pewien czas stosowany w produkcji. Jednakże okazało się, że skuteczniejsza metoda polega na ekstrakcji penicyliny rozpuszczalnikami organicznymi. Ekstrakcja substancji rozpuszczonej w wodzie rozpuszczalnikami organicznymi, odpowiednio dobranymi, nie mieszającymi się z wodą, przy ściśle określonym pH stała się jedną z nowości technologii chemicznej doby ostatniej. Ekstrakcję roztworu po fermentacji penicyliny prowadzi się octanem amylu i następnie z octanu amylu wyciąga się penicylinę znów wodą, dzięki ściśle określonej ale już innemu pH.

W ten sposób od razu, z kilku tysięcy litrów możemy szybko przejść do rozcieńczenia odpowiadającego kilku litrom.

Oczywiście, badanie współczynnika podziału substancji między dwiema fazami ciekłymi stało się podstawą do opracowania coraz to nowych metod ekstrakcyjnych, stosowanych w przemyśle. Wspomnę tutaj również o pionierskiej pracy Stanisława Pilata, który w okresie od 1934 r. aż do wybuchu wojny opracował szereg metod rafinowania różnych frakcji naftowych. Jedną z me-

to, najważniejszą, stosowaną przez Pilata, było użycie skroplonego propanu jako substancji ekstrahującej. Stosując ciekły propan Pilat rafinował oleje smarowe, ekstrahując z nich woski, substancje krystalizujące się w niskiej temperaturze i w ten sposób osiągał wysoki stopień uszlachetnienia oleju smarowego. Obecnie ciekły propan jest jedynym z powszechnie stosowanych rozpuszczalników w technologii organicznej w tzw. procesie „Selexol”. Służy on na przykład do ekstrakcji i rafinowania olejów jadalnych z nasion oleistych. Ma tę zaletę, że nie daje żadnej pozostałości i że jako rozpuszczalnik niepolarny nie łączy się przeważnie z żadną substancją ekstrahowaną.

Stosowanie rozpuszczalników selektywnych poza propanem ciekłym jest też szeroko stosowane. Np. w przemyśle naftowym stosuje się ekstrahowanie furfurem, eterem dwuchloroetylowym, olejami fenolowymi albo metodą rumuńskiego chemika Edeleanu — ciekłym dwutlenkiem siarki. Tutaj stosowanie nowych procesów może doprowadzić do dość nieoczekiwanych, a niezwykle cennych osiągnięć. Okazuje się na przykład, że ekstrakcja oleju sojowego furfurem daje dwie frakcje w równych ilościach. Jedną frakcją jest olej jadalny o niskiej liczbie jodowej, około 115, a druga frakcja jest to olej schnący, podobny do oleju lnianego, o liczbie jodowej 155.

Nad metodami ekstrakcyjnymi pracuje się bardzo dużo. Pracuje się metodami fizyko-chemicznymi przez określenie współczynnika rozdziału. Metody te prowadzą do takich na przykład osiągnięć, jak ekonomiczne zużytkowanie pewnych odpadków. Jedna z fabryk farmaceutycznych miała bardzo dużo rozcieńczonego alkoholu (ścieki alkoholowe), zawierające zaledwie kilka procent alkoholu, których się nie opłacało regenerować zwykłą metodą destylacji. Zastosowano mieszaninę wysokowrzącego ketonu, na przykład metylo-amyloketonu z glikolem, albo węglowodoru aromatycznego — ksylenu, też z glikolem. W ten sposób ekstrahowano prawie wszystkie alkohol, który oczywiście łatwo było odpędzić później z roztworu w tak wysoko-wrzącym rozpuszczalniku. Albo zagadnienie wydobywania kwasu mlekowego z zacieru po fermentacji mlekowej ługów posulfityowych. Systematyczne badania współczynnika rozdziału kwasu mlekowego i octowego, który się przy tym również tworzy, doprowadziły do wniosku, że można doskonale ekstrahować kwas mlekowy alkoholem amylovym.

Wspomniałem, że jedna z pierwszych metod wyodrębnienia penicyliny była metodą polegającą na adsorpcji węglem aktywowanym. Stosowanie węgla aktywnego do dzisiejszego dnia jest praktykowane, kiedy chodzi o wyodrębnienie z cieczy fermentacyjnej innego, niezwykle ważnego antybiotyku, a mianowicie streptomycyny. Wyciąga się streptomycynę węglem a później wymywa odpowiednim rozpuszczalnikiem z tego węgla. Adsorpcje ciałami stałymi

mi stosuje się niezwykle szeroko tam, gdzie trzeba oczyszczać, suszyć gazy, gdzie trzeba odzyskiwać, regenerować rozpuszczalnik lotny, bardzo cenny, nie raz z powietrza. A więc stosuje się: adsorpcję węglem aktywowanym tam, gdzie trzeba wykorzystać w racjonalny sposób gaz ziemny, usuwając i odzyskując następnie frakcje wyżej wrzące; w fabrykach prochu bezdymnego, gdzie trzeba zregenerować alkohol i eter, i w takich fabrykach chemicznych, jakimi są pralnie chemiczne, gdzie trzeba też regenerować rozpuszczalnik służący do prania tkanin i ubrań. Z zagadnieniem adsorpcji wiąże się ściśle zagadnienie katalizy. Jest to oczywiście zagadnienie olbrzymie, dlatego też nie będę o nim więcej mówił, wspomnę tylko, że wszakże jedną z zasad kardynalnych jest, iż dodanie adsorbentów do katalizatora wielokrotnie wzmacnia czynność katalizatora. W dziedzinie adsorpcji i katalizy szczególnie wielki wkład zrobili ostatnio chemicy radzieccy. Na ich czele — Dubinin i Bałandin. Z metodami adsorpcji i absorpcji wiążą się metody stosowania wymienników jonowych — substancji wiążących bądź kationy bądź aniony. Metody stosowania wymienników jonowych mają zastosowanie do zmiękczenia i oczyszczania wód, czy to wód zasilających kotły czy też wód ściekowych, czy też wód stosowanych do celów przemysłowych. Z nowości w tej dziedzinie należy na przykład odmineralizowanie soków roślinnych, np. soku buraczanego, przez usuwanie kationów i anionów. Jest to jednak połączone z pewną komplikacją. Jeżeli zastosujemy warstwę tak zwanego kationitu, wówczas potas wymienia się na jony wodorowe, następuje raptowny spadek pH i zachodzi inwersja cukru, prawie natychmiastowa. Zagadnienie rozwiązywane jest w ten sposób, że stosuje się mieszaninę kationitu i anionitu razem. Odmineralizowanie całego szeregu innych roztworów może być i jest dokonywane tą samą metodą, wyciąganie cennych metali, dajmy na to metali radioczynnych, dokonywane jest właśnie za pomocą kationitu. Tak samo jak rozdzielanie metali, więc oddzielanie baru od radu, oparte na rozmaitym stopniu pochłaniania tych kationów przez dany wymiennik.

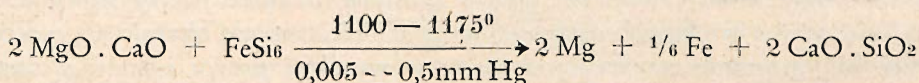
Mówiliśmy dotychczas o czynnościach zmierzających do wyodrębnienia pewnych substancji wartościowych do tego, co stanowi jedną z najistotniejszych części procesu technologicznego, którym kończymy właściwy proces chemiczny. Dalszym procesem do wykończenia produktu jest jeszcze nadanie mu postaci handlowej. Do takich procesów należy między innymi suszenie substancji. W dziedzinie suszenia obserwujemy tak samo duży postęp. Coraz częściej spotykamy metody suszenia polegające na zastosowaniu promieni podczerwonych. Promienie podczerwone przenikają w substancję głęboko, głębiej niż inne promienie świetlne. Dzięki temu można suszyć substancje skuteczniej, w niższej temperaturze, przez czas krótszy. Dotychczas suszenie promieniami podczer-

wonymi miało zastosowanie w dziedzinie farb i lakierów, kiedy chodziło o tak zwane piecowanie farb i lakierów. Obecnie metoda ta rozszerza się, stosuje się na przykład do suszenia wyrobów tekstylnych, przy czym okazuje się, że obecność barwników na włóknie bardzo często przyspiesza proces suszenia dlatego, że barwniki sprzyjają pochłanianiu części podczerwonej widma. Coraz częściej mówi się o stosowaniu promieni podczerwonych do suszenia środków spożywczych, środków leczniczych, skór, wyrobów ceramicznych. Inną metodą, w której mamy do czynienia z zastosowaniem chemii fizycznej, jest suszenie prądami wysokiej częstotliwości. Metoda dość niezwykła z tego względu, że wytwarza się ciepło wewnątrz substancji bez ogrzewania drogą przewodnictwa. Metoda ta zresztą ma zastosowanie również tam, gdzie chodzi o ogrzewanie reaktorów, pieców i innych urządzeń przemysłowych.

Jednym z większych osiągnięć w dziedzinie suszenia okazało się suszenie przez sublimowanie zamrożonej wody w wysokiej próżni i znów z okazji produkowania penicyliny. Chodziło o to, żeby ostateczny roztwór oczyszczonego preparatu wysuszyć w warunkach takich, w których izomeryzacja penicyliny nie nastąpi, a więc w możliwie niskiej temperaturze. Zrealizowano temperaturę -30° i próżnię rzędu tysięcznej milimetra rtęci. A więc próżnię, którą dotychczas stosowano wyłącznie w skali laboratoryjnej. Ostatnio wiemy, że istnieją metody sublimowania lodu w wysokiej próżni, w temperaturach nawet niższych, bo sięgających nawet -70° . Penicylina, streptomycyna, plazma krwi, jako sucha namiastka do transfuzji, to są produkty, do których w pierwszym rzędzie zastosowano te metody. Tak samo w środkach spożywczych sok cytrynowy, pomarańczowy osusza się w niskiej temperaturze, w wysokiej próżni, dzięki czemu kwas askorbinowy zawarty w tych sokach nie ulega rozkładowi i taki produkt ma pełną wartość odżywczą czy też witaminową. Ekstrakt kawowy tak samo, w tych warunkach, zachowuje aromat naturalnej kawy. Wysoka próżnia nie ogranicza się jednak do tego tylko działu. Ponieważ zastosowanie wysokiej próżni obejmuje znacznie szersze zakresy, dlatego też trochę dłużej się nad tym zatrzymam. Przypomnę, że od strony teoretycznej wysoką próżnię z punktu widzenia kinetycznej teorii gazów zajmował się Smoluchowski; że technika wysokiej próżni właściwie wyrosła na potrzebach elektrotechniki, która produkuje lampy żarowe, katodowe i inne, jako artykuły podstawowe w niektórych swoich działach. Chemia natomiast korzystała z wysokiej próżni prawie wyłącznie w laboratorium, albo względnie niedużej skali w fabrykach. W fabryce stosowano raczej próżnię średniego rzędu, około 10—20 milimetrów Hg. Próżnia rzędu tysięcznej milimetra została zrealizowana w skali przemysłowej dopiero kilka lat temu, dzięki zastosowaniu dmuchaw parowych wielostopniowych i ewentualnie jeszcze dzięki wielkim pompom

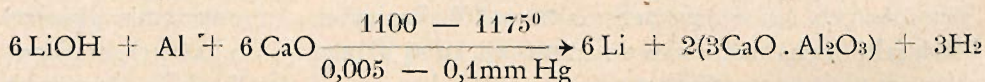
dyfuzyjnym. I jak się okazało — od penicyliny, wysoka próżnia zdobyła sobie zupełnie inną dziedzinę, mianowicie powstała nowa gałąź metalurgii, metalurgia próżniowa. Rafinowanie metali przez destylację w próżni, metali takich jak magnez, lit i wapń, albo oddzielenie drogą destylacji cynku od ołowiu, topienie i odlewanie w próżni metali łatwo utleniających się — stało się też metodą szeroko stosowaną. Dzięki próżni unika się utleniania metali, dzięki próżni też usuwa się z odlewu gazy, które normalnie w dużej ilości w odlewie pozostają. W czasie ostatniej wojny światowej było wielkie zapotrzebowanie na magnez. Opracowano metodę polegającą na prażeniu dolomitu z żelazo-krzemem, w temperaturze 1100° i w wysokiej próżni.

Zachodzi reakcja:



Wydzielający się magnez oddestylowuje się. Zarazem dzięki temu reakcja dobiega do końca.

Ostatnio produkuje się również lit w sposób następujący: wodorotlenek litu praży się z glinem i tlenkiem wapnia w tej samej temperaturze w próżni. Zachodzi reakcja:



Jak widzimy, wydziela się tu obok litu również wodór. Lit oddestylowuje się w atmosferze wodoru, którego obecność zapobiega procesom utlenienia. Usuwanie litu i wodoru z produktów reakcji oczywiście tak samo sprzyja przebiegowi reakcji z lewej strony w prawo.

Prawie wszystkie metale można odparować pod wysoką próżnią. Może szybkość odparowania być nie duża, może być większa, zależy wszystko oczywiście od prężności pary w tej temperaturze. Stosując ciśnienie 10^{-4} mm Hg zastosowano odparowanie metali takich, jak glin, srebro, chrom, do powlekania całego szeregu substancji, a więc szkła, innych metali, tkanin, papieru, mas plastycznych. Cząsteczki odparowywane w tych warunkach mają olbrzymią szybkość. Dzięki temu, trafiając na stałą powierzchnię bardzo mocno przylegają do niej. Tworzy się bardzo trwała powłoka, niezwykle cienka, grubości rzędu 1/1000 milimetra, oczywiście kilkakrotnie cieńsza od powłoki otrzymywanej drogą elektrolizy. Tą drogą otrzymano np. szkło powlekane glinem albo srebrem lub chromem, mające zastosowanie jako zwierciadło. Powlekanie szkła warstwą chlorku magnezu nadało znów szkłu nowe cechy — bezodblą-

skowości. Gdy chodziło o przyrządzenie szkła przewodzącego prąd elektryczny, to również zastosowano podobną metodę metalizowania.

Obecnie stosuje się te metody również do osiągnięcia nowych, często niezwykle efektów dekoracyjnych, a więc do powlekania np. tkanin jako uzupełnienie pracy kolorysty; do powlekania papieru warstwą cynku — taki papier służy do wyrobu kodensatorów; do powlekania celofanu albo innych mas plastycznych, takich jak: polietylen, polimetakrylan metylu, warstwą glinu. W szczególności z celofanu i glinu otrzymuje się arkusze elastyczne zastępującą cynfolię.

Wysoką próżnię można też stosować oczywiście do zwykłych prac takich, z jakimi ma do czynienia organika, to znaczy do rozdestylowywania, wyodrębniania pewnych substancji. Jest produkt, który wyodrębnia się właśnie tą drogą: jest to witamina A. Witamina, która dotychczas w czystym preparacie była niedostępna albo dostępna w minimalnym miligramowych ilościach. Obecnie witaminę „A” wyodrębnia się przez destylację pod wysoką próżnią, destylację tzw. molekularną, której zasadą jest „krótkodrożność”. Destylacja „krótkodrożna”, to znaczy destylacja z bardzo krótką drogą między powierzchnią odparowywanej cieczy a powierzchnią chłodzącą, na której skrapla się produkt destylowany. I w tej chwili witamina „A” jest preparatem, który tą drogą wydobywa się z olejów pochodzenia zwierzęcego czy też roślinnego.

Skoro mowa o destylacji, należałoby wspomnieć również o metodach azeotropowych, ale jest to dziedzina tak już dobrze znana, że o niej mówić nie będę, z wyjątkiem tylko jednej krótkiej wzmianki. Reakcje estryfikacji, z którymi zawsze chemik miał kłopot dlatego, że oczywiście nie dobiegają do końca, gdyż ustala się stan równowagi, obecnie prowadzi się z wydajnością prawie 100-procentową właśnie dlatego, że metodami azeotropowymi odpędza się wodę stanowiącą jeden z produktów estryfikacji i w ten sposób dochodzi się do wydajności prawie ilościowej.

Zjawiska koloidalne to jeszcze jedna dziedzina, w której chemia fizyczna ma niezwykle dużo do powiedzenia, w najrozmaitszych dziedzinach technologii. Substancje emulgujące w zastosowaniu do środków leczniczych, kosmetyków, farb i lakierów; substancje myjące, zwilżające w przemyśle tekstylnym, to jest kilka przykładów tego, gdzie można zastosować substancje powierzchniowo-czynne.

Wspomnę o jednej dziedzinie, gdzie zastosowanie substancji zwilżających może nie jest ściśle związane z technologią chemiczną, jednakże pośrednio z nią się łączy, a mianowicie w górnictwie. Łączy się chociażby z tego względu, że wszakże węgiel kamienny jest podstawą przemysłu chemicznego. Niebez-

pieczeństwo pracy górnika pochodzi między innymi stąd, że pył węglowy istniejący w kopalni w mieszaninie z powietrzem tworzy zawiesinę niezwykle groźną, bardzo wybuchową. Jednym ze sposobów zwalczania niebezpieczeństwa pyłu węglowego jest zwilżanie pyłu wodą, ale zwykła woda jest niedostatecznie „mokra” i nie jest zupełnie skutecznym środkiem. Dodanie do wody niewielkiej ilości substancji zwilżającej ogromnie polepsza czynnik bezpieczeństwa pracy w kopalni.

Aby zakończyć ten przegląd różnych metod fizyko-chemicznych stosowanych w przemyśle chemicznym, dam jeszcze przykład jak znajomość chemii fizycznej, znajomość budowy cząsteczki z punktu widzenia fizyko-chemika może doprowadzić do otrzymania produktu o potrzebnych własnościach. Mianowicie tyczy się to poszukiwania z dziedziny mas plastycznych. Istnieje pewna grupa mas plastycznych przezroczystych, bezbarwnych, noszących nazwę „szkła organicznego”. Nadto mamy inną grupę zwykłego szkła mineralnego, w którym występują krzemiany i borany. Dwie te grupy szkła różnią się bardzo znacznie swoją odpornością wobec temperatury. A więc normalnie szkło organiczne jest wytrzymałe w temperaturze 100°. Powyżej tej temperatury mięknie i nie nadaje się do użytku.

Z drugiej strony mamy szkła mineralne, które są wytrzymałe na temperaturę wysoką i są trwałe w temperaturze 300° i wyższej. Te szkła mineralne mają jednak wadę — są kruche w niskiej temperaturze. Wady tej nie posiadają natomiast „szkła organiczne”; wytrzymują one doskonale niską temperaturę, nie są kruche.

Z różnych względów, m. inn. właśnie z powodu tego, że szkło mineralne w temperaturze niskiej jest kruche, zaczęto szukać szkła organicznego takiego, które by wypełniło tę lukę od 100° do 300° i które byłoby wytrzymałe w temperaturze do 300° lub nawet wyższej. Rozpoczęto od tego, że postawiono pytanie: dlaczego takie masy plastyczne, polimery, jak polietylen, polistyren, polimetakrylan metylu mają temperaturę mięknięcia tak niską. Odpowiedź była taka. Prawdopodobnie siły wiążące poszczególne łańcuchy między sobą są zbyt słabe. A łańcuchy same są zbyt giętkie, są zbyt mało sztywne. Wskutek tego podniesienie temperatury wywołuje ześlizgiwanie się tych łańcuchów wzdłuż osi, pod wpływem ruchu termicznego. Tak powstała hipoteza robocza:

1. Należy zwiększyć przyciąganie łańcuchów między sobą,
2. Należy usztywnić same łańcuchy.

I obydwa te cele spróbowano osiągnąć przez wprowadzenie grup polarnych do cząsteczki. Wzięto na początek polistyren. Polistyren ma właśnie temperaturę mięknięcia około 100°C. Wprowadzenie grup polarnych takich jak wodorotlenowa czy karboksylowa nie byłoby pożądane, dlatego że spowodowa-

łoby zwiększenie czy nadanie własności hydrofilnych z jednej strony, z drugiej strony mogłoby też zmienić, pogorszyć własności izolacyjne substancji. Wobec tego zatrzymano się na grupach takich jak chlorowa i nitrylowa. Przyrządzono cały szereg pochodnych styrenu: chlorowych i cyjankowych, więc monochloro, monocyjano- albo dwuchloro-dwucyjano-, albo trójkloro- styren i rzeczywiście po spolimeryzowaniu okazało się, że temperatura topnienia i mięknienia tych polimerów wynosi 180° . Dalej, ponieważ okazało się równocześnie, że polimeryzacja tak obciążonych cząsteczek przebiega z pewną trudnością, przeprowadzono kopolimeryzację styrenu ze związkami zawierającymi grupy polarne, więc np. akrylonitrylem ($\text{CH}_2 = \text{CHCN}$), fumaronitrylem ($\text{NCCH} = \text{CHCN}$), cyjankiem winilidenu ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$), pentachlorostyrenem. I taki kopolimer, okazało się, miał temperaturę mięknienia do 200° . Na tym się nie zatrzymano, tylko jeszcze rozpoczęto doświadczenia nad przyrządzaniem polimerów, któreby miały łańcuchy mniej giętkie. A więc trzeba było po prostu grupę winylową doczepić do innych pierścieni o dużych rozmiarach tak, aby ograniczyć swobodną rotację dookoła wiązania węgla z węglem. Przyrządzono więc winylo-naftalen, winylofluoren albo winylokarbazol. Okazało się, że polimery takie mają temperaturę mięknienia od 150 do 250° .

Dalej, jeżeli przyrządzimy kopolimer styrenu obciążonego grupami polarnymi z winylowymi pochodnymi tego rodzaju jak akrylonitryl, fumaronitryl, to osiągniemy tę granicę 300° , która była nam potrzebna. Albo idąc tą samą drogą myślową, jeżeli weźmiemy pochodną winylową naftalenu, która z natury rzeczy daje polimer już usztywniony z powodu objętości cząsteczki, i do pierścienia naftalenowego wprowadzimy jeszcze grupy chlorowe, otrzymamy istotnie tę samą temperaturę mięknienia 300° .

Podobne rozwiązania osiągnięto wychodząc z innych związków zamiast styrenu, mianowicie z etylenu, podstawieniem wodorów różnymi innymi grupami polarnymi. Mamy tu piękny przykład jak drogą dedukcji z założeń fizyko-chemicznych można w technologii dokonać dużego postępu.

Na tym zakończę przegląd nowszych metod fizyko-chemicznych stosowanych w technologii chemicznej. Niewątpliwie wyrażę opinię wszystkich obecnych, jeżeli powiem na zakończenie, że powinniśmy dążyć do tego, by nowoczesne metody fizyko-chemiczne oparte na głębokiej znajomości chemizmu procesów, znalazły coraz szersze zastosowanie w naszym przemyśle i aby walcnie przyczyniły się do pełnej realizacji planu 6-letniego w zakresie chemii.
