ci v júli 1949 a na polarografickom týždni v Bratislave v máji 1950, a obľúbili si ho aj pre jeho osobné vlastnosti, keď poznali jeho nenáročnosť a skromnosť v dennom živote. Ak by sme chceli shrnúť celú jeho vedeckú prácu, bolo by potrebné vydať samostatnú monografiu a na súpise všetkých polarografických prác a metód by mala pracovať celá komisia. Túto prácu však nemožno uzavrieť, lebo Prof. Dr. J. Heyrovský bol vymenovaný za riaditeľa Ústredného ústavu polarografického, zriadeného Ústredím vedeckého výskumu, z ktorého budú vychádzať ďalšie publikácie, ktoré prispejú k socialistickému budovaniu republiky.

-Dil-

Povrchovo farbiteľný nylon

VLADIMÍR KRIŽAN

V prvých rokoch dvadsiateho storočia pokúsil sa Emil Fischer — v snahe napodobniť polypeptidy — o polykondenzáciu kyseliny aminooctovej, ktorá je skoro vždy v hydrolyzátoch proteinov. Po veľkom úsilí podarilo sa mu z chloridu kyseliny aminooctovej vyrobiť makromolekuly o polymerizačnom stupni maximálne 19. Zvláštne vlastnosti ani upotrebenie nemá.

Až americký chemik Carothers pripravil so svojimi spolupracovníkmi polyamidy o veľmi vysokých molekulových váhach, ktoré ako termoplastické hmoty vynikajúcich vlastností upútaly pozornosť.

Carothers so svojou školou pracoval na polykondenzácii aminokyselín s aminoskupinou na poslednom uhlíku.

Nižšie nasýtené alifatické aminokyseliny, ako aminooctová, alfa- aj beta-aminopropionová, gama-aminomaselná, nepolykondenzujú sa do vysokého stupňa, ale za odštiepenia vody vzniká laktam (pyrolidin, piperidon).

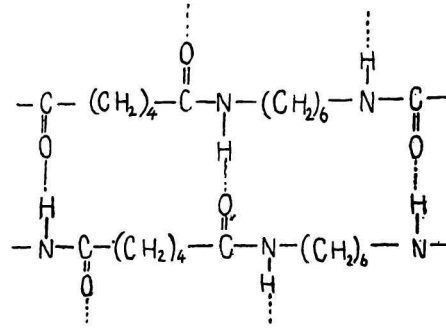
Kyselina Σ — aminokapronová polykondenzáciou dáva už len 20—30% laktamu a väčšina dáva lineárny polyamid

—NH—$(CH_2)_5$—CO—NH—$(CH_2)_5$—CO— (= nemecký Perlon).

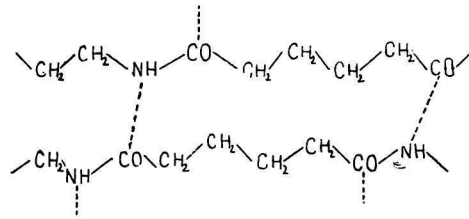
Vyššie aminokyseliny kondenzujú už len na lineárne polyamidy. Polyamidy vznikajú aj polykondenzáciou polymetyléndiaminov s polymetyléndikarbónovými kyselinami. Karboxyl reaguje pri polykondenzácii s aminoskupinou a vzniká —CO—N.H—, pripomínajúca peptidickú väzbu bielkovín.

Ako u celulózy sú polárne —OH skupiny dvoch susedných makromolekúl spojené medzi sebou vodíkovou iónickou väzbou (Champetier: Derivés cellulosiques), aj v prípade hexametylénadi-

pamidu (= amer. nylon) vytvoria sa medzi dvoma reťazmi valenčné mostíky iónového charakteru (Dubois: Man. des plastiques), ktoré dodávajú produktu vynikajúce vlastnosti:



alebo



Obchodné názvy, resp. továrenské pomenovania polyamidov dobrých vlastností, sú napr. Nylon (USA), Silon (ČSR), Igamid, Perlon (Nemecko) atď.

Vyznačujú sa veľkou odolnosťou proti opotrebovaniu, tvrdosťou, nebobtnavosťou vo vode, hlavne nylony bez hydrofilných —OH skupín na reťazci, ktoré zapríčiňujú napr. aj pri celulózových vláknach malú pevnosť za mokra. Anglický patent uvádza hydrofobizovanie —OH skupín 1,5%-ným roztokom glyoxalu, zneutralizovaného sódou.

Nylonové vlákna bez —OH skupín na reťazci majú nevýhodu, že ich hotové vlákno sa ťažko farbí, preto farbia sa v hmote ešte v tekutom stave.

Organickým rozpúšťadlám, bežným v organickej chémii, nylony odolávajú; porušujú ich: fenol za tepla, pyridin, formamid, chlorálhydrát, trietanolamin za tepla, kyselina octová (ktorú obsahuje aj pot), mravčia, 25% roztok $CaCl_2$ za tepla. Niektoré sú rozpustné v alkohole etyl-, izopropyl- a metylnatom.

Bod topenia u nylonov (len polymerov s dvojrozmernými molekulami na rozdiel od netopiteľných kopolymerov s molekulami trojrozmernými) je závislý od druhu, čistoty preparátu a veľkosti makromolekúl (teda na príprave polykondenzátu) a pohybuje sa medzi 150—280° C. Kopolymery s trojrozmernými molekulami sú

netopiteľné, technicky vyrobené prípadne len mäknú a dostávajú za vyšších teplot gumovitú konzistenciu bez toho, že by sa roztopily.

Nylony sa používajú v poslednom čase hlavne na výrobu vláken, ktoré sa používajú buď čisté alebo v smesi s vlnou, bav a rajónovými vláknami. Obvyklá kombinácia býva 25%, 50%, 75% nylonu a býva označená na tovare. V kombinácii vlna-nylon dodáva vlna tepelnú izoláciu, vlna, prípadne bavlna, nasiakavosť potu a nylon pevnosť a trvanlivosť.

Veľa sa používa nylon aj v leteckom priemysle na tkaniny do pneumatík na ťažké lietadlá. Okrem toho používa sa na výrobu pásov, remencov a pod.

Vzdornosť proti vode je dobrá, obvyklé rozpúšťadlo nylonu je metylalkohol v smesi s chlórovaným rozpúšťadlom, napr. 4 d. alkoholu + 1 d. vody + 1 d. kys. chlóroctovej.

Nylony, vyrobené polykondenzáciou 11-aminoundekánovej kyseliny (t. j. fr. nylon), mohly by sa azda použiť namiesto fenolformaldehydových živíc na výrobu umelej kože, na ideálne večné podrážky.

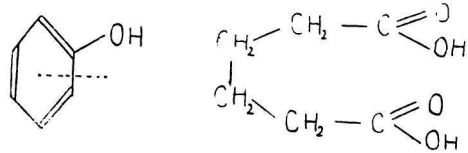
Tento nylon sa dobre spája s textilnými aj koženými odpadkami, s drevom, kovom a možno aj iným materiálom.

Americký nylon, objavený v roku 1938.

1 mol kys. addipovej kondenzuje sa s 1 molom hexametyléndiaminu v prostredí rozpúšťadla (xylenol, krezol) po 17 hodín pri 218° C v dusíkovej atmosfére na eliminovanie oxydačného účinku vzdušného kyslíka. Po ukončení polykondenzácie sa polyamidy vysrážajú alkoholom a filtrujú. Zvyšok xylenolu sa za vákua odtiahne.

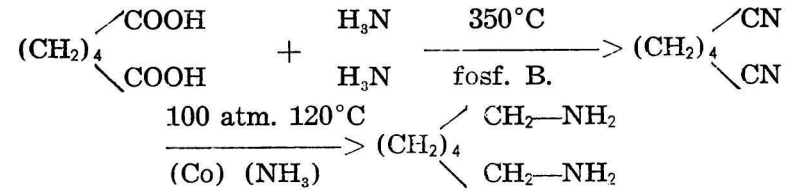
Priemysel pracuje tak, že kondenzuje vo dvoch stupňoch, vytvoriac najprv monomer, ktorý sa dá ľahšie vyčistiť; tento hexametylénaddipat sa ďalej kondenzuje pod vodou za tlaku, potrebného na zvýšenie varu vody na polykondenzačnú teplotu. Možno aj v druhom stupni pracovať v xylenole pri 215—220° C.

Pri priemyselnej výrobe hexametyléndiaminu a kyseliny addipovej vychádza sa z fenolu. Hydrogenáciou fenolu získa sa cyklohexanol, ktorého oxydáciou otvorí sa cyklus a rezultuje kyselina addipová:



Časť kyseliny addipovej sa vedie v smesi s plynným amoniakom pri teplote 350° C na katalyzátor, napr. fosforečnan boritý, čím vznikne dinitril, ktorý hydrogenovaný za prítomnosti amonia-

ku a kobaltového katalyzátora pri teplote 95—120° C a tlaku 100 atm. (za tekutého stavu) dá hexametyléndiamin:



Kyselina addipová je nahraditeľná napr. kyselinou sebacínovou, pimelovou atď. (až 15 druhov).

Hexametyléndiamin môže byť zamenený polymetyléndiaminmi, pričom treba podotknúť, že nižšie polymetyléndiamíny dávajú nylony nevyhovujúcich vlastností (ako je to pri putrescíne a kadaveríne).

Americký nylon je kombinovateľný s nitrocelulózou, močovinoformaldehydovou živicou (rozpustenou v alkohole za prítomnosti chlórovaného$_0$ rozpúšťadla).

Francúzsky nylon.

Kyselina 11-aminoundekánová, kondenzovaná po 3 hodiny pri 200° C v dusíkovej atmosfére.

Použitý dusík zbavuje sa rozžeravenou meďou zvyškov kyslíka, ktorý by spaľoval reagujúcu látku, a vysušuje sa.

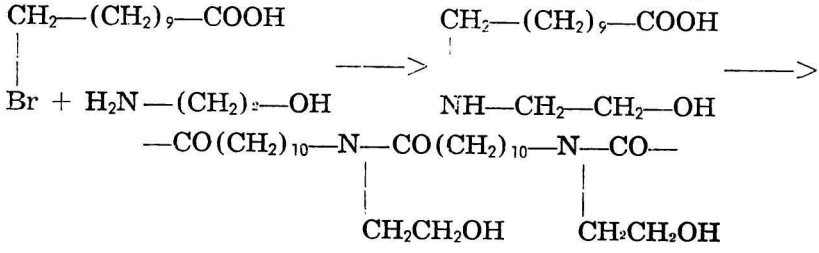
Polykondenzáciou uvoľnená voda sa obyčajne meria zachytená do mrazivej smesi a jej množstvo indikuje, ako pokračuje kondenzácia.

Polymery, ktoré takto vznikly, majú lineárne molekuly a vzniknutý produkt zostane pri polykondenzačnej teplote tekutý. Ako kúpeľ pod kondenzačnou bankou dá sa s výhodou použiť kyslý síran amónny.

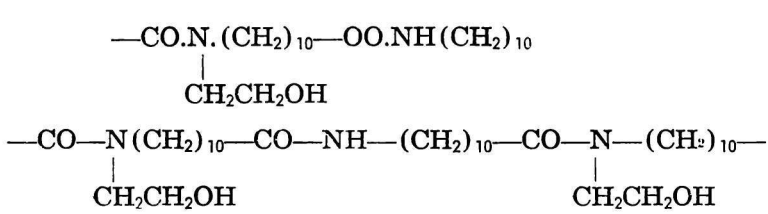
Substitúciou vodíka na dusíku metylom zníži sa bod topenia hotového polykondenzátu, rozbije sa kryštalová mriežka aj súdržnosť a zjavia sa vlastnosti, analogické elastomerom.

Povrchovo farbiteľný nylon.

Sledujúc cieľ vyrobiť vlákno pružné a farbiteľné, pokúsil som sa blokovať druhý vodík aminoskupiny etanolaminoskupinou:

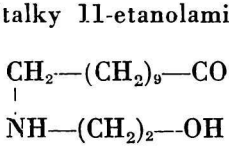


Za prítomnosti 11-aminoundekánovej kyseliny pri polykondenzácii predpokladám reťaz prepletený:



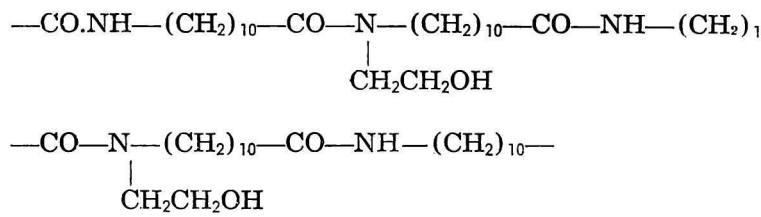
Prekryštalizácia hnedej technickej 11-bromundekánovej kyseliny diala sa z predestilovaného petroléteru (rozpúšťanie urýchlené vnorením banky do teplej vody, kryštalizácia vnorením do tekutého vzduchu). Po štvornásobnom prekryštalizovaní získané ihličky maly bod topenia 46° C (namiesto 48° C). Na prekryštalizovanie dá sa použiť aj ligroin. P r í p r a v a 11-etanolaminoundekánovej kyseliny:

Vyčisteného etanolaminu (číreho) 4,5 molu rozmieša sa s 1 molom čistej 11-bromundekánovej kyseliny za studena. Reakčná masa najprv skvapalnie, potom stuhne. Po 24 hodinovom odpočinku sa vylúži vodou. Z vodného roztoku ochladením v tekutom vzduchu alebo v acetónovom roztoku pevného CO_2 vylúčia sa biele kryštalky 11-etanolaminoundekánovej kyseliny:



Po trojnásobnom prekryštalizovaní z alkoholu získané ihlice maly bod topenia 136° C.

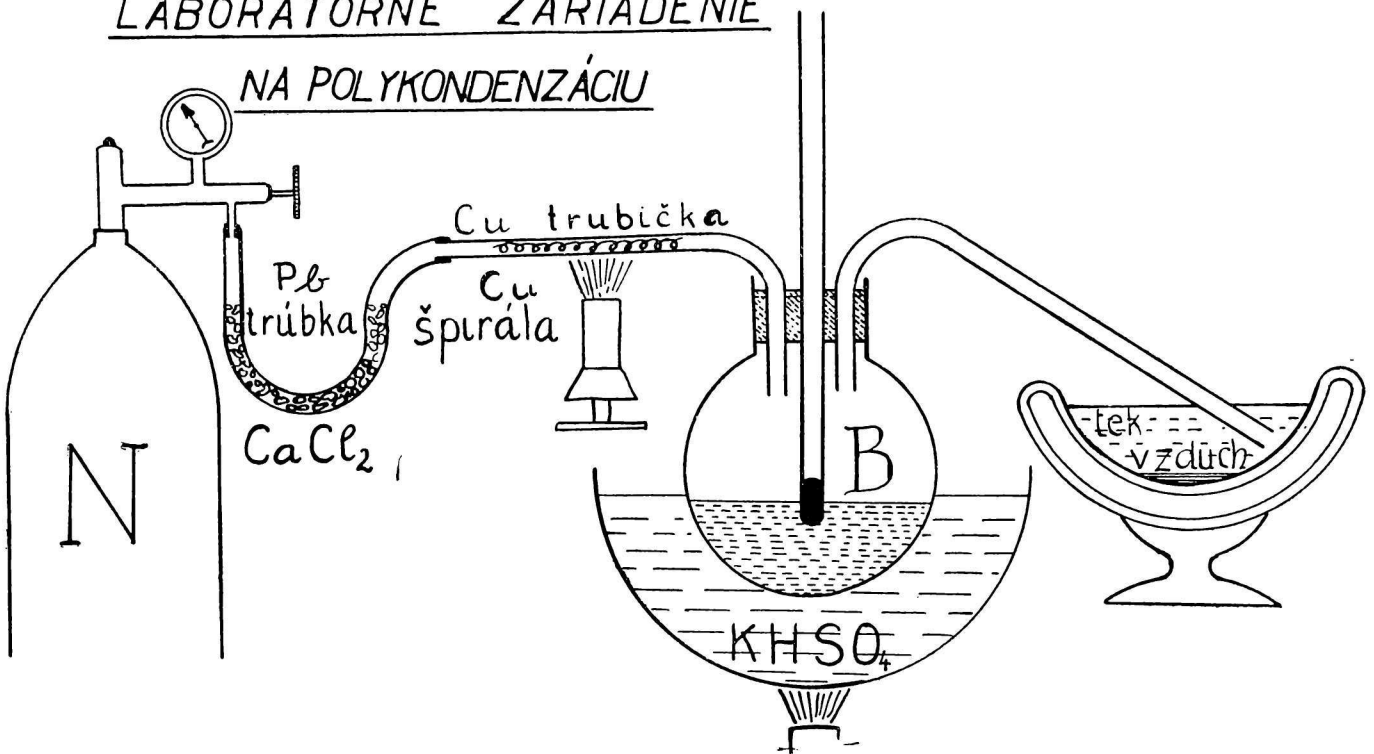
Polykondenzácia: Teoreticky treba na 1 mol kys. 11-etanolaminoundekánovej 1 mol kyseliny 11-aminoundekánovej, aby sa získal produkt složenia:



Sekundárny amin ťažšie zaberá do polykondenzácie, preto treba ho vziať prakticky až 8-násobné množstvo.

Aparatúra na polykondenzáciu čistej 11-aminoundekánovej kyseliny i na polykondenzáciu 11-etanolaminoundekánovej kyseliny s 11-aminoundekánovou kyselinou je tá istá:

LABORATÓRNE ZARIADENIE NA POLYKONDENZÁCIU

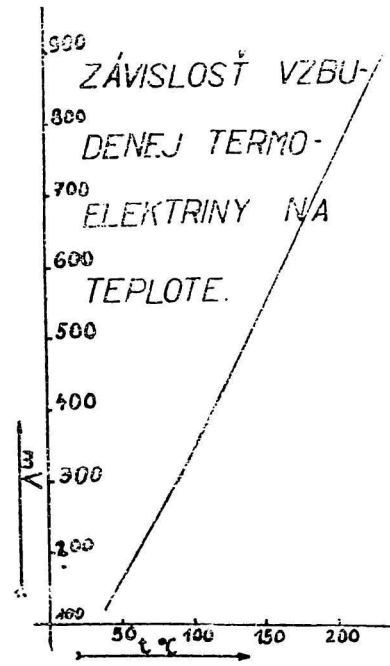


Pozostáva z reakčnej banky B, do ktorej sa privádza z bomby vyčistený a vysušený dusík. Reakciou uvoľnenú vodu je výhodné zachytávať a merať. Aparatúra, použitá na spriadanie, pozostáva zo železného valčeka s niťovacím otvorom na spodnej strane. Vyhrieva sa Ohmovým teplom — odporovým drôtikom v azbestovom vankúši okolo valčeka. Teplotu vo valci pri spriadaní meriame milivoltmetrom, ktorého ručička sa vychyľuje — termoelektrinou, vzbudenou seriou termočlánkov na spodnej strane valčeka 1,5 mm od spriadacieho otvoru.

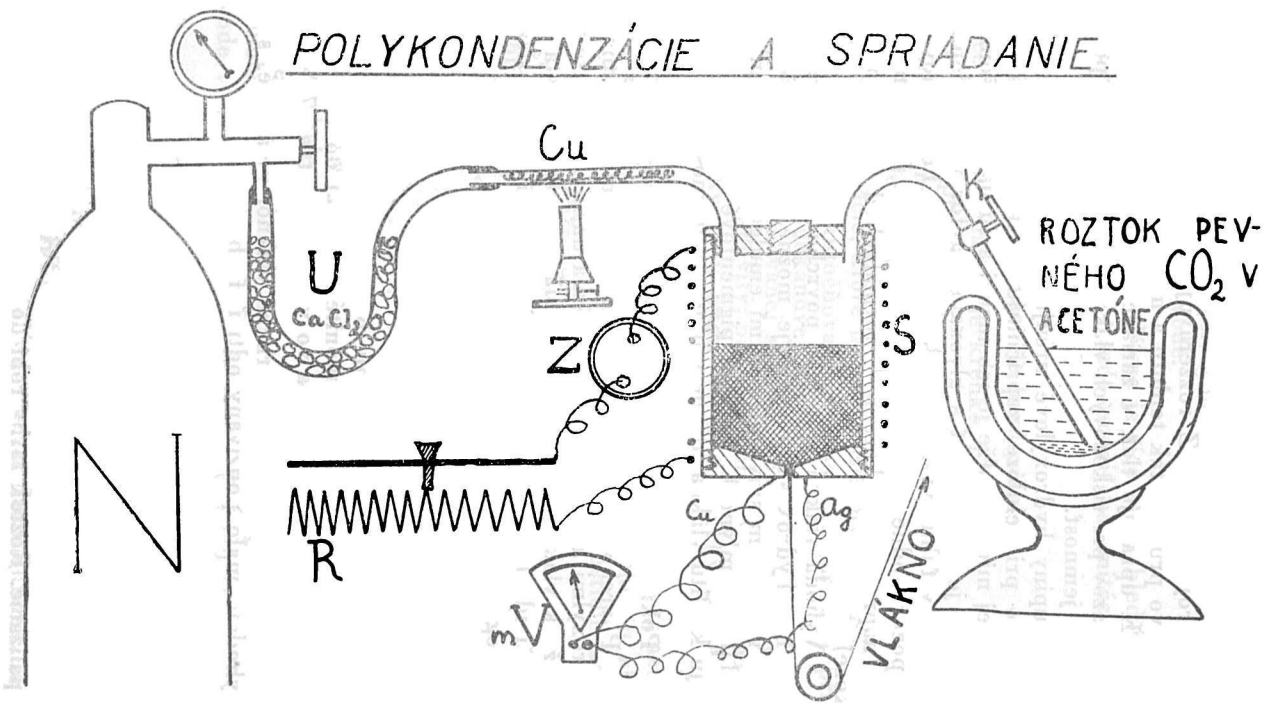
Pred spriadaním určila sa ortuťovým teplomerom konštanta termočlánku, t. j. koľkým stupňom Celsia zodpovedá výchylka milivoltmetra.

Tabuľka systému:

t ° C	mV
50	160
75	248
100	345
125	450
150	540
175	650
200	740
225	850
250	950



Z tabuľky sa sostrojí graf, takže možno na milivoltmetri odčítať každú teplotu. V tomto prípade treba nariadiť reostat tak, aby teplota vo valci bola asi 200° C, t. j. 730—740 mV. Ešte pred začatím zahrievania sa pustí do valca prúd dusíka, aby sa vypudil vzdušný kyslík, ktorý by počas zahrievania okysličoval povrch polyamidu. Aj pri veľkej opatrnosti sa nespriada až do konca, lebo niť nemá dobré vlastnosti pre rôzne kazy v štruktúre polyamidu: pôvod oxydačný a pod.



Prístroj na spriadanie.

Dusík z bomby púšťame do aparátu, ktorý je celý z kovu, keďže sa pracuje síce s malým, predsa však s tlakom. Najprv dusíkom preplákneme aparát. V U-trubici (kovovej) s $CaCl_2$ zachytí sa ešte zvyšok vody, v trubici Cu s medenou špirálou vo vnútri sa zachytí kyslík.

Zdroj elektriny Z rozžeravuje špirálu S, reostat R upravuje množstvo prúdu a tak teplotu a milivoltmeter mV ju indikuje. Kohútik K upravuje tlak v zariadení. Po vytlačení sa niť ešte štrekuje (názov pri viskózových vláknach), čím sa zvýši pevnosť a získa žiadaná jemnosť.

Skupiny hydroxylové určujú čiastočne vlastnosti tohto nylonu. Ako pri celulóze, zapríčiňujú aj tuná hydrofilnosť, hoci len v menšej miere, keďže je ich menej a sú na vedľajšom reťazci. Zaujímavá je reaktívnosť s glyoxalom a formaldehydom, ktorým sa pevnosť v ťahu zvýši, ale vlákno skrehne. Formalínové mostíky sú tu pozoruhodné a pripomínajú reaktívnosť formalínu s bielkovinami (napr. galalit, kazein + formaldehyd a formalínové činenie kože)

Výhoda vlákna je v jeho povrchovej farbiteľnosti, čo u nylonov bez hydroxyskupín nie je možné. Tieto posledné sa farbia ešte v tekutom stave pigmentmi emulgovanými, zomletými na koloidálnych mlynoch. Farbivá pigmentové sú aj anorganické a znižujú kvalitu vlákna hlavne s hľadiska pevnosti.

Pokusy s farbením vlákna nylonu s hydroxy- skupinou.

Povrchové farbenie je podľa mojej mienky jednak umožnené hydroxylmi a azda je možná i väzba dusíka. Z pokusov je zaujímavé, že k vláknu dobre lipnú najmä sírne farbivá; stálo by za úvahu, či ide len o adsorpciu a či sa vytvorí nejaký sírny polyamid (analog prirodzených sírnych albumínov).

I. Pokus: Metylénovou modrou

kúpeľ
1. 2—3% roztok taninu, bez vyžmýkania do
2. 1—2% vínanu antimonitého, odtiaľ do
3. 1% roztoku farbiva vo vode, zohriať na 70° C.

Dáva rovnomerne zafarbené vlákno, nelámavé, s jedinou nevýhodou: málo používaný odtieň farby.

II. Pokus: Čerň Vidal
kúpeľ:
1% roztok farbiva za prídavku 10% NaCl a 3% sódy, zahriať na 70°C.

Veľmi dobre chytá na vlákno. Pri farbení možno badať efekty opalizácie. Roztok farby robí dojem zelenkavosti; vlákno je po vyfarbení sýto čierne.

III. Pokus: Chrómová žlť na celulózu
kúpeľ:

1. 5% síran chromitý s prídavkom 1—3% kyslého síranu sodného,
2. čistá voda, bez žmýkania sušiť a do
3. 2—3% chrómovej žlte vo vode.

Farba veľmi dobre chytá, na vlákne je síce oveľa bledšia, ale rovnomerná; táto farba by sa dala azda použiť na imitáciu hodvábu

IV. Pokus: s direktnou červeňou je bezúspešný.

Farba síce chytá, ale vlákno je krehké, lámavé.

Literatúra, použitá pri farbení:
Fierz-David: Farbenchemie
Ehrmann: Traité des matiéres colorantes org.

Pokusy polykondenzácie, ktoré nemaly pozitívny výsledok:

Polykondenzácia sa uskutočňovala postupom, popísaným pri polykond. 11-etanolaminoundekánovej kyseliny.

I. Polykondenzát z brómovanej kys. addipovej s hexametyléndiaminom dáva produkt popolovitý; pravdepodobne aj ostatné halogenované dikarbónové kyseliny budú dávať technicky bezcenné produkty.

II. 1 mol kys. vínnej polykondenzovaný s 1 molom hexametyléndiaminu dáva produkt húževnatý, ale bublinatý, vzhľadu ako kolofónia. Po riadnom vyskúšaní a vo vhodnom rozpustidle bolo by ho možno použiť na laky.

Bobtnavosť, príp. rozpustnosť po troch dňoch:

v k. chlóroctovej	rozpustný za tepla
vo formamide	bobtná
v k. sírovej	rozklad na hnedý r.
v lúhu	slabo bobtná
v alkohole	nerozpustný
v k. octovej	bobtná
v monochlóramine	bobtná
v benzylalkohole	slabo bobtná
v metakresole	slabo bobtná
vo fenole	bobtná
vo vode	nerozpustný

Súhrn:

Nylon s hydroxyskupinami na vedľajšom reťazci sú povrchovo farbiteľné. Voľba farbiva i spôsob farbenia majú vplyv na akosť vlákna. Nylon, ktorý vznikne polykondenzáciou 11-etanolaminoundekánovej kyseliny, je zvláknitelný, topiteľný a farbiteľný.

Literatúra

1. *Pierre Dubois, Pierre Cor, Roger Colin:* „Manuel des plastiques" Paris.
2. *Georges Champetier:* „Les Molécules géantes et leurs application", ed. Albin Michel, Paris.
3. *Georges Champetier:* „Dérivés cellulosiques", ed. Dunod, Paris 1947
4. *Cohn—Edsall:* Proteins, amino acids and peptides as ions and dipolar ions. New York 1943.
5. *Smidt:* Amino acids and proteins atď.

Analytické stanovenie sušiny pod infračervenou žiarovkou

(Aplikácia v celulózovom priemysle.)

R. BORIŠEK, L. BOTTKA a Ľ. SLÁMA

Úvod

Exaktné stanovenie sušiny sa pri mnohých látkach ťažko dosahuje (časť vody je viazaná, látka sa pri 100° C čiastočne rozkladá alebo dlhým sušením sa oxyduje a priberá na váhe ap.) a preto uchyľuje sa analytika ku konvencionálnemu stanoveniu. Každá substancia, podrobovaná analýze, má už vyskúšaný a stanovený čas sušenia pri 100—105° C v bežných elektrických sušiarňach, keďže stanovenie sušiny sušením do konštantnej váhy je zdĺhavé a pri bežných metódach prevádzkovej kontroly ťažko myslitelné. 6—12 hodinové sušenie často predlžuje analýzu a posunuje konečný prepočet výsledku na sušinu, hoci analýza trvá napr. len 30 min.

Uvítali sme preto s radosťou zprávu v časopisoch (1), že pod infračervenou žiarovkou možno stanoviť sušinu celulózy (aj inej látky) už za 12 min., prípadne, že sa suší priamo na miske váh do konštantnej váhy.

Vzali sme si preto za úlohu preskúšať tieto údaje infračervenými žiarovkami, ktoré sú u nás na trhu a zistiť pokiaľ možno všetky detaile, hovoriace za a proti.

1. Stanovenie sušiny celulózy.

Pre skúšky používali sme holandské sušiace žiarovky: Philips 220 V, 250 W, E 27. Žiarovku sme upevnili na stojane, aby sa dala meniť vzdialenosť. Pod mernou vzdialenosťou rozumieme vzdialenosť od vrcholu oblúku žiarovky k podstavcu, na ktorý sa kládly skúšané vzorky. Pre stanovenie sušiny celulózy užívali sme vzdialenosť 11 cm, ktorú sme si ako najvhodnejšiu vybrali po stanovení sušiny do konštantnej váhy na malých miskových tarovacích váhach o citlivosti 5 mg. Takéto váhy so spodnými vahadlami sú veľmi výhodné, lebo nad miskou so spodným vahadlom možno pria-