

NIEKOLKO NOVŠÍCH SMEROV VO VÝVOJI PLASTICKÝCH LÁTOK*

LUDOVÍT CHATERNUCH

Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave

Vo svojom referáte sa budem zapodievať troma úplne odlišnými typmi plastických látok, ktorými sa zaoberáme vo Výskumnom ústave kábelov a izolantov v Bratislave.

Predovšetkým to budú organické vysokomolekulové látky, ktoré majú vo svojich molekulách vodík substituovaný fluórom, najelektronegatívnejším to prvkom, z čoho konečne vyplývajú veľmi cenné vlastnosti takýchto látok.

K druhému typu nových látok patria živočné produkty, odolné voči vysokým teplotám, pripravené na báze alifatických a aromatických esterov kyseliny ortotitaničitej alebo ich formaldehydové polykondenzáty.

Posledným uvažovaným typom makromolekulových látok sú už v našich kruhoch známejšie nenasýtené polyestery, kopolymerovateľné s vhodnými monomérnymi látkami, ako je styrén alebo estery kyseliny akrylovej, metakrylovej atď.

Priemyselné využitie chémie fluóru, najmä v odbore chladív a plastických látok, je založené na jej organických slúčeninách. Na ich prípravu sa vo väčšine prípadov používa kyselina fluorovodíková alebo jej kovové soli a len zriedkavejšie sám elementárny fluór.

Fluór sa chová k organickým látkam obyčajne veľmi reaktívne, ba vo väčšine prípadov reaguje s nimi až explozívne. Pri takýchto reakciách konečnými produktmi sú fluorid uhličitý, fluorovodík a zuholnatený čierny zvyšok. Len v niektorých prípadoch sa dá reakcia zmierniť riedením organickej látky inertným plynom. Z tohto dôvodu sa priama fluorácia organických slúčenín takmer nepoužíva a bolo potrebné vypracovať metódy bezpečnejšie, lepšie regulovateľné.

Jedným z najobľúbenejších spôsobov fluorácie nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov je ich fluórovanie tzv. prenášačmi fluóru. Takýmito látkami môže byť väčšina kovových fluoridov najvyššieho oxydačného stupňa, ako napr. fluorid kobaltitý, niklitý a manganitý alebo fluorid olovičitý.

Tieto látky pri styku s parami nasýtených uhľovodíkov vymieňajú vodík

* Referát prednesený na sjazde plastikárov 4. II. 1953 v Luhačovicích.

za fluór alebo v prípade nenasýtených uhľovodíkov fluór adujú. Reakcie sa robia v reaktoroch vyplnených prenášačom, najčastejšie fluoridom kobaltitým pri 200—300° C. Fluorid kobaltitý sa regeneruje z fluoridu kobaltnatého v prúde fluóru pri 350° C. Reakčný produkt sa prepiera, aby sa odstránila kyselina fluorovodíková, a vyčistí sa frakčnou destiláciou.

Priamou fluoráciou uhľovodíkov prenášačmi fluóru sa dajú v týchto látkach nahradiť fluórom až všetky atómy vodíka, takže môžu vzniknúť slúčeniny, ktoré obsahujú len uhlík a fluór, tzv. totálne fluórované slúčeniny. Totálne fluórované slúčeniny tvoria homologický rad a pri svojej nasýtenosti sú veľmi stabilné aj pri vysokých teplotách. Totálne fluórované slúčeniny majú nižšie ϵ ako analogické nenasýtené uhľovodíky, pretože ich väzby sú menej polárne. Od C_6F_{14} vyššie našly svoje upotrebenie ako výborné transformátorové oleje, ktoré pri nízkej viskozite umožňujú rýchlu cirkuláciu a tým aj rýchle odnímanie tepla. Preto sa používajú aj ako mazacie oleje pri rýchlobežných motoroch a ako oleje do vákuových púmp.

Energeticky najvýhodnejšou prípravou totálne fluórovaných slúčenín je elektrolýza organických slúčenín, rozpustných v bezvodom fluorovodíku. Fluór vznikajúci priebehom elektrolýzy okamžite reaguje s organickou látkou za vzniku totálne fluórovanej slúčeniny a HF, ktorý zrejme netreba zachytávať a izolovať ako pri iných metódach. Metóda má však tú nevýhodu, že v dôsledku čiastočnej degradácie nevedie k čistým totálne fluórovaným slúčeninám, ale k ich smesi s rôznym počtom uhlíkov.

Iným dôležitým spôsobom prípravy fluórovaných organických slúčenín je adícia fluorovodíka na nenasýtené uhľovodíky. Napr. fluorovodík a acetylén reagujú už pri teplote miestnosti za vzniku vinylfluoridu. Rovnako ľahko reaguje fluorovodík aj s etylénom a dáva etylfluorid. Adíciou fluorovodíka na olefiny vzniknú prechodné monofluoroparafíny, ktoré sa slučujú s parafínmi za opätovného vystúpenia fluorovodíka na vyššie homológy, čo sa využíva pri výrobe vysokooktánového benzínu z krakovacích plynov a polymerovaných impregnačných kábelových látok.

Tretia metóda fluorácie organických slúčenín vychádza z vytesňovania chlóru z organických chlórových derivátov fluorovodíkom. Reakcia prebieha obzvlášť účinne za prítomnosti fluoridov niektorých kovov, ktoré pôsobia ako katalyzátory. Z týchto sa zvlášť osvedčil fluorid antimonitý. Na výmenu chlórového atómu však často postačuje aj sám SbF_3 . Fluorácie založené na tejto nepriamej metóde sa nazývajú podľa svojho objaviteľa Swartsovými reakciami. Slúčeniny, ktoré majú najmenej dva halogénové atómy na jednom uhlíku, pôsobením SbF_3 vymieňajú ich za fluór. Najreaktívnejšou je skupina $-CCl_2-$, kým skupina $-CHCl-$ už s fluórom nereaguje. Táto sa dá fluórovať účinnjším činidlom, ako je fluorid ortuťnatý. Veľká výhoda Swartsových reakcií

je v ich presnej a špecifickej substitúcii. Väčšina priemyselných aplikácií, založených na tejto metóde, využíva fluoráciu 100%-ným HF za prítomnosti chloridu antimoničného. Medzi známe priemyselné výroby fluórovaných organických derivátov, ktoré sú založené na tejto metóde, patrí výroba freónov, látok, ktoré sa používajú ako chladivá v kompresných chladiacich strojoch alebo na plnenie hasiacich prístrojov namiesto chloridu uhličitého, pretože vylučujú možnosť vzniku fosgénu. Freóny sú viac alebo menej fluórované chlórderiváty metánu, etánu a butánu.

Podobne ako je možná výmena chlórových atómov v organických slúčeninách fluórom, možno fluórom v organických slúčeninách nahradiť aj síru; napr. pri syntéze difluórdichlórmetánu z tiofosgénu.

Fluorácia aromatických slúčenín môže prebiehať v jadre, ako aj v jeho bočnom reťazci. Úplná fluorácia aromatického jadra je pomerne ľahká. Naproti tomu však naviazanie jedného alebo viac atómov fluóru na jadro v určitej polohe výmenou vodíka alebo chlóru prakticky nemožno vykonať metódami, ktoré sa osvedčili v alifatike.

Pre tento účel sa využívajú Schiemannove reakcie, nazvané aj diazóniovou metódou. Metóda spočíva na tepelnom rozklade suchých diazóniumfluoroborátov. Diazóniumfluoroboráty vznikajú účinkom kyseliny fluoroboritej (HBF_4) na diazotované amíny. Tepelný rozklad diazóniumfluoroborátu ($\text{R}-\text{N}=\text{N}.\text{BF}_4$), ktorý je ťažko rozpustný vo vode a stály za sucha, robí sa odštiepením dusíka, bórtrifluoridu a pripravovaného fluoroarylu.

Fluórovanie v bočnom reťazci aromatického jadra je všeobecné a prebieha podľa uvedených Swartsových reakcií.

Okrem spomínaných priemyselných aplikácií fluórových organických derivátov najväčší rozmach dnes zaznamenaly plastické látky, ktoré majú vo svojich makromolekulách naviazaný fluór. Poznáme ich celý rad.

Fluórovou obdobou polyvinylechloridu, polyvinylidénchloridu je vinylfluorid a vinylidénfluorid.

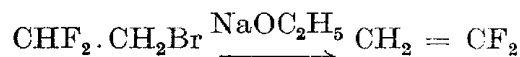
Monoméreny vinylfluorid sa dá ľahko laboratórne pripraviť z vinylchloridu účinkom fluorovodíka, čím vzniká monofluórchlóretán CH_2CHFCl , b. v. 15°C , z ktorého sa dá v alkoholickom lúhu odštiepiť chlorovodík a tak získať vinylfluorid.

Iná príprava vinylfluoridu je založená na priemyselne využívannej obdobe syntézy acetylénu a chlorovodíka na vinylchlorid. Fluorovodík sa aduje na acetylén pri $97-104^\circ\text{C}$ za katalýzy chloridu ortuťnatého na aktívnom uhlí. Vinylfluorid vrie pri $-72,7^\circ\text{C}$, naproti tomu pri tlaku 25 atm vrie až pri $+20^\circ\text{C}$.

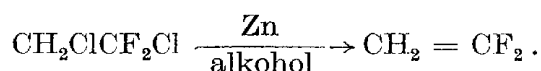
Jeho polymerácia prebieha ťažšie ako pri vinylchloride. Využíva sa roztoková polymerácia v acetóne, etylalkohole, izopropylalkohole za katalýzy

laurylperoxydov alebo benzoylperoxydov. Polymerát má o 20—30° C vyšší bod zmäknutia a vyššiu tepelnú stabilitu ako PVC. Jeho tepelný rozklad nastáva až pri 230° C. Molekulová váha stanovená metódou osmotického tlaku je okolo 23 000. Koncom druhej svetovej vojny sa podarilo polymerovať aj toluénový roztok vinylidénfluoridu za katalýzy acetylperoxydu pri 100° C.

Monomérený vinylidénfluorid sa dá laboratórne pripraviť z brómdifluóretánu alkoholickým lúhom:

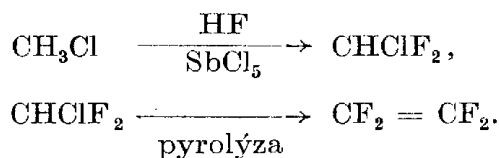


alebo veľkorysejšie z 1,1-difluór-1,2-dichlóretánu dechloráciou zinkom v prostredí alkoholu:

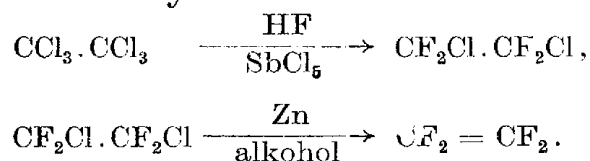


Najznámejšou fluórovou makromolekulovou látkou je polytetrafluóretylén, v cudzine vyrábaný pod názvom teflón alebo fluón.

Monomérený tetrafluóretylén bol po prvýkrát pripravený pred 60 rokmi z tetrachlóretylénu fluoráciou AgF_2 , presne definovaný monomér však až omnoho neskoršie — roku 1935 — pyrolýzou tetrafluóretánu v svetelnom oblúku. V súčasnej dobe sa pripravuje z chloroformu jeho fluoráciou 100%-ným HF za prítomnosti SbCl_5 na difluórchlórmetán, z ktorého pyrolýzou pri 600 až 700° C získavame monomérený tetrafluóretylén:



Alebo sa pripravuje z hexachlóretánu cez tetrafluórdichlóretán, dechloráciou ktorého sa získa aj tetrafluóretylén:



Tetrafluóretylén sa podarilo polymerovať až r. 1941. Polymerácia sa robí pri vysokých tlakoch za prítomnosti peroxydického katalyzátora a soli striebra. Polymér je biely prášok o molekulovej váhe rádu 10^5 . Ďalšie spracovanie polyméru ešte aj dnes robí ťažkosť. Na trh prichádza okrem práškovej formy vo fóliách, doskách, tyčiach, rúrach a ako izolácia vodičov pre vysokofrekvenčné účely. Izolácia vodičov sa robí tak, že sa emulzia polyméru vo forme pasty naniesie na drôt, vysuší a nechá slinúť v priebežných rúrových peciach. Takto izolovaný vodič sa chladí vodou. Touto technológiou sa dajú pripraviť aj fólie o maximálnej hrúbke 0,2 mm. Dajú sa z neho vyrábať i jednoduché

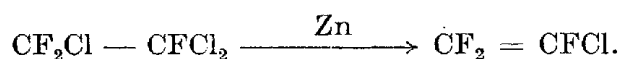
výlisky. Prepraný a vysušený polymér sa lisuje tlakom asi 140 atm/cm², načo sa predlisok nechá slinúť pri 327° C. Na zmäkčovanie teflónu sa dosiaľ nenašla vhodná látka. Dá sa plniť kremeňom alebo infuzóriovou hlinkou.

Z jeho vlastností najväčšiu pozornosť zasluhuje chemická odolnosť a elektrické vlastnosti, ktoré spolu s inými vlastnosťami robia z neho nenahraditeľný izolant. Vnútorň izoláčny odpor dosahuje rád 10¹⁴ ohmov, stratový uhol pri 1000 c/s — 0,0002 a dielektrická konštanta pri 1000 c/s — 2,0. Vynikajúca je aj jeho tepelná odolnosť, ktorá sa prakticky nemení v rozmedzí —150 až +200° C. Chemickú odolnosť najlepšie charakterizuje fakt, že sa dosiaľ nenašla látka, ktorá by za normálnej teploty rozpúšťala alebo rozrušovala polytetrafluóretylén. Pri teplote 130° C napáda ho jedine fluór a pri teplote 200° C roztavené alkálie.

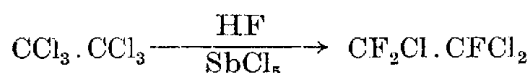
Dielektrické vlastnosti teflónu sa využívajú pri stavbe televíznych zariadení a radarov. Jeho používanie v elektrotechnike je opodstatnené tým viac, že vodu vôbec neabsorbuje, nezmáča sa, slovom chová sa ako vosk. Pri prúdových zaťaženiach za vysokého napätia neumožňuje vznik plazivých prúdov a hoci ho extrémne vysoké elektrické prúdy rozrušujú, deje sa to len za vzniku plyných produktov a nie vodivých uhlíkatých ciest.

Väčšina ťažkostí pri spracovaní polytetrafluóretylénu sa odstránila zavedením výroby najnovšieho typu fluórovej plastickej látky, polychlórtrifluóretylénu, v cudzine známeho ako *Teflex* alebo *Teflexon*. Fluórová substitúcia v základnej molekule etylénu je v tomto prípade o jeden fluór nižšia.

Monomérený trifluórchlóretylén sa pripravuje dechloráciou freónu 113 — trifluórtrichlórétánu — zinkom vo vriacom alkohole:



Príprava freónu 113 z hexachlórétánu fluoráciou HF je známa:



a vyžaduje práce za tlaku. Podarilo sa nám riešiť jeho prípravu za veľmi ľahkých podmienok, teda bez 100%-ného fluorovodíka, bez tlaku a tým bez náročných kovových aparátúr. Swartsovú fluoračnú metódu sme upravili tak, že pri nej používame antimónpentachlorid nielen ako katalyzátor, ale aj ako rozpúšťadlo východiskovej suroviny hexachlórétánu a fluoračného činidla antimóntrifluoridu. Za týchto podmienok sa nám darilo prvé fluorácie s 50%-ným výťažkom, ktorý stále zvyšujeme. Fluorácia v porovnaní s patentovanou metódou prebieha omnoho rýchlejšie.

Dechloráciou pripraveného trifluórtrichlórétánu sme pripravili polymerovateľný trifluórchlóretylén.

Polymerácia sa robí pri tlaku len niekoľko desiatok atmosfér a za prí-

tomnosti katalyzátora. Polymerát je biely prášok o bode mäknutia 160° C. Stabilizátorom monoméru je tributylamín. Výlisky z polyméru sú priehľadné alebo priesvitné. Polymér sa čiastočne rozpúšťa v chloroforme, chloride uhličitom a v toluéne, úplne vo vlastnom polymére o nízkej molekulovej váhe, pri teplote 160—200° C. Jeho mechanické vlastnosti sú tieto: pevnosť v ťahu 400 kg/cm², v tlaku 2200—4000 kg/cm², v ohybe 500 kg/cm².

Tepelná odolnosť je charakterizovaná odolnosťou 200 hod. pri 200° C. Elektrické vlastnosti má horšie ako polytetrafluóretylén, takže pre vysoko-frekvenčné použitie vo viacerých prípadoch ani nevyhovuje. Stratový uhol pri 10⁶ c/s je 0,01 a dielektrická konštanta pri tej istej frekvencii je 2,5.

Z iných známych plastických látok, ktoré obsahujú fluór, dal by sa ešte uviesť fluórbutadién. Je to teda fluoroprén, ktorý sa svojimi vlastnosťami zaraďuje medzi butadién a chloroprén. Polymeruje rýchlejšie ako butadién a pomalšie ako chloroprén. Fluoroprén sa butadiénu podobá ľahkou kopolymerovateľnosťou s mnohými monovinylslúčeninami; táto reakcia pri chloropréne prebieha oveľa obťažnejšie. Pripravuje sa adíciou fluorovodíka na monovinylacetylén.

Ostatné známe fluórové plastické látky, ako hexafluórbutadién, vinylfluóracetát, fluórakryláty, fluóretylén, hoci majú výhodné fyzikálne i chemické vlastnosti, nenašli zatiaľ také široké uplatnenie ako teflón alebo teflex, a to pre zložitosť prípravy.

Záverom tejto časti referátu by sa dalo uviesť, že neskoré využitie organických slúčenín fluóru v pomere k ostatným organickým slúčeninám halových prvkov je podmienené veľmi obmedzenou možnosťou chemickej prípravy elementárneho fluóru a obťažnou prípravou HF, najmä 100%-ného. K tomu pristupuje aj nebezpečnosť práce s fluórom a s jeho slúčeninami. Vývoj si musel vynútiť špeciálnu laboratórnu techniku a špeciálne aparatúry. Za takýchto podmienok a predpokladu, že nebudú fluórové organické slúčeniny vykazovať rozdielne vlastnosti od obdobných halových derivátov, nepristúpilo sa až do posledných rokov k ich hlbšiemu výskumu.

Dnes sa však organická chémia fluóru prudko rozvíja pre dobré elektrické vlastnosti, neobyčajnú tepelnú stálosť a chemickú inertnosť fluórových derivátov. Po zvládnutí všetkých technologických ťažkostí a veľkého výskytu fluóru v prírode možno očakávať široké rozvinutie a rast priemyselnej výroby fluórových plastických látok.

Inou skupinou novších látok, ktoré by mohli byť základňou pre prípravu lakov a lisovateľných látok s vysokou tepelnou odolnosťou, sú alifatické a aromatické estery kyseliny ortotitaničitej. Výskum a vývoj živičných produktov tohto radu látok je dnes odôvodnený najmä požiadavkami na vysokú tepelnú odolnosť a stálosť elektroizolačných materiálov a náterových látok.

V izolačnej technike pri aplikácii sklenených rajónov a tkanín málokedy sa s týmito látkami vystačí v jednoduchej forme, ale treba ich ďalej upravovať lepením, impregnovaním alebo lakovaním. Pre použitie sklenených tkanín na výrobu vrstvených a lisovaných izolantov málo vyhovujú aj dosiaľ zavedené živичné spojivá. V týchto prípadoch, ak sa majú využiť vlastnosti skla, nedá sa už obísť bez lakov alebo spojív, ktoré sa svojimi tepelnými vlastnosťami blížia sklu. Zo známych umelých živíc boli to donedávna len silikóny, ktoré vedely popri rade iných nedostatkov spĺňať požiadavku tepelnej odolnosti. V posledných povojnových rokoch sa začínajú k silikónom priradovať aj organické estery titánu, ktorý je ďalším prvkom periodickej sústavy za kremíkom.

Organické deriváty kremíka sú už dávnejšie známe a majú dnes široké použitie. Organické deriváty titánu, ktorý tvorí veľa slúčenín podobných kremíku, boli pripravené len v poslednom čase. Dnes sa už skúmajú nielen vlastnosti takýchto nových slúčenín, ale aj možnosť ich praktického využitia.

Možnosť prípravy organických derivátov titánu určuje jeho postavenie v periodickej sústave. Titán patrí medzi tzv. prvky prechodné, t. j. také, kde sa dopĺňovanie elektrónov nedeje v tej istej elektrónovej vrstve, ale v tej, ktorá je energeticky výhodnejšia. Na rozdiel od prechodných prvkov typické prvky majú všetky valenčné elektróny v jednej vrstve. Tieto okolnosti sa odrážajú v rozdielnej reaktivnosti prvkov typických a prechodných, a preto tvorba slúčenín prechodných prvkov je len zriedkavo obdobná typickým prvkom a ich príprava vyžaduje osobitné metódy. Priame naviazanie alifatického alebo aromatického radikálu na titán sa nedá vykonať metódami, ktoré sú bežné pri príprave organometalických slúčenín prvkov štvrtej hlavnej skupiny (Si, Cr, Pb, Sn).

Nás zaujímajú najviac slúčeniny titánu, v ktorých je organický radikál viazaný na prvok prostredníctvom kyslíka, teda estery kyseliny titaničitej. Jeho príprava je pomerne jednoduchá. Kým napr. estery kyseliny ortokremičitej s fenolom sú už dávnejšie známe, prípravu a vlastnosti ich titánovej obdoby uverejnil až r. 1935 sovietsky bádatel Lučinský. Alifatické titanáty však boli už skôr známe a možno ich pripraviť priamou kondenzáciou chloridu titaničitého s príslušným alkoholom v prostredí petroléteru alebo benzénu, alebo aj bez takéhoto prostredia, keď sa vedľajší produkt reakcie, chlorovodík, viaže amóniakom alebo pyridínom. V prvom prípade si reakcia vyžaduje nadbytok príslušného alkoholu, v druhom postačuje jeho ekvivalentné množstvo.

Aby vlastnosti alifatických titanátov lepšie vynikly, bude výhodné porovnávať reaktivnosť chloridov štvrtej skupiny.

Chloridy kremíka, titánu, zirkónia a tória s etylalkoholom sa esterifikujú do rôzneho stupňa. Podľa tohto stupňa možno naznačiť klesajúce poradie

reaktívnosti od kremíka cez titán, zirkón ku tóriu. To isté poradie je zachované i pri reaktívnosti s vodou. Kým chlorid kremičitý vodou okamžite hydrolyzuje, chlorid toričitý hydrolyzuje vodou už len v nepatrnej miere.

V molekule tetrachloridu sú elektróny centrálného atómu silne polarizované smerom k elektronegatívnym atómom chlóru. V tom poradí, ako stúpa elektropozitívny charakter Si, Ti, Zr, Th, klesá ich schopnosť adovať molekuly alkoholu, lebo postupným nahradzovaním atómov chlóru v molekule tetrachloridu menej elektronegatívnymi alkoxykupinami silne klesá elektropozitívny charakter centrálného atómu. Na reaktívnosť chloridu má vplyv aj sama povaha alkoholu. Napr. reaktívnosť chloridu kremičitého sa zvýši alkoholmi so silne pozitívnym alebo negatívnym indukčným efektom a klesá s rastúcou dĺžkou uhlíkového reťazca alkoholu.

Hygroskopické vlastnosti alifatických esterov a ich schopnosť hydrolyzy súvisia s polarizáciou valenčných elektrónov centrálného atómu. Táto polarizácia nastáva podobne ako pri esteroch, ktoré obsahujú radikály s kladným, ako aj so záporným indukčným efektom. Avšak ester, ktorý obsahuje radikál so záporným indukčným efektom, má väzbu medzi radikálom a kyslíkom pevnejšiu ako pri radikále s pozitívnym indukčným efektom, z čoho vyplýva, že prvé budú stálejšie voči hydrolyze. To isté z uvedených dôvodov platí aj o tepelnej stálosti esterov, ktoré majú radikál so záporným indukčným efektom.

Hydrolyza tetraalkoxyderivátov vedie pri Si a Ti k vzniku priestorových makromolekúl. Hydrolytickým účinkom vody sa odštiepuje alkohol a hydroxylové skupiny centrálného kovového atómu sa môžu ďalej kondenzovať za uvoľnenia vody. Uvoľnená voda spôsobuje ďalšiu hydrolyzu a kondenzáciu. Na vyvolanie polykondenzačného procesu stačí teda nepatrné množstvo vody. Prakticky sa to však robí vlhkým alkoholom. Pretože polykondenzácia prebieha troma smermi, vznikajú priestorové makromolekuly.

Vo všeobecnosti deriváty, kde je len časť atómov chlóru nahradená alkoxykupinou, sú menej stále voči hydrolytickému účinku vody a sú veľmi hygroskopické. Súvisí to s tým, že na centrálny atóm sú viazané atómy chlóru, ktoré sú elektronegatívnejšie ako alkoxykupina, a preto indukujú na centrálnom atóme pozitívnejší náboj. Týmto sa zväčší asociačná schopnosť vody na molekule alkoxyderivátu.

Najznámejším alifatickým titanátom je butyltitanát, ktorý našiel svoje použitie v náterovej technike ako látka odolná voči vyšším teplotám, súťažiaca so silikónovými nátermi.

Hydrolyza butyltitanátu sa najvýhodnejšie robí v alkoholickom prostredí vodou, a to v molárnom pomere dva diely butyltitanátu ku ca 1 dielu vody. Po odstránení rozpúšťadla z hydrolyzačného produktu ostáva podľa použitého

množstva vody menej alebo veľmi viskózný produkt, rozpustný v bežných rozpúšťadlách. Vypálené filmy takéhoto produktu časom hydrolyzujú, čo sa však dá potlačovať rôznymi spôsobmi.

Viacročné pokusy s aplikáciou etylsilikátu pre teplovzdorné nátery nemaly úspech. Naproti tomu butylester kyseliny titaničitej popritom, že sa dá oveľa ľahšie pripraviť, dával dostatočne prílnavé a mechanicky odolné nátery.

Butyltitanát sa v cudzine už vyrába priemyselne. Komerčný produkt je riedka jasnohnedá tekutina s obsahom 80% butyltitanátu a 20% butylalkoholu pri menej než 0,2% chloridov.

Pri pokusoch využiť ho ako natieradlo sa použil — podobne ako etylsilikát — v smesi s etylalkoholom, mletou sludou a titánovou bielobou. Ukázalo sa, že hydrolyza esteru pred použitím natieradla má na film priaznivý účinok, pretože filmy z nehydrolyzovaných náterov pri sušení praskajú.

Robily sa aj pokusy pripraviť butyltitanátové natieradlá s malým obsahom glyptálových živíc. Oproti obdobnému natieradlu s etylsilikátom boli titánové natieradlá veľmi stále pri skladovaní, riediteľné bežnými riedidlami, ako toluénom a rozličnými alkoholmi. Dajú sa striekať alebo natierať štetcom. Filmy vypálené pri vyšších teplotách sú veľmi tvrdé a prílnavé a odolávajú dlhší čas teplotám až 500° C. Z tejto teploty ich možno niekoľkokrát za sebou ochladiť vodou bez popraskania.

Pre lakárske účely sa skúšalo využiť aj iné organické estery titánu, najmä glyceridov, a to buď samotných, alebo v modifikácii s olejmi a fenolovými živícami.

Titánové estery glycerolu možno pripraviť preesterifikáciou 4 mólov glycerínu, 3 mólov butyltitanátu za ohrievania, čo pri funkčných skupinách do reakcie vstupujúcich látok predpokladá možnosť vzniku látky s priestorovými makromolekulami. Produktom reakcie je biela práškovitá látka, vo vode a v iných bežných rozpúšťadlách nerozpustná, a preto prakticky ťažko využiteľná. Rozpúšťa sa len v glyceríne, a to pri 150° C, pričom vznikajú jednoduchšie glyceridy.

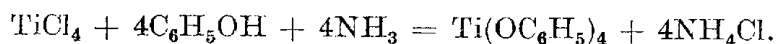
Lejšie výsledky sa dosahujú čiastočnou preesterifikáciou glyceroltitanátov masťnými kyselinami lanového oleja.

Butyltitanátom možno esterifikovať aj ricínový olej. Vtedy je vhodný na prípravu nitrocelulózoých lakov s dobrými vlastnosťami zaschnutých filmov, najmä čo sa týka ich poveternostnej odolnosti, tvrdosti a húževnatosti.

Praktické použitie v lakárstve našly už aj aromatické estery kyseliny ortotitaničitej, a preto sa aspoň v krátkosti o nich zmienim.

Po spomenutom bádateľovi Lučinskom, ktorý prvý opísal trichlórmonofenyltitanát, Funk a Rogler pôsobením nadbytočného fenolu na chlorid titaničitý neskôr pripravili aj tetrafenyltitanát.

Podobne Kraitzer, Winter a Taggart pripravili tetrafenyltitanát pôsobením plynného amóniaku na roztok fenolu v benzéne, do ktorého pridali vypočítané množstvo chloridu titaničitého. Tetrafenyltitanát izolovali po od-filtrovaní chloridu amónneho a po odohnaní benzénu.



Ako sme však zistili, na prípravu aromatických titanátov sa však lepšie hodí metóda preesterifikácie. Ak sa totiž do alifatického titanátu pridá vypočítané množstvo fenolu, fenol vytesní z alifatického titanátu alkohol a sám sa naviaže na titán.

Stupeň preesterifikácie — alkoholýzy — závisí predovšetkým od povahy alkoholov (substituovaného a substituujúceho), od použitého nadbytku alkoholu, od reakčných podmienok a od použitia špeciálnych katalyzátorov.

Aromatické titanáty vo všeobecnosti sú veľmi vysokovrúce kvapaliny, ktoré sú za chladu tuhými, krehkými látkami, červenej farby.

Aromatické titanáty v dôsledku asociácie nemajú pevný bod topenia. Pri zohrievaní najprv mäknú a potom sa roztopia. Prechod zo stavu tuhého do kvapalného je plynulý. Tepelná stálosť aromatických titanátov je vyššia ako alifatických titanátov. Dôležitú úlohu tu má stabilizačný účinok negatívneho indukčného efektu aromatického titanátu. Aromatické titanáty znesú bez rozkladu destilačnú teplotu až 490°C. Ich body varu stúpajú s rastúcou molekulovou váhou substituenta a s počtom substituovaných atómov chlóru aromatickými radikálmi.

Aromatické titanáty vykazujú všeobecne vyššiu stálosť voči hydrolytickému účinku vody ako alifatické titanáty. Vodou ani povarením nehydrolyzujú na kyselinu titaničitú. Vzniknú len čiastočne hydrolyzované aromatické titanáty (látky žltej farby).

Táto väčšia odolnosť voči hydrolyze vodou je dôsledkom negatívneho indukčného efektu aromatického radikálu. Chlórderiváty sú veľmi hygroskopické. Aromatické titanáty sa rozpúšťajú v bežných organických rozpúšťadlách, ako v chloride uhličitom, chloroforme, benzénových uhľovodíkoch, alkoholoch, acetóne a v éteri.

Nechýbaly ani pokusy pripraviť aromatické titanáty srážacími metódami (éterom a acetónom), aby sa obišlo pomerne obťažné izolovanie titanátov z reakčného prostredia vysokovákuovou destiláciou. Zatiaľ sa však nedošlo k vyhovujúcim výsledkom.

Praktickú použiteľnosť aromatických titanátov určuje ich relatívne väčšia stálosť voči hydrolyze a neobyčajne veľká tepelná stálosť. Príprava živíc na podklade možnosti tvorby makromolekúl vhodne voleným spôsobom hydro-

lýzy predpokladá vlastnosti vyžadované izolantmi. Keď sa toto darí pri alkyl-esteroch a arylesteroch kyseliny ortokremičitej za vzniku látok s vhodnými elektroizolačnými vlastnosťami, ktorých najcennejšou vlastnosťou je ich tepelná odolnosť, niet dôvodov, aby sa to nepodarilo aj v prípade organických titanátov, ktoré vykazujú ešte vyššiu tepelnú stálosť a ktorých aj elektrické vlastnosti budú výhodnejšie ako organických derivátov kremíka.

Ďalšia možnosť praktického využitia aromatických titanátov spočíva v tom, že možno nimi modifikovať doteraz používané fenolové živice, ktoré tým získajú na svojich tepelných vlastnostiach.

S dobrým výsledkom sme skúmali aj možnosť kondenzácií tetrakrezylo-titanátov a xylenyltitanátov s formaldehydom na živičné produkty.

Vyskytly sa tu však veľké prekážky, vyplývajúce z kondenzačnej reakcie medzi formaldehydom a fenolickým jadrom, pretože reakciou vznikajúci vedľajší produkt — voda — za daných reakčných podmienok čiastočne hydrolyzuje fenolický titanát. Bolo možné nájsť spôsoby racionálne zabrániť hydrolyze. Podarilo sa nám pripraviť dobre rozpustné formaldehydové živice nie príliš vysokých molekulových váh. Na prípravu fenylyltitanátových formaldehydových kondenzátov sa dá použiť aj hydrolýzou predkondenzovaný butyltitanát, ktorý tiež možno fenolickými látkami preesterifikovať a vhodným spôsobom ďalej skondenzovať s formaldehydom. Prilnavosť týchto živíc na kovové plochy je dobrá. Neuspokojuje nás však ich pomerne malá pružnosť, ktorú však možno modifikáciou inými živícami zlepšiť, a určitý sklon ku slabej hydrolýze, ktorý sa objavuje po dlhodobom starnutí vo veľkej vlhkosti.

Treba zdôrazniť, že výskum organických titanátov je ešte len v začiatkoch a o vykonaných prácach, najmä v odbore štúdií vzniku vysokomolekulových látok, nie sú poruke takmer nijaké literárne záznamy. Je však isté, že ak sa podarí preklenúť počiatočné ťažkosti v ich výskume, rad syntetických živíc sa obohatí novými produktmi špecifických vlastností.

V posledných rokoch odborné plastikárske časopisy stále častejšie prinášajú články o nenasýtených polyesterových živiciach. Keďže sa uvažuje zaviesť ich výrobu aj v našej republike, domnievam sa, že sa mi nebude zazlievať, ak sa ešte v krátkosti zmienim o ich prípravách, použití a vlastnostiach.

Nenasýtené polyesterové živice patria do radu alkydov, v ktorých jeden zo základných komponentov obsahuje dvojitú väzbu. Najčastejšie sú to nenasýtené alifatické alkoholy alebo nenasýtené dikarbónové kyseliny.

Chemické reakcie, ktorými možno pripraviť nenasýtené polyester, sú veľmi početné, a preto naznačím len typy reakcií, ktoré už našly v priemysle plastických látok svoje opodstatnenie.

Tieto reakcie sa zhruba dajú rozdeliť na dve skupiny. Prvá skupina predstavuje reakcie založené na syntéze karbonylchloridu alebo chloridov

nasýtených i nenasýtených kyselín s nasýtenými a nenasýtenými jednomocnými alebo viacmocnými alkoholmi.

Druhá skupina reakcií shrňa prípravy nenasýtených polyesterov, založených na kondenzačných reakciách ditopických alkoholov s dikarbónovými nenasýtenými kyselinami.

Ako príklady prvej skupiny reakcií by som uviedol polyester označenia *Columbia rezin 39*, ktorý je po chemickej stránke etyléndiglykolbisalylkarbonátom, pripraveným z alylalkoholu a fosgénu cez alylchloroformiát, ďalej kondenzujúci s etyléndiglykolom na živicu uvedeného chemického názvu. *Columbia rezin 38* využíva tie isté reakcie, len etyléndiglykol nahradzuje etylénglykolom alebo v prípade ďalšieho označenia živice glycerínom.

K tomuto typu živíc sa dajú ešte priradiť nenasýtené estery, vznikajúce reakciami aryldiolov alebo alkyldiolov s alylchloroformiátom. Ich príkladom je dialyl-2,2-bis-3-chloro-4-hydroxyfenylpropándikarbonát alebo dialyl-2,2-bis-3,5-chloro-4-hydroxypropándikarbonát. Počiatočným materiálom na ich prípravu je dihydroxydifenylpropán (*Dian*), ktorý sa nachlórjuje na dichlórdián a nechá sa skondenzovať s alylchloroformiátom.

Príkladom fosfonátového typu polyesteru môže byť dialylbenzénfosfonát, pripravovaný z dichlórfenylfosfínu cez dichlórfenylfosfínoxid kondenzovateľný alylalkoholom za prítomnosti pyridínu.

Z polyesterov tohto typu možno ešte uviesť aloxysilány alebo alylestery kyseliny ortotitaničitej s maximálnym tetrastupňom esterifikácie alebo viacmenej substituované parafinickými radikálmi. Tetraestery kyseliny ortokremičitej alebo titaničitej vznikajú z chloridov silícia alebo titánu katalyzovanou kondenzáciou za chladenia. Tieto látky ľahko polymerujú alebo kopolymerujú s inými typmi polyesterov, čím umožňujú ďalekosiahle zlepšenie tepelnej odolnosti a stálosti bežných polyesterov. Veľký vplyv na teplovzdornosť polyesterov sa v poslednom čase pripisuje aj kopolymerácii bežného malénového polyesteru s trialylkyanurátom, ktorý sa dá pripraviť z alylalkoholu a kyanurchloridu.

Druhá skupina kondenzačných reakcií na prípravu nenasýtených esterov je vlastne rôznym variantom nenasýtených a nasýtených reaktantov.

Z radu týchto je najznámejší dialylftalát, pripravovaný kondenzáciou anhydridu kyseliny ftalovej s alylalkoholom a zastupujúci reakčný typ nasýtených dikarbónových kyselín s nenasýtenými jednomocnými alkoholmi.

K tomuto typu uvediem ešte dialyladipát z kondenzácie kyseliny adipovej s alylalkoholom a dialyldiglykolát ako produkt reakcie kyseliny diglykolovej a alylalkoholu.

Príkladom kondenzácie nenasýtených dikarbónových kyselín s nenasýtenými dvojmocnými alkoholmi nech je dialylmaleát ako kondenzačný produkt kyseliny maleínovej a alylalkoholu.

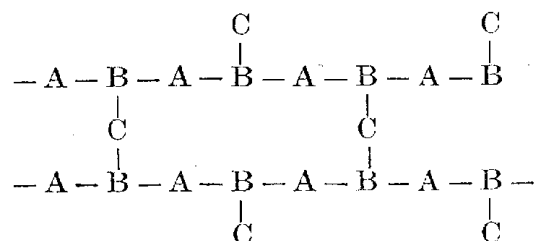
Reakcie nasýtenej alebo nenasýtenej organickej monokarbónovej kyseliny s nenasýteným jednomocným alkoholom zastupuje prípad kondenzácie kyseliny metakrylovej s alylalkoholom na alylmetakrylát, ktorý možno pripraviť aj alkoholózou metylmetakrylátu alylalkoholom.

Ako príklad polyesteru s nasýtenou složkou monokarbónovej kyseliny s nenasýteným alkoholom uvádzam alyllaktát alebo alylacetát.

V priemysle sa u nás bude pravdepodobne najviac aplikovať reakčný typ kondenzácie nenasýtenej dikarbónovej kyseliny s nenasýtenými dvojmocnými alkoholmi. Z takýchto esterov je najznámejší etylénglykolmaleát, syntetizovaný z anhydridu kyseliny maleínovej a etylénglykolu.

Nenasýtené polyestery maleínového typu sú viac alebo menej viskózne kvapaliny o molekulovej váhe nepresahujúcej 1000. Teplom pomerne ľahko polykondenzujú a intermolekulove polymerujú na gumovité produkty, najmä pri katalytickej účinnosti kovovej soli. V tejto forme, keďže sú rozpustné v acetóne, butylacetáte, xylole a v glyceridoch mastných kyselín vysýchavých rastlinných olejov, sú vhodnými lakárskymi živícami alebo spojivami skla, sludy, kovov atď. Na prípravu odliatok, vytvrdzovateľných pri nízkych teplotách, a na prípravu vrstvených materiálov sa v tejto forme nehodia. Spôsobilosť pre tieto posledne menované použitia nadobúdajú až rozpustením ešte negumovitej formy polyesteru v monomérnych uhľovodíkoch schopných polymerácie, ako sú styrén, metakrylové a akrylové estery alkoholov, vinylacetát, dialylftalát atď.

Pri dispergovaní v týchto látkach nie je podstatná, aj keď je nevyhnutná, rozpustnosť; naproti tomu nevyhnutná je možnosť vzájomnej kopolymerácie, čo vedie k vzniku čirej látky s trojrozmernou stavbou makromolekúl. Kopolymerácia prebieha pôsobením tepla za prítomnosti špeciálnych katalyzátorov, ako sú napr. organické peroxydy. Túto kopolymeráciu možno znázorniť takto:



V tejto schéme A predstavuje zvyšky nasýtených dvojmocných alkoholov, B predstavuje zvyšky nenasýtených dikarbónových kyselín, C spojovacie články — mostíky monomérov, schopných polymerácie.

Zo schémy vidieť, že tvrdnutie nastáva — obdobne ako pri vulkanizácii kaučuku — zapojením mostíkov medzi nenasýtené molekuly polyesteru. Nanačovaná schéma nielenže nám umožňuje urobiť si predstavu o priebehu spôsobu vytvrdzovania, ale nám predpovedá aj vlastnosti produktu vznikajúceho podľa tejto schémy.

Vo všeobecnosti z chemickej stavby makromolekulových látok sa dá usúdiť na mechanické vlastnosti: v prípade reťazovitého tvaru makromolekúl najmä na pevnosť v ohybe; z hustoty priestorovej siete popri množstve a charaktere polárnych skupín na elektrické vlastnosti; v prípade kopolymerácie etylénglykolmaleátu so styrénom alebo metylmetakrylátom možno povedať, že výsledný kopolymerát bude o to krehkejší, o čo bližšie budú ležať spomínané spojovacie mostíky. V smysle uvedeného by sa teda zvyšovanie ohybnosti kopolymerátu malo dať aspoň teoreticky upravovať týmito praktickými:

1. vhodným oddialením miest nenasýtenosti v stavbe vyšších nenasýtených dikarbónových kyselín do molekuly polyesteru (dlhou molekulou složky B),

2. zavedením nasýtených dikarbónových kyselín, ako napr. ftalovej alebo adipovej, do reťazcov polyesteru s pravidelnou nenasýtenosťou, alebo aj adovaním nenasýtených slúčenín, ako izoprénu, terpénov, cyklopentadiénu atď.,

3. použitím vyšších nenasýtených alkoholov, glykolov alebo polyglykolov (dlhá molekula komponentu A),

4. tvorbou mostíkov pomocou osobitne vybraných monomérených slúčenín.

Z uvedeného možno usúdiť, že vlastnosti polyesterov, najmä už upravených na kopolymeráciu, možno meniť vo veľmi širokom rozmedzí. Túto možnosť treba využiť pre rôzne účely upotrebenia polyesterov. Polyestery na výrobu odliatok, najmä takých, do ktorých sa majú zaliat rôznorodé materiály, ako papier, guma, kovy, sklo atď., budú vyžadovať inú zostavu uvedených štyroch základných faktorov, vplývajúcich na konečné vlastnosti vytvrdenej látky, ako živice pre vrstvené materiály.

Problém najvhodnejšieho zloženia polyesteru a jeho kopolymerovateľnej smesi sa nám ešte nepodarilo riešiť pre celú oblasť požiadaviek. Zato však recepty na výrobu nenasýtených polyesterových smesí, vhodných ako spojivá vrstvených materiálov, považujeme už za vyhovujúce.

Od spojiva na impregnovanie papiera, bavlnených a sklenených textílií za účelom ich spracovania na lamináty kontaktným alebo nízkotlakovým lisovaním sa vyžadujú tieto vlastnosti:

1. musí byť dobre tekuté, aby mohlo presakovať do impregnovaných látok,

2. nesmie za tvrdenia vytvárať voľu ani iné reakčné produkty, ktoré by mohli viesť k nehomogenitám výrobkov a byť zdrojom bublín a prasklín,

3. musí dobre spojovať vrstvy plnidla alebo stužovadla,

4. musí v krátkom čase tvrdnúť, pokiaľ možno pri nízkej teplote a nízkom alebo nijakom tlaku,

5. musí byť pri obyčajnej teplote dostatočne stále, aby sa dalo skladovať.

Polyesterovými smesami takýchto vlastností možno pri minimálnych tlakoch a nízkych teplotách ľahko vyrábať výlisky o ploche niekoľko metrov (m^2). Technika výroby takýchto predmetov je už takmer všeobecne známa, a preto sa ňou nebudem zapodievať, ale poukážem v rýchlosti ešte na najdôležitejšie vlastnosti vytvrdených polyesterových smesí.

Teplým tvrdením polyesterových smesí s obsahom uhľovodíkov schopných kopolymerácie, vhodných sikaťívov a katalyzátorov možno vytvoriť materiály o najrôznejších mechanických vlastnostiach.

Môžu mať elasticitu gumových smesí alebo môžu vykazovať veľkú tvrdosť. Vytvrdené sú číre, bez chuti a zápachu, značných mechanických pevností, vynikajúcej odolnosti voči vlhkosti, rozpúšťadlám a účinkom reagentí. Pozoruhodné sú aj ich elektrické vlastnosti, málo sa meniace teplotou a frekvenciou. Ich mechanické vlastnosti v rozmedzí teplôt $-50^{\circ}C$ až $+150^{\circ}C$ sú málo premenlivé. Ich adhézia ku sklenenému vláknu je takmer bezpríkladná. Neprekvapí nás preto, keď pri sklenej tkanine, nízkotlakovo spojenej glykolmaleátovým polyesterom, môžeme dosiahnuť tieto mechanické hodnoty:

pevnosť v ťahu	3240 kg/cm ² ,
pevnosť v tlaku	2600 kg/cm ² ,
pevnosť v ohybe	4430 kg/cm ² ,
pevnosť v ohybe razom	150—600 kg/cm ² .

Pre svoju ľahkú spracovateľnosť a formovateľnosť poskytujú polyestery jedinečnú možnosť náhrady farebných kovov.

Záverom znova zdôrazňujem, že nenasýtené polyesterové živice nie sú len vhodným spojivom na výrobu vrstvených výrobkov, ale ich cenné vlastnosti sa začínajú dobre využívať aj v iných výrobných odvetviach. Používajú sa:

1. v lakárskej technike na chemicky odolné ochranné a ozdobné nátery, ako aj na izolačné smalty na dróty,

2. na prípravu plastických látok, lisovateľných pri nízkom tlaku,

3. na impregnáciu vinutí točivých elektrických strojov,

4. na prípravu odliatok, zalievacích látok a na úpravu vedeckých a muzeálnych preparátov,

5. na ciele fotoelastických výskumov.

Keďže polyestery sú pre nás ešte stále pomerne málo známou plastickou látkou, je na našich odborníkoch, aby im venovali potrebnú pozornosť a ich rozvoj a aplikácie v znárodnenom priemysle priviedli k takému rozmachu, aby znamenali citelný prínos pre naše socialistické hospodárstvo a tak priniesli plný úžitok pri výstavbe nášho štátu.

LITERATÚRA

1. Canad. Paint Varnish Mag. 25, č. 12 (1951).
2. Hanic F., *Organické deriváty titánu* (dizertačná práca).
3. Arbusov B. A., Izajeva E. G., Ž. obšč. chim. 22 (1952).
4. Kraitzer J., Mc Taggart, Winter K., C. C. A. 42 (1948).
5. Chemik 9 (1948).
6. Chaternuch L., Výskumná zpráva VUKI/112.
7. Lazar; Výskumná zpráva VUK I/106.
8. Mod. Plast. 29, č. 11 (1952).
9. Chaternuch L., Výskumná zpráva UKI/72.
10. Simons J. H., *Fluorin Chemistry*.
11. Habadová, Laboratórna zpráva VÚPH-8.
12. Chim. Paint 14, č. 7 (1951).
13. Kunststoffe 42, č. 9 (1952).
14. Plast. Instr. Trans. 20, č. 41 (1952).
15. Izv. AN SSSR, Otd. chim. nauk, č. 3, V—VII (1952).