

## Literatúra

1. R. W. Strehlenert: Pap. Fabr. 18, 159, (1920) Chem. Zeitung 44, 160, 1920.
2. R. W. Strehlenert: DRP 266096, 308144, 310819, 341857.
3. H. Kraft Ueber die Sulfonierungsvorgänge und Sulfonierungsprodukte bei der Sulfitzellstoffkuchung. Tomas & Hubert, Weida in Thür., 1928.
4. C. G. Schwalbe-E. Becker: Angew. Chemie, 32, 229 (1919); Vogel (6).
5. E. Hägglund: Holzchemie, Akad. Verlagsges Leipzig 1939, str. 252.
6. H. Vogel: Sulfitzellstoff-Ablauge u. ihre Verwötung, Stuttgart, Enke 1939.
7. A. M. Partanský-H. K. Benson: Pap. Tr. Journal No 7, Febr. 81 (1936)
8. Q. P. Peniston, I. L. McCarthy: Jour. Amer. Chem. Soc. 1324-32 (1948).
9. O. Giller: ref. E. Hägglund (5), str. 306.
10. E. Hägglund: Holzchemie, I vyd. str. 210, Leipzig 1928.
11. E. Hägglund, T. Jehnson: Svensk. Kem. Tid. 41, 55, (1929) ref. Pap. Tr. Journal, 7, 81, (1936).
12. F. E. Brauns: Tappi 4, 157, 1949.
13. H. Erdtman: Tappi, 8, 346, 1949.
14. P. W. Lange: Svensk Pap. Tidning, Vol. 47, 262, (1944)
15. W. Sandermann: Svensk Pap. Tid. 4, 43, (1938)
16. K. Freudenberg: Pap. Fabr. 4, 34, 1938.  
K. Freudenberg, F. Klink: Ber. 73, 1369 (1940).
17. K. Freudenberg: Das Papier 1, 209, (1947).
18. A. Wacek: Internationaler Holzmarkt, 20, 10, (1949).
19. Willstätter: Ber. 46 (II) 2401 (1913), Pap. Fab. 34, 287, (1939).
20. E. Schütz: Holzforschung, 2, 33-36 (1948).
21. C. Kullgren: Svensk Kem. Tid. 44, 15 (1932)  
ref. Hägglund vid 5. (str. 153).
22. K. Freudenberg, F. Sohns, Ber. 66, 262 (1933).
23. E. Hägglund, T. Johnson, L. Holger Trygg: Cellchem. 2, 30, 1930.
24. P. Klasson: Ber. 53, 705, 1862-4 (1920)
25. G. Racky: Pap. Fabr. 18/19, 121 (1941)
26. R. Boríšek: Analyt. metódy pre sulfit. výluh, Pap. a cel.
27. O. Kress-E. H. Voigtman. P. T. I. Ang. 17, 73, (1933).
28. Patentná literatúra: Zellstoff u. Pap. 10, 456 (1936).
29. H. Vogel: Sulfitové výluhy, Basilej 1948, Wepf & Co.
30. A. Schrohe: Pap. Fabr. 241, 1928.
31. W. Schmid: Pap. Fabr. 573 (1930).
32. H. K. Benson: Pap. Trade Journal, 20, 229, (1932).
33. A. Werth: Zellst. u. Pap. 10, 456 (1936).

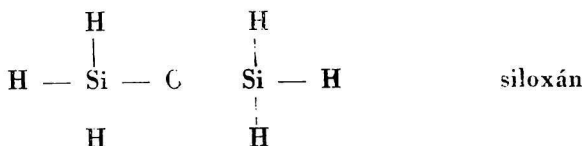
## Silikony

VOJTECH BYSTRICKÝ

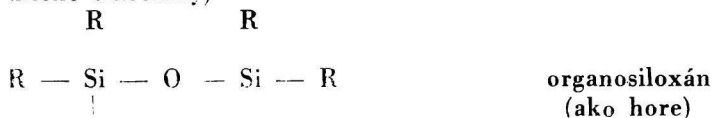
Organicko-kremičitým slúčeninám už počiatkom tohto storočia veľkú pozornosť venoval Frederic S. Kipping, ktorý spolu so svojimi spolupracovníkmi položil základy organickej chémie kremíka a tým aj dnešnej makromolekulárnej chémie silikonov. V tejto súvislosti je zaujímavé pripomenúť si výrok Friedericha Wöhle-

ra z r. 1863, ktorý — hovoriac o slúčeninách, obsahujúcich kremík viazaný na uhlík cez kyslík alebo síru — povedal: „Verím, že jeden z týchto vzorcov znázorňuje pravú štruktúru molekuly, ale v každom prípade je mimoriadne zaujímavé, že táto slúčenina je utvorená podľa pravidiel organickej chémie, v ktorej kremík má úlohu uhlíka. Možno, že bude počiatkom serie podobných slúčenín, známych dnes ako slúčeniny uhlíka, a teda počiatkom nového odvetvia chémie — chémie kremíka“. Tieto priam prorocké slová sa v našich časoch splnili. Chémia organických slúčenín kremíka a najmä chémia plastických látok silikonového typu znamená nástup nového, zvlášť dôležitého odvetvia chémie.

Základné typy látok, s ktorými sa budeme v chémii kremíka stretávať, možno hrnúť takto:

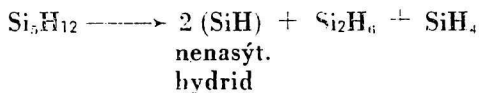


(reťazce, dvojrozmerné rozvetvenie, priestorová štruktúra, cyklické slúčeniny)

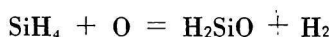


makromolekulárny  
polymerát resp. polykondenzát                      silikon

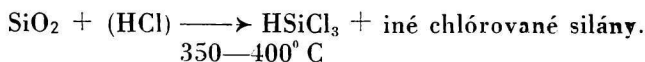
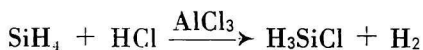
Najjednoduchšou slúčeninou kremíka je jeho slúčenina s vodíkom  $\text{SiH}_4$ , základný typ silánov. Vzniká pôsobením minerálnych kyselín na  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .  $\text{Mg}_2\text{Si}$  vzniká redukciou kysličníka kremičitého  $\text{SiO}_2$  kovovým horčíkom. Vyššie silány ako  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  nie sú známe, lebo tieto látky sú veľmi nestabilné. Rozklad silánov prebieha podľa rovnice:



Oxydácia silánov prebieha explozívne:



Pôsobením chlorovodíka v prítomnosti chloridu hlinitého vznikajú chloridy silánu. Trichlórsilán vzniká ľahšie pôsobením bezvodého HCl na  $\text{SiO}_2$ , pričom sa tvorí trichlórsilán, chlorid kremičitý, ako aj vyššie chlórované silány. Frakciou destiláciou možno z tejto smesi izolovať trichlórsilán.



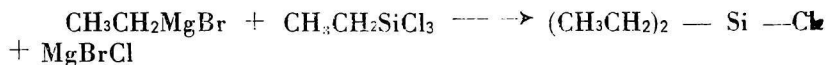
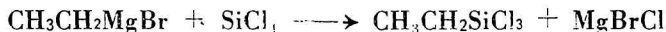
Chlórované silány sa dajú metylovať pôsobením kovových alkyllov, napr. dimetylcinkom. Tvorja sa ďalej amíny, estery a podobne. Ďalšou dôležitou reakciou silánov je hydrolyza, ktorou vznikajú labilné silanoly:



Hydrolyticky vzniklé silanoly sú veľmi nestále látky, ktoré sa za odštiepenia vody ihneď kondenzujú ďalej na látky typu  
 $-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} -$  siloxány.

Hydrolyzou a kondenzáciou organochlórsilánov vznikajú organosiloxány — základné látky silikonov.

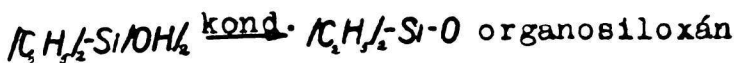
Výchozíe látky pri ich syntéze sú alkyl- alebo aryl-halogenilány. Najstaršiu metódu na prípravu týchto základných látok vypracoval už roku 1904 Kipping. Pozostáva v pôsobení chloridu kremičitého na Grignardovo činidlo podľa tejto schémy:



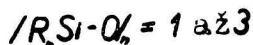
Ďalšou možnosťou získania organohalogenilánov je pôsobenie sodíka s organickými halogenidmi na  $\text{SiCl}_4$  podľa Wurtz-Fittiga, alebo reakciou  $\text{SiCl}_4$  s alkylmi kovov, napr.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$ .

Najnovšia metóda priamej syntézy organochlórsilánov sa zakladá na reakciách  $\text{SiCl}_4$  s nenasýtenými uhľovodíkmi pod tlakom v prítomnosti kovových chloridov ako katalyzátorov.

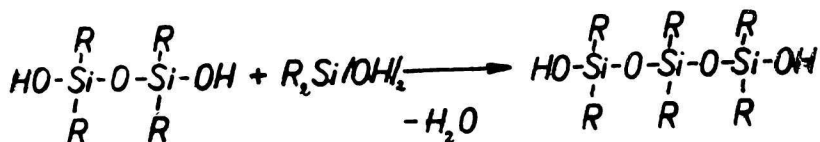
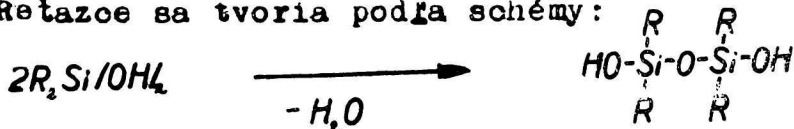
Organochlórsilány sa hydrolyzujú na organosilanoly čiže silikoly, ktoré sa ihneď ďalej kondenzujú na organosiloxány:



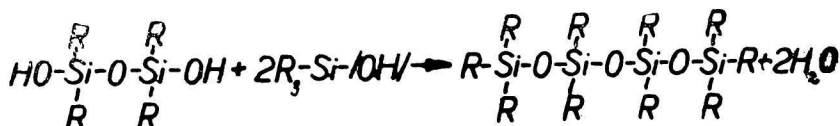
silikon všeobecného vzorca



Reťazce sa tvoria podľa schémy:



Reťazec sa končí:



Rýchlosť kondenzačnej reakcie silanolov závisí na veľkosti skupiny R. Nižšie alkylsilanolý kondenzujú sa tak rýchlo, že nemožno získať silanol ako monomér. Naproti tomu difenylsilanol  $(C_6H_5)_2-Si-(OH)_2$  možno izolovať ako bielu práškovitú látku, ktorá sa pri  $100^\circ C$  rýchlo ďalej kondenzuje.

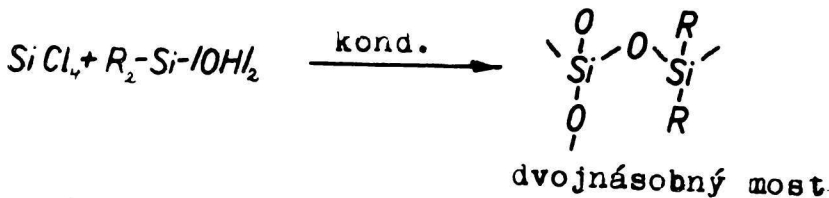
Kyslíkové mosty medzi lineárnymi reťazcami môžu vzniknúť týmito reakciami:

1. Kondenzáciou rozličných silanolov

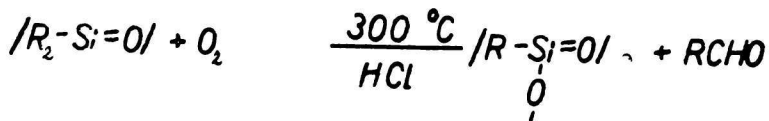


jednoduchý most

2. Hydrolýzou  $SiCl_4$  a dialkyldichlórsilánu resp. príslušného silanolu

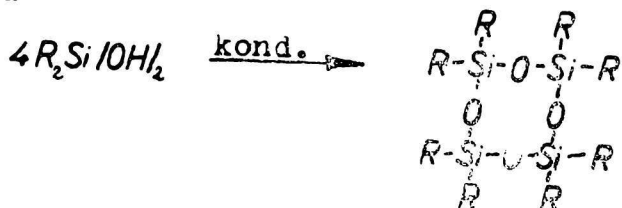


3./oxydáciou organosiloxánu



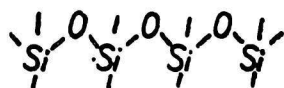
Za tenla vzniká ďalej spracovateľná silikonová živica.

Cyklické polyorganosiloxány typu  $\text{/R}_2\text{-Si=O/}_n$  vznikajú

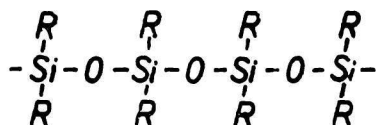


Štruktúra silikonov typu  $\text{/R}_2\text{-Si=O/}$  v porovnaní so štruktúrou kremeňa sa javí takto:

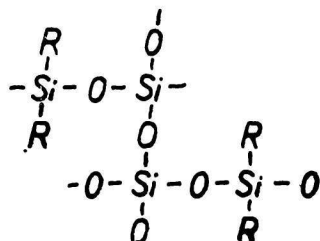
štruktúra kremeňa



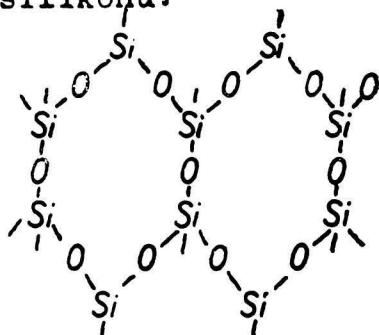
reťazec silikonu



lineárne rozvetvenie  
silikonu



## cyklická štruktúra silikónu.



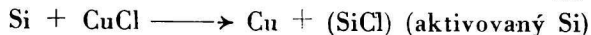
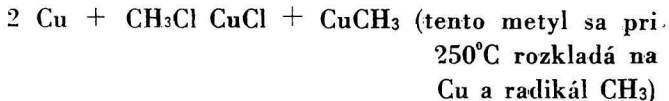
Trojrozmerným rozvetvením dostaneme sa k priestorovej štruktúre silikónov.

Počet organických substituentov R určuje stupeň rozvetvenia, počet bočných väzieb reťazcov, a tým aj rozpustnosť, bod topenia a podobne. Druh skupiny R určuje mechanické a chemické vlastnosti silikónu.

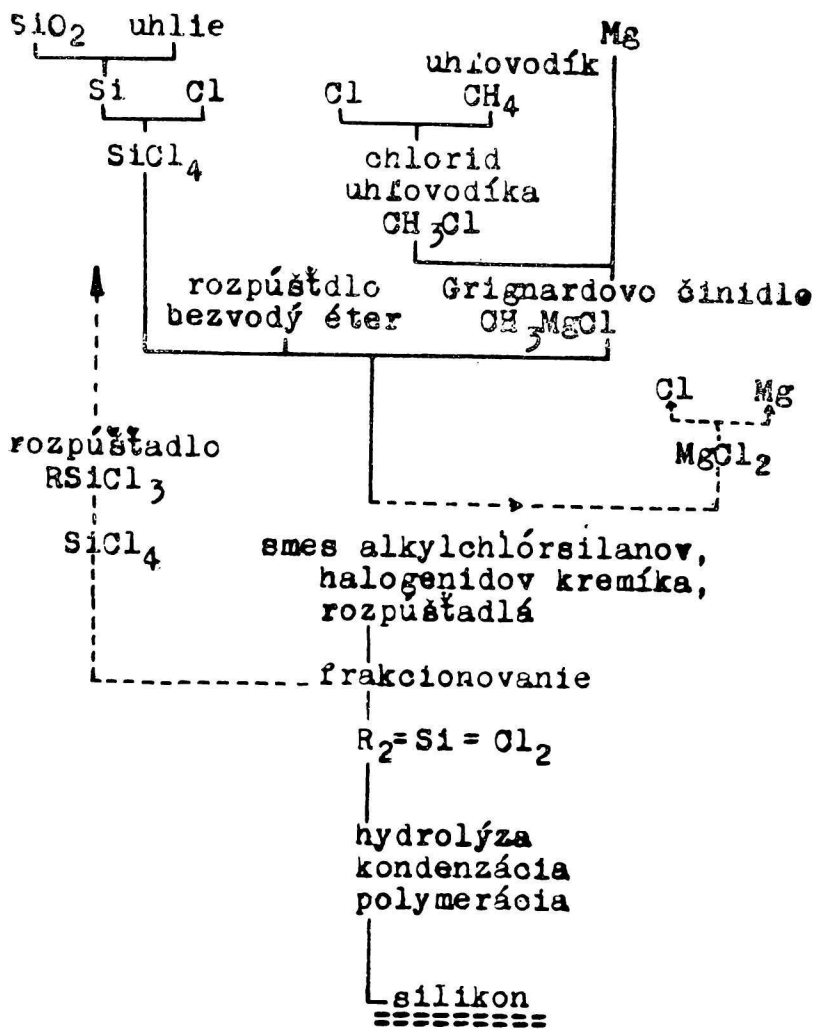
Starší spôsob technickej výroby silikónov sa zakladá na spomenutej už Grignardovej metóde. Celý postup možno schematicky znázorniť (viď obrazec na str. 416).

Technické prevedenie tejto metódy je sťažené tým, že sa pracuje v prostredí nadmieru zápalného bezvodého éteru a že treba stále odstraňovať  $MgCl_2$ , vznikajúci vo veľkom množstve reakciou.

Technicky výhodnejšia je metóda vypracovaná Rochowom, pri ktorej sa docieli priama reakcia medzi elementárnym kremíkom a alkyl- alebo arylhalogenidom pri teplotách okolo  $300^{\circ}C$  v prítomnosti medi ako katalyzátora. Používa sa sliatina medi a kremíka v pomere 9:1. Reakcia prebieha v plynnej fáze v pyrexovej trubici. Podľa Rochowa prebiehajú tieto reakcie:



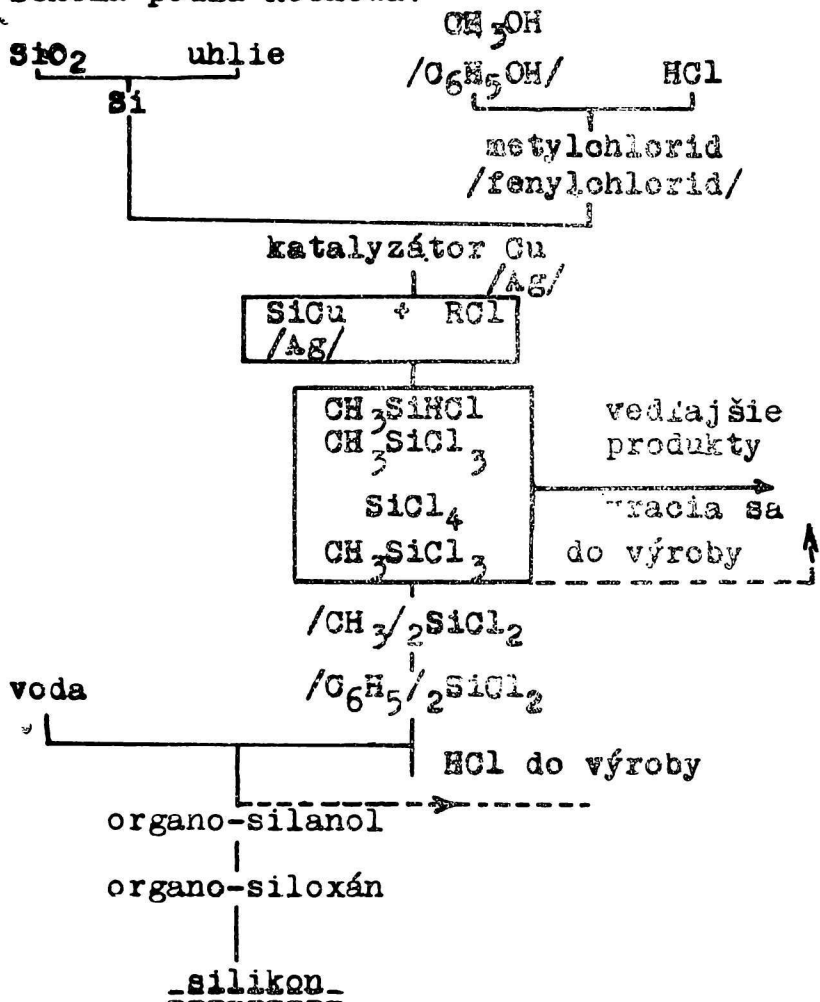
dimetyldichlórsilán



Primiešaním dusíka do reakčného priestoru možno dosiahnuť až 80% hlavného produktu. Pri výrobe difenyldichlórsilánu treba miesto Cu použiť ako katalyzátor Ag.

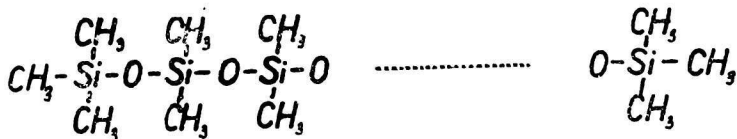
Na západe sú to americké spoločnosti General Electric, corning glass a Dow corning, ktoré vlastnia väčšinu amerických, anglických a kanadských patentov, týkajúcich sa silikonov. Sovietsky sväz ale nezaostáva ani v tomto sektore výskumu a techniky a zprávy v sovietskych odborných časopisoch o najnovších pokrokoch na tomto poli sú veľmi početné. Z význačných ruských pracovníkov treba spomenúť najmä K. A. Andrianova, V. Ipatieva, B. Dolgova, S. N. Ušakova a E. M. Sošestvenskú.

Schéma podľa Rochowa:



Silikony sú látky, ktorých konzistencia siaha od olejov a másti cez plastické a elastické látky až po tvrdé živice. Všetky tieto látky sa vyznačujú neobyčajnou termálnou a chemickou odolnosťou.

Silikonové oleje sú prevažne složené z polysiloxánov s reťazovou molekulou:





Tieto oleje predstavujú vždy smes makromolekúl s rozličnou molekulovou váhou. Usmernením polymerácie možno vyrobiť oleje so žiadanou viskozitou. Viskozita silikonových olejov sa nemení v značnom teplotnom rozmedzí, parciálny tlak ich pár je veľmi nízky. Hodia sa pre difúzne pumpy, ako mazadlá a podobne. Zvláštna a úspešná aplikácia silikonových olejov je na mazanie pekárskeho náradia na chlieb. Jedno mazanie stačí na upečenie 150 až 200 chlebov (1).

Ak polymerácia prebieha ďalej, utvoria sa produkty konzistencie tukov, hodiace sa tiež ako mazadlá na masťovanie kohútov a zábrusov (zvyšky sa výhodne odstránia 1,1-dichlóretánom). Používajú sa na rozličné špeciálne účely, ako napr. v aeromykologii. Na sbieranie bakteriálnych spór zo vzduchu sa používajú skielka potreté vazelínou. Za určitých okolností treba tieto skielka vystaviť veľmi nízkym teplotám až  $-48^{\circ}\text{C}$ . Tu sa osvedčila silikonová masť, ktorá nemení svoju konzistenciu v rozmedziach  $-75^{\circ}\text{C}$  až  $200^{\circ}\text{C}$ . Umožňuje to súčasne sterilizovať skielka horúcim vzduchom pri 180 stup. C. (2).

Silikonové živice sa tvoria už opísanými spôsobmi. Pri použití vyšších alkylových homologov sa dostávajú produkty s nižšou teplotnou rezistenciou. Používajú sa aj kombinácie alkyl- a arylsilánov. Alkyletoxysilán hydrolyzou dáva silikonovú živicu typu



Vďaka ich mimoriadnym elektroizolačným vlastnostiam a odolnosti oproti vysokým teplotám, hodia sa tieto živice predovšetkým pri stavbe elektromotorov a transformátorov. Pri ich použití je zaručený normálny chod pri stálnej teplote  $175^{\circ}\text{C}$  a dovolené je i mimoriadne zvýšenie na  $200^{\circ}\text{C}$ . Toto umožňuje zmenšiť rozmery elektromotorov o 25 až 50%, pri stavbe transformátorov je možné zmenšenie dokonca v pomere 1:10.

Veľmi sa osvedčili laky, ktoré majú ako základ silikonové živice, lebo majú vysokú teplotnú a chemickú odolnosť. Známe sú aj termoplastické silikonové živice.

Zo silikonových živíc sa dajú vyrobiť priesvitné fólie hrúbky 0,023 až 0,12 mm, ktoré v teplotnom rozmedzí  $-30$  až  $+180^{\circ}\text{C}$  majú nezmenenú ohybnosť. Používajú sa na zvláštne účely v radarovej technike.

Skupinou pre seba sú silikonové elastoméry — Silastics. Monomérom tohto silikonového kaučuku je dimetyldihydroxysilán. Ani štvormesačným zahrievaním na  $200^{\circ}\text{C}$  alebo 48 hodinovým zahrievaním na teplotu  $300^{\circ}\text{C}$  nemení tento kaučuk vôbec svoje výborné mechanické vlastnosti (obyčajný kaučuk už zahrievaním na  $145^{\circ}\text{C}$  sa stáva lepkavým). Ochladením tuhým  $\text{CO}_2$  a acetónom na  $-63^{\circ}\text{C}$  nestráca na ohybnosti. Aj ostatné vlastnosti tohto nového elastoméru určujú vhodnosť jeho použitia pri extrémnych teplotných podmienkach, ako napr. v stratosférických lietadlách a pod.

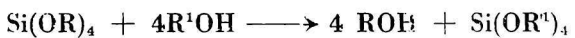
Silikony sa používajú aj ako prísady na glejenie papierov. Na príklad na výrobu papierov do plynových masiek sa papier impregnoval parami metylchlórsilánov. Neskoršie sa ukázalo, že určitý druh silikonu v roztoku toluenu možno používať na glejenie papierov priamo v hľadri. Množstvo silikonu, potrebné na optimálne vyglejenie, je veľmi malé. Glejenie silikonovými živcami sa preto výhodne používa tam, kde treba kombinovať malý obsah živice v papieri s maximálnym vyglejením (6).

Látky typu  $R_3SiOR$  sa ukázali byť výbornými antidetonačnými prísadami do pohonných smesí.

Fa. Goodrich dala do predaju bielu práškovitú látku, ktorú pomenovala „Silica white“. Táto látka dodáva kaučuku tie isté vlastnosti ako „carbon black“, ale kaučuk nefarbí.

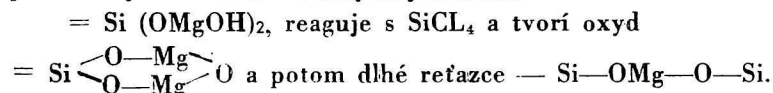
Silikony sa osvedčili aj v zubnej technike.

Osobitnou skupinou sú silikonové estery, ktoré sa tvoria výmennou reakciou z nižších alkylortosilikátov a vhodného alkoholu



Reakcia prebieha za tepla a použitia vhodného katalyzátora. Silikonové estery sa používajú pri výrobe matric na presné odliatky, ako rozpúšťadlo na farby a ako prenášače tepla (3).

Pozoruhodný je patent, podľa ktorého pôsobením  $SiCl_4$  zvyšuje sa pevnosť v ťahu azbestových vlákien až trojnásobne. Azbest, pozostávajúci zo štruktúrálnych jednotiek



Takto preparovaný azbest sa vyznačuje väčšou pevnosťou pri trhaní a väčšou hustotou oproti azbestu nepreparovanému.

Vo Veľkej Británii vypracovali spôsoby na výrobu modifikovaných silikonových živíc. Výhodne sa používa tetraalylsilikát  $Si(CH_2CH=CH_2)_4$ , ktorý sa môže polymerovať s metylmetakrylátom. Ako katalyzátor slúži benzoylperoxyd. Výsledný kopolymér je tvrdší ako obyčajný metylmetakrylát, známy ako organické sklo. Podobne možno ko-polymerovať styrén alebo butadien s tetraalylsilikátom alebo tetrafurfurylsilikátom (4).

Pôsobením metylchlórsilánových pár pri normálnej teplote a parciálnom tlaku asi 200 mm Hg na vlhký povrch rozličných keramických látok, dreva, papiera, textílií, kože a podobne, utvorí sa hydrolyzou a kondenzáciou jemný submikroskopický film, lipnuci pevne na povrchu a majúci výbornú schopnosť odpudzovať vodu. Hrúbka tohto filmu je približne  $10^{-5}$  cm. Keramické časti elektrických prístrojov, potiahnuté týmto ochranným filmom, vyznačujú sa mimoriadnym elektrickým odporom (200.000 megaohmov oproti 15—70 megaohmom pri obyčajnej glazúre).

Ochranné filmy polysiloxánov sa použili aj na ochranu strelíva pred koróziou. †

Látke, pre ktorú sa ešte nenašlo vhodné použitie, hovorí sa „škákajúci tmel“. Táto látka sa chová pri pomalom stvárňovaní plasticky, proti nárazom elasticky. Ponechaná sama na seba, rozťečie sa pod tlakom vlastnej váhy na veľmi viskóznou tekutinu.

Pôsobením silánov na vlnené vlákna možno pripraviť takú vlnu, ktorá nemá splšťovacie vlastnosti a vyznačuje sa mimoriadnou odolnosťou proti sbehnutiu sa. Silikonový polymér treba vytvoriť priamo na vlákne, pričom šupinky vlny sa potiahnu jemným filmom. Tento polymér je — ako sa zdá — chemicky viazaný na vlákno cez amino- alebo hydroxyskupiny keratínu (5).

Teória silikonov, výrobné metódy, ako aj ich technické použitie sú len na počiatku obrovského rozmachu. Vďaka mimoriadnym vlastnostiam tejto novej skupiny plastických látok sa v dohľadnom čase technickí pracovníci dočkajú ešte mnohých príjemných prekvapení.

#### Literatúra

- K. Andrianov: Kremenjorganičeskije polimernyje sojedinenija. Moskva 1946.  
E. G. Rochow: An Introduction to the Chemistry of the Silicones. New York, John Wiley and Sons, 1946.  
H. W. Post: Silicones and other organic silic compounds, Reinhold Publishing Co., 1949.  
(1) Business Week, Apr. 30, 1949.  
(2) S. M. Pady, C. D. Kelly, Science, 110, 187, 1949.  
(3) H. G. Emblem, Chem. and Ind., 437, 1947  
(4) H. G. Emblem, C. Marsden, G. E. Stockwell, Plastics, 525, 1948.  
(5) P. Alexander, D. Carter, C. Earland, Soc. Dyers and Col. 65, 107, 1949.  
(6) C. J. Bergendahl, C. E. Libby, Pap. Tr. J. 125, 108, 1947.

## Prehľad o pokrokoch liehovarského priemyslu

†Prednesené na doškoloavacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950.

IMRICH STEIN.

Vo vývoji liehovarského priemyslu sú badateľné určité hospodárske cykly, ktoré podľa danej hospodárskej situácie sa menia a sú motívnymi vývoja, resp. snáh po zdokonalení tohto priemyslu.

Obrovské prebytky zemiakov a melasy ako základných surovín výroby liehu v rokoch 1890—1900 dali vznik a podnet k zdokonaleniu liehovarského priemyslu. Vzápätí nastal neumiestiteľný prebytok liehu, ktorý dal ďalej podnet k snahám o jeho vhodnom a racionálnom upotrebení.

\*) Prednesené na doškoloavacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v B. Štiavnici roku 1950.