

Z veľkého množstva nových prác o 2, 4-D-kyseline zasluhuje pozornosť hlavne správa Mc Neala (C. A. 43, 1894, J. Am. Soc. Agron. 40, 1948) o vplyve 2-4-D-kyseliny na amer. federálnu pšenicu, ktorá bola postriekaná a zaprášená touto kyselinou. Výťažky pšenice boli o niečo snižené proti priemeru neošetrovaných kontrol. Zaprášenie škodilo pšenici menej.

Veľmi zaujímavá je tiež práca D. W. Stannifortha a W. E. Loomisa (C. A. 43, 7180 a Science 109, 628, 1949) o vplyve zmáčadiel v 2, 4-D-postrekoch. Z tejto práce je zrejmé, že toxicita postrekov voči obilii a soji prídavkom 0,5% zmáčadla enormne vzrastá.

Prídavok 0,5% zmáčadla snížil napr. výnos raže o 25% proti kontrole bez zmáčadla. Treba teda pri použití 2, 4-D-kyseliny veľkej opatrnosti.

V závere kapitoly o selektívnych hormonálne pôsobiacich herbicídoch považujem za prospešné upozorniť, že v poslednom čase objavili nové skupiny chemických slúčenín s povahou rastových regulátorov.

Podľa oznámenia O. L. Hoffmanna a A. E. Smitha (C. A. 43, 5524; Science 109, 588, 1949) sú to deriváty kyseliny ftalovej, všeobecného vzorca $C_6H_4 CO(NR)COOH$, v ktorom R sa rovná H alebo alkylu a $Ar=2$ -chlórphenyl, 2, 4, 5-trichlórphenyl a 2-hydroxyphenyl.

Menované slúčeniny pôsobia mierne a zriedka usmrcujú rastliny.

Konečne je tu ešte U. S. pat. 2, 468, 075 z roku 1949, ktorý chráni užitie benzthiazolylových éterov ako rastových regulátorov.

Zdá sa, že heteroauxinový účinok nájde sa ešte pri mnohých iných slúčeninách a že nie je dôvod hľadať hormonálne selektívne herbicídy len v okruhu derivátov kyseliny fenoxycetovej.

Týmto som dospel na koniec svojho prehľadu o látkach, používaných v ochrane rastlín a dovoľm si končiť v nádeji, že aj u nás urobí výskum, výroba a použitie týchto látok čoskoro významné pokroky na úžitok a radosť našich poľnohospodárov.

Nové poznatky o papieri

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950.)

EDDOVÍT SLÁMA

Skadere ná celulóza.

Doteraz nebol známy nijaký výrobný postup, ktorým by sa menil základný tvar papiernických vláken, hoci podobné úpravy vláken textilných mechanickým alebo chemickým spôsobom boli

už dávnejšie známe. Pravda, niektoré pochody pri bežnej výrobe celulózy menia vzhľad vláken, napr.: defibrovanie, odvodňovanie, bielenie, mletie, sušenie; tieto zmeny sú však buď príliš malé, aby sme si ich všímali, alebo sú maskované inými pozitívnejšími výsledkami príslušného pochodu. V roku 1948 vypracovali však v Kanade nový mechanický postup, tzv. „kaderenie“ celulózy (curlation), ktorý spôsobuje trvalú zmenu tvaru vláken; vlákna sú totiž viac poprehýbané a pozdĺž stočené a pôvodne plochý stužkový tvar sa zaokrúhli do valčeka. Postup je v podstate veľmi jednoduchý. Chumáčiky celulózy pri konzistencii 15—25% sa váľajú za stálej zmeny smeru pohybu medzi dvoma plochami, pričom sa súčasne aj stláčajú. V podstate môžeme tento postup znázorniť tak, že hnetieme kúsok mokrej celulózy medzi palcom a ukazovákom za krúživého pohybu, podobne ako pri rozvláknovaní papiera pre mikroskopovanie, alebo vo väčšej miere tak, že rukou vylišovanú, mokrú celulózu dáme na drsnejšie plátne plocho položené, dlaňou rozdrvíme celulózu na drobné kúsky a udržujeme ich krúžením dlane v pohybe asi po 1 min. Základným predpokladom postupu je:

1. vlákna sa musia váľať a nie kízať po príslušnej ploche,
2. musí sa meniť smer pohybu chumáčikov celulózy a
3. chumáčiky sa musia súčasne stláčať.

Rýchlosť pohyblivých plôch je pomerne malá, obyčajne pod 75 m/min., lebo celulóza pri väčšej rýchlosti sa prestane valiť, kíže a rozťiera sa po povrchu pohyblivej plochy. Tak isto príliš vysoký tlak sploštuje chumáčiky, čím sa zastaví valivý pohyb a celulóza kíže. Obyčajne sa používa tlak pod 1 kg/cm². Pri sníženej rýchlosti možno použiť vyšší tlak a obrátene. Prechod medzi váľaním a šmýkaním celulózy je náhly, mení sa podľa druhu celulózy a ovplyvňuje ho silne teplota, pH a niektoré prídavky.

Pri pochode samom nastáva zmena tvaru vláken tak, že pôvodne náhodne orientované vlákna v chumáčiku sa podrobia po stlačení početným ohybom o malom polomere cez seba a okolo seba, potom sa chumáčiky valia, čím sa ohýbanie ešte rozmnoží pri zmene smeru. Súčasne sa vlákna značne skrucuje. Pretože celulózové a lignocelulózové vlákna sú do určitej miery plastické, a to hlavne za mokra, sú zmeny takto dosiahnuté pomerne stále podľa dĺžky trvania kaderenia. Druhým, veľmi dôležitým výsledkom tohto pochodu je, že sa intenzívnym ohýbaním uvoľňujú jednotlivé vlákna zo sväzkov a tak dostávame veľmi dobre defibrovanú celulózu bez triesok, ktorá sa ľahko triedi, pričom sa výťažok zvyšuje až o 10%.

Vlastnosti skaderenej celulózy sa značne líšia od pôvodnej látky. Ak porovnáваме zmeny spôsobené kaderením a mletím, zistíme, že väčšina vlastností sa mení práve opačným smerom. Spoločným však pre obidva pochody zostáva defibrovanie. Kaderením sa však snižuje počet triesok veľmi rýchle pri malej spotrebe energie a bez zvýšenia stupňa mletia. Malé sväzky vláken, asi veľkosti

šemenca, ktoré sa nedajú rozomlieť, rozvláknujú ľahko kaderením. Hlavné zmeny pri kaderení sulfátovej celulózy sú tieto: Stupeň mletia sa podľa času trvania kaderenia čiastočne sníži, neskoršie sa vráti na pôvodnú výšku. Tržná dĺžka a pevnosť v prietlaku sa snižujú (50%), naproti tomu pevnosť v roztrhnutí (Elmendorf) stúpa (až 50%), neskoršie zasa klesá. Ťažnosť stúpa až o 50%, rovnako tak ťažnosť za mokra. Podľa ťažnosti za mokra, pretože je veľmi charakteristická, bude sa pravdepodobne určovať i stupeň kaderenia. Objemová váha sa znižuje pri strednom kaderení asi o 4%, pri väčšom zasa klesá späť. Priepustnosť vzduchu sa zvyšuje (50%). Význačným vplyvom pôsobenia kaderenia je zmena optických vlastností povrchu hárku. Ak nepozerať na zvýšenú čistotu odstránením triesok, je povrch hárku opticky rovnejší, má matnejší vzhľad. Poklesom lesku sa zvyšuje bielosť až o 5%, význačnejšie sa však javí pri farebných papieroch zvýšenie sýtosti odtieňa pri použití rovnakého množstva farbiva. Vcelku môžeme prirovnať účinok kaderenia k účinku plnidiel, napr. kaolínu.

Ďalšou typickou zmenou je, že sa mokrá celulóza odvodňuje ľahšie za rovnakého tlaku a tiež sa tým uľahčí unikanie vodnej pary pri sušení, čiže v prevádzke získame po gaučovaní suchší hárrok a spotreba pary na sušenie je menšia za súčasne nižšieho tlaku, čím sa zvýši výrobnosť stroja.

Ak sa po kaderení celulóza melie, tu sa vyrovnávajú so stúpajúcim mletím rozdiely medzi kaderenou a bežnou celulóžou. Iba bielosť, ťažnosť a priepustnosť vzduchu sa menia pomerne málo. Vcelku možno povedať, že vplyv kaderenia zostáva zachovaný, iba je pri niektorých vlastnostiach maskovaný veľmi účinným mletím. Pri stupni mletia však skoro nebadat rozdiel medzi oboma druhmi. Po silnejšom kaderení je jeho vplyv, prirodzene, badateľnejší i pri mletí.

V obrátenom prípade, ak sa skaderuje celulóza po predchádzajúcom mletí, dosiahne sa veľmi význačná zmena. Celkovo sa účinok kaderenia srovná s účinkom na nemletú celulózu, pri niektorých vlastnostiach sa však ešte zosilňuje. Pozoruhodná je zmena odvodňovacieho času celulózy po silnejšom mletí; pri rovnakom čase mletia je čas odvodnenia len tretinou času pre celulózu iba mletú. Ak sa skaderuje nemletá celulóza sulfátová, tu sú zmeny menej nápadné. Tak pevnosť v roztrhnutí, ktorá sa blíži max. hodnote bez kaderenia, nemôže nijako zvlášť stúpať, hoci je tento vzrast typický vo väčšine prípadov pre kaderenie. Podobne väzba vlákien na seba je už tak slabá, že kaderenie nemôže spôsobiť ďalší pokles tržnej dĺžky a pevnosti v prietlaku. Zvýšenie ťažnosti je však zachované. Ak sa však kaderí sulfátová celulóza po predchádzajúcom mletí, tu sa zjavia opäť všetky typické účinky vo vlastnostiach i v čase odvodnenia.

Nátronová celulóza je ďalším príkladom, ako extrémne počiatočné vlastnosti pôsobia na výsledky docielené kaderením. Tu

počiatočná veľmi malá pevnosť v prietlaku sa o niečo zvyšuje, rovnako tak objemová váha. Ťažnosť a pevnosť v roztrhnutí sa však typicky zvyšujú a je tiež badateľný vplyv na optické vlastnosti.

Pri drevovine, ako sa dá očakávať, je účinok kaderenia oveľa menší ako pri chemických celulózach. Pri použití rovnakej energie na skaderenie, 1—2 koní na dennú tonu celulózy, ktorá v predchádzajúcich prípadoch spôsobili značnú zmenu vo vlastnostiach celulózy, nebadat skoro nijaký vplyv na drevovinu. Po zvýšení energie, povedzme na 5—10 koní na dennú tonu, ukazuje sa i pri drevovine okamžite pozorovateľná zmena. Všetky zmeny sú typické pre kaderenie až na pevnosť v pretrhnutí, ktorá sa o niečo snižuje, a na málo zvýšený stupeň mletia. Skaderená drevovina má tiež hladší povrch; táto zmena je väčšia, ako by sa dala doceliť zvýšením výkonu brúsiaceho stroja. Ak sa kaderením defibrovaly triesky po triedení drevoviny pri mimoriadne vysokej spotrebe energie 40 koní na dennú tonu, čo by sa však nedalo komerčne za dnešného stavu previesť, docieli sa vlastne najkvalitnejšia doteraz známa drevovina, porovnaná pri rovnakom stupni mletia. Defibrácia triesok za bežnej spotreby energie je veľmi dobrá pri súčasnom nízkom stupni mletia, rovnako tak defibrácia odpadového starého papiera je veľmi účinná i pri veľmi vzdorných druhoch bez prídavku chemikálií alebo vyváraania.

Veľký účinok na vlastnosti celulózy kaderením sa dá dosiahnuť nielen zvyšovaním energie, ale stláčaním skaderených chumáčikov pred rzriedením vodou. Tak rozriedením až po hodine po skaderení sa zväčšili typické zmeny. Ak sa chumáčiky udržuujú pod tlakom po skaderení, zahrejú sa, čiastočne alebo úplne sa vysušia, účinky sú ešte väčšie. Čo sa týka vlastného postupu, treba ešte pripomenúť vplyv teploty na vlastné kaderenie a na vlastnosti celulózy. Zvýšená teplota umožňuje použitie zvýšenej energie, lebo sa dá celulóza lepšie kaderiť, nenastáva klzanie a ďalej teplota zvyšuje i účinok skaderenia. Rovnaká závislosť platí i pre koncentráciu látky, iba defibračný účinok je silnejší pri koncentráciách nižších.

Ak sa snažíme zhodnotiť význam kaderenia celulózy, je najpríznačnejšie pre tento postup, že sa rozširuje doterajší rozsah vlastností celulózy a ich kombinácia. Daná celulóza sa môže ešte ďalej meniť vo vlastnostiach a vo viacerých smeroch ako doteraz. Ak uvažujeme o tom, koľko špecifických požiadaviek je pre ďalšie spracovanie celulózy, môžeme povedať, že sa rozširujú možnosti použitia rôznych surovín, čo sa prejaví v prevádzkových charakteristikách a v akosti výrobkov, a môžu sa nájsť nové použitia a prípadne i nové výrobky. Získanie mäkkejšej celulózy má význam pre tenké papiere, grafické papiere dielové a skladačkové kartóny. Zmena optických vlastností sa prejaví temer pri každom ďalšom spracovaní, zvýšenie ťažnosti je dôležitým činiteľom pri pevnosti papierov spracovaných z kotúčov, napr. pri tlači a pri papieroch na balenie. Vysoká ťažnosť za mokra nájde použitie pri razení a

tvárnení za mokra. zvýšená porozita zasa pre natieracie a impregnačné papiere, kaderavosť pre lepenky krycie. Sníženie prášenia a krútenia hárkov je tiež veľmi dôležitým faktorom. Defibračný účinok na triesky a sväzky vlákien má význam všeobecný. S hospodárskej stránky však najväčší význam má možnosť zvýšenia výťažkov, pričom zvýšená tvrdosť vysokovýťažkových celulóz sa odstráni zmäkčujúcim účinkom kaderenia.

Stroj na kaderenie „Curlator“ sa teraz už bežne vyrába v USA v jednom type o výkone 40 ton denne pri spotrebe energie 75 koní. Jeho technický popis je v časopise „Papír a celuloza“ z decembra minulého roku.

Mlecia tvrdosť celulóz.

V ďalšom chcel by som sa zmieniť o mlecej tvrdosti celulóz. Bežne sa označuje tvrdosťou stupeň odvarenia celulózy. Pod tvrdosťou treba však rozumieť pôvodný význam aspoň v papiernickom smysle, s akou rýchlosťou sa pomelú vlákna na určitý stupeň mletia. Bergmann (1931) sa pokúsil túto „mleciu tvrdosť celulózy“ definovať ako čas potrebný na dosiahnutie 50° SR. pritom sa však len zbežne dotkol otázky, či je pevný vzťah medzi stupňom odvarenia a tvrdosťou. Killper (1950) navrhuje pojem „špecifická rýchlosť mletia“, t. j. stupeň mletia dosiahnutý mletím po 30 min. v Jekro mlyne za normovaných podmienok pre mletie celulózy. Hägglund (1949) sa pokúsil zistiť príčiny mlecej tvrdosti celulóz. Varením smrekového dreva kyslým sulfitovým spôsobom pri 100° C po 16 dní várnou kyselinou špeciálneho zloženia získal celulózu s obsahom lignínu 0,3%, ktorá sa práve tak ťažko mlela ako bežná celulóza s 5,2% lignínu. Príčinou tohto bolo, že varením sa selektívne odstránili ľahkohydrolyzovateľné polyózy, a preto tvrdí, že tvrdosť technických celulóz nesúvisí podstatne s obsahom lignínu.

Ináč tomu bolo s polocelulózami Na-bisulfitovými (pH 5,2) o vysokom výťažku. Tieto sa tiež ťažko mlely, ale po selektívnom odstránení lignínu chloritovým roztokom sa veľmi snížila tvrdosť a celulóza sa ľahko mlela, čo sa dá pripísať obsahu prítomných nízkemolekulárnych polyóz. Tieto totiž veľmi ľahko bobtnajú iba vtedy, ak sa lignín vyextrahoval. Tu treba hľadať hlavnú úlohu lignínu pri zdrevnatení vlákien a môžeme predpokladať, že pre pevnosť a tuhosť sú smerodajní iní činitelia ako lignín. V prvom rade tu prichádza štruktúrna stavba bunečnej steny vlákna, a to hlavne primárnej steny. Toto vyplýva i z toho, že polocelulóza vyrobená varením oksyleným chloritovým roztokom, ktorá je prakticky bez lignínu a obsahuje maximálne množstvo nízko polymerovaných polysacharidov, nedá sa vôbec mlieť v Lampénovom mlyne a nebobtná ani po prísade kyseliny fosforečnej. Až po opakovanom pôsobení hypochloritom alebo slabým alkalickým roztokom sa zmení povrch vlákna tak, že vlákno silne bobtná a ľahko sa melie. Príčinou pravdepodobne je zloženie strednej lamely a primárnej vr-

stvy z látky doteraz neidentifikovanej, ktorá sa však rozruší už slabecalkalickým praním. Z predchádzajúceho vyplýva, že i úplne delignifikované celulózy sa ťažko melú, ak sa súčasne odstránily nízko polymerizované polyózy. Opačne, ich prídavkom, napr. xy-lánu a manánu, značne sa snižuje mlecia tvrdosť. Tohto účinku sa využíva tiež v prevádzke. Pôvodne to boli prídavky slizových látok, v podstate manogalaktánov, získaných zo semien (sudanská káva, guár), pričom najväčšie urýchlenie mletia sa dosiahlo použitím guárového slizu: mletie sulfitovej celulózy sa skrátilo o polovicu pri 0,5% slizu. Podobný účinok majú aj slizy iné. Z polysacharidov sa používa pre ten istý účel modifikovaný škrob (Tufjel), prípadne spolu so živičným mliekom (Taprosize) alebo s vodným sklom, ďalej metylcelulóza, karboxymetylcelulóza, a to hlavne silne viskózne druhy, jablčný pektín, okrem toho i sacharóza a formalín.

Glejenie.

Aby sa docielila zvýšená pevnosť papiera už pri nízkom stupni mletia, glejí sa papier melamínovými živícami. Tento spôsob sa zvlášť odporúča pre ofsetové papiere, kde vysoké mletie spôsobuje krútenie papiera, jeho menšiu rozmerovú stálosť, malú absorpciu tlačových farieb a malú opacitu. Glejením melamínovou živicom sa tieto závady odstránili a bolo možné použiť aj celulózy plnidlového typu. Pri zanáške 75% listnatej a 25% ihličnatej celulózy sulfitovej po 5½ hod. mletí bez prísady melamínu sa rovná vyrobený papier pevnosťou papiera tej istej zanášky s 1% melamínom po ½ hod. mletí.

Z umelých živíc, používaných pre glejenie papierov pevných za mokra, sú to nové typy močovínových živíc, dodávaných teraz aj v prášku, melamínové živice rôzneho složenía a hlavne s rôznymi katalyzátormi. Za zmienku stojí tiež použitie polymínu, ktorý zväčšuje počiatočnú pevnosť za mokra, teda už pred sušením. Zaujímavé použitie je na filtračné papiere.

Aj glejenie v alkalickom prostredí pôsobí na mlecíu schopnosť celulózy. Je to francúzsky spôsob. Hneď pred mletím sa prídáva do belendra hlinitan sódný, ktorý sa hydrolyzuje. Najlepšie prostredie je okolo pH 8, kedy sa celulóza rýchlejšie melie. Ďalšími výhodami je zmenšená potreba živice a síranu hlinitého, dosiahnutý papier má pH okolo 7 a nestarne tak rýchlo. V Amerike sa používa okrem toho aj fosfohlinitan sódný.

Nátierané papiere.

Pre masové filtračné papiere užívajú sa nátierové smesi s pojidlom škrobovým. Najväčšie použitie je pri strojnom natieraní, kde natieracia časť je vstavená uprostred sušiacej partie stroja. Použitý papier natierací môže byť horšej akosti (až 75% drevoviny). Nátierové smesi majú vysokú sušinu 50-60% a preto sa práve uplatňujú ako pojidlo modifikované škroby. Nátierový škrob pre svoj obsah amylozy príliš retrograduje, je príliš viskózný už pri nízkych

koncentráciách a po zriadení stráca lepivosť. Modifikácia sa prevádza tromi spôsobmi: oxydáciou, enzymatickým štepením a dextrínovaním. Oxydácia sa prevádza hlavne hypochloritom („chlórované škroby“) Prítom sa tvoria z aldehydických a primárnych OH skupín karboxylové a zo sekundárnych OH skupín ketónové skupiny. Pri enzymatickom štepení sa užíva alfa-amyláza, ktorá znižuje škrobovú molekulu, skvapalňuje ju, ale nescukorňuje. Z dextrínov sa užívajú tzv. britské gúmy; pri ich výrobe sa obyčajne nepoužívajú kyslé katalyzátory ako u bežného dextrínu. Kaolín pre strojné natieranie nemá obsahovať častice hrubšie ako 10 μ , obyčajne sú v rozsahu 0,1—6 μ , pričom asi 80% častíc je jemnejších ako 2 μ . Pre vysoký obsah kaolínu sa musia používať disperzné činidlá, hlavne hexametáfosfát, pyrofosfát a tetrafosfát sodný v množstve 0,1—0,5% kaolínu. Ako zmäkčidlo náterov sa užíva glycerín, náhražky glycerínu a sulfonované oleje, ako konzervačné činidlo formaldehyd, beta-naftol a terpentínová silica. Na vytvorenie lesku sa pridávajú voskové emulzie alebo stearát vápenatý.

Okrem spôsobov, kde náter tuhne vysúšaním, bol vypracovaný nový spôsob premeny tekutého náteru na tuhý na chemickom základe. Hydroxyetylcelulóza je selektívne rozpustná len pri kritickej koncentrácii NaOH a v nijakom inom rozpúšťadle. Preto je možné zmenou koncentrácie líhu alebo výmenou sodíkového iónu iným premeniť natretý roztok na pružný film o vysokej priľnavosti. Náterová smes, skladajúca sa z pigmentov, zriedeného NaOH ako rozpúšťadla a HEC ako pojídlá, príde hneď po nanášaní do styku s roztokom neutrálnej soli, nanášanej valcom, pričom nastane okamžité výmena iónov, lúh sa zneutralizuje a nastaví sa žiadaný koncový stupeň pH. Nanášanie náterovej smesi sa môže prevádzať hociktorým bežným spôsobom. Zvlášť výhodný je pre strojné natieranie obojstranné, keďže sa náter nemôže prilepiť na sušiacu hubnu. Odpadá kalandrovanie, pretože náter nevnikol do papiera, papier je belší, nepriehľadnejší, ohybnejší, lepšie sa na ňom tlačí, je odolný proti baktériám, nepigmentovaný náter je odolný proti tukom, olejom a bežným rozpúšťadlám.

Veľký rozvoj nastal aj v používaní umelých hmôt na natieranie papiera za účelom zvýšenia nepriepustnosti vody, vodných pár a vzduchu. Pôvodné rozpúšťadlové typy náterov sú čoraz viac nahradzované emulziami, latexami; kombináciou vlastností nových, hlavne smesných polymerov, otvárajú sa stále ďalšie možnosti ich použitia.