BIBLIOTHEEK
CENTRALE ORGANISATIE
T. N. O.
's-GRAVENHAGE

SYNTHETISCHE VEZELSTOFFEN

I. BEREIDING, EIGENSCHAPPEN EN TOEPASSINGEN VAN POLYAMIDEVEZELS

DOOR DRS. C. M. VAN BATTUM

MEDEDEELING No. 72 VAN HET VEZELINSTITUUT T. N. O.

INHOUD :

1. INLEIDING.
   1a. Definitie van het begrip synthetische vezels.
   1b. Beknopt overzicht van de belangrijkste thans bekende synthetische vezels.
   1c. De ontwikkeling van de bereiding van synthetische vezels.
2. BEREIDING VAN DE POLYAMIDEVEZEL.
   2a. Het bereidingsschema.
   2b. De bereiding van het adipinezuur.
   2c. De bereiding van het hexamethyleendiamine.
   2d. Condensatie van het nylonzout.
3. HET SPINNEN.
4. HET KOUD REKKEN VAN DE POLYAMIDEVEZEL.
5. EIGENSCHAPPEN VAN DE POLYAMIDEVEZEL.
6. TOEPASSINGEN.
   6a. Toepassingen als kunsthars.
   6b. Toepassingen in vezelvorm.
7. DE POLYAMIDEVEZEL ALS CONCURRENT VAN DE WOL.
8. HET VERVEN VAN POLYAMIDEGARENS EN -WEEFSELS.
9. HET AANTOONEN EN DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN DE POLYAMIDEVEZEL.
10. PRODUCTIECIJFERS EN PRIJZEN.
11. SAMENVATTING.

1. INLEIDING.

1a. Definitie van het begrip synthetische vezels.

De polyamidevezel in de Vereenigde Staten nylon en in Duitschland Perlon genaamd, behoort tot de klasse der synthetische vezelstoffen. De uitdrukking synthetische vezels heeft aanleiding gegeven tot misverstand. Vooral van Duitsche zijde werd deze term gebruikt in tegenstelling tot het begrip natuurvezels. Kunstmatig verkregen vezelstoffen, zooals viscosezijde, acetaatzijde en caseïne-wol werden dus synthetische vezels genoemd. De winning van deze vezelstoffen heeft echter niets te maken met een synthese, d.w.z. een opbouw uit de samenstellende elementen. Het woord synthetisch is hier dus volkomen misplaatst. Nomenclatuur moeilijkheden zijn onvermijdelijk ten opzichte van vezelstoffen, die wel degelijk door synthese gewonnen worden, zooals de polyamidevezel, de polyvinylchloridevezel enz.

Men trachtte de ontstane moeilijkheden te ontgaan door te spreken van geheel- of volsynthetische vezelstoffen, als men de polyamide- of polyvinylchloridevezels bedoelde. De tegenstelling synthetisch-geheel synthetisch is echter niet groot genoeg om misverstand uit te sluiten. Veel duidelijker is het om te spreken van half-kunstmatige vezelstoffen en synthetische vezelstoffen.

Onder half-kunstmatige vezelstoffen dient men te verstaan, die vezelstoffen, welke langs chemische weg gewonnen worden, uitgaande van producten van de levende natuur, o.a. cellulose en caseïne.

Onder synthetische vezelstoffen dient men te verstaan die vezelstoffen, welke door chemische synthese uit de samenstellende elementen of althans uit zeer eenvoudige verbindingen kunnen worden opgebouwd.

1b. Beknopt overzicht van de belangrijkste thans bekende synthetische vezelstoffen.

Het aantal momenteel bekende, synthetische vezelstoffen is reeds vrij groot. De belangrijkste zijn de :

1. Pe Ce vezel
2. Vinyon vezel
3. Synthofil vezel
4. Saraan vezel
5. Styroflex vezel
6. Vistanex vezel
7. Dieen vezel
8. Polytheen vezel
9. Nylon vezel
10. Perlon vezel
11. Glas vezel

In tabel 1 is een beknopt overzicht van deze vezelstoffen gegeven, waaruit de chemische samenstelling, de formule en de herkomst blijkt, terwijl ook de voornaamste toepassingen vermeld zijn.

Bij beschouwing van de formules van de verschillende vezelstoffen blijkt, dat men eenige groepen kan onderscheiden naar de bouw van de hoofdvalentie-keten :

1. Verbindingen, welker hoofdvalentie-keten uitsluitend uit koolstof is opgebouwd. Tot deze groep behooren de vezelstoffen 1 t/m 8.
2. Verbindingen, welker hoofdvalentie-keten is opgebouwd uit koolstof en stikstof. Tot deze groep behooren de vezelstoffen 9 en 10.
3. Verbindingen, welke opgebouwd zijn uit complexe silicaten : de glasvezels.

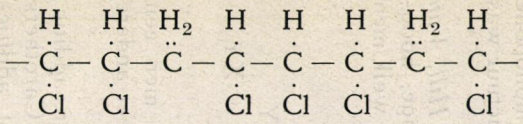
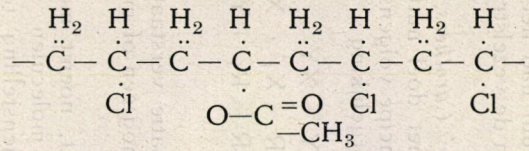
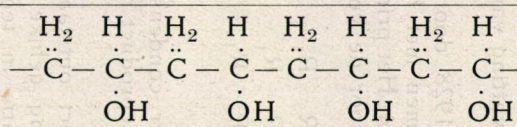
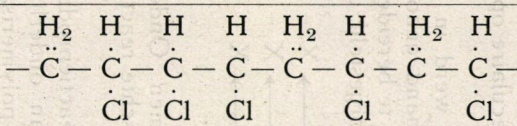
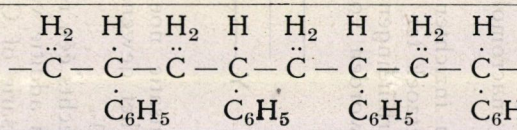
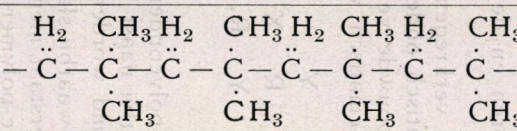
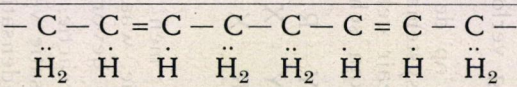
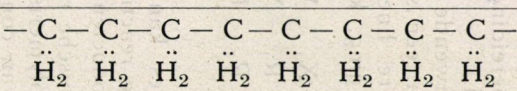
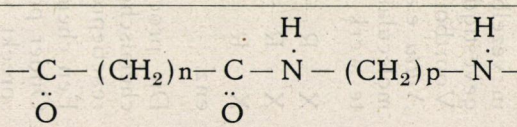
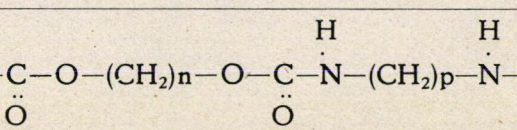
Het is de tweede groep, die het onderwerp van deze publicatie uitmaakt. Op grond van de eigenschappen van de polyamidevezel, welke van dien aard zijn, dat men hier het meest uitgebreide veld van toepassingsmogelijkheden aantreft, kan men deze groep als de belangrijkste beschouwen.

1c. De ontwikkeling van de bereiding van synthetische vezels.

De gedachte synthetische vezels te bereiden is reeds betrekkelijk oud. De eerste, die zich hierover uitsprak, is *Robert Hooke* in zijn Microbiographica van 1644. In die dagen is de ontwikkeling van de techniek nog niet van dien aard, dat Hooke bepaalde methoden kan aangeven om tot het doel te geraken.

Vervolgens houdt ook *Réaumur* zich bezig met het probleem van de bereiding van synthetische vezels. Men schrijft 1734, de techniek heeft belangrijke vorderingen gemaakt : Réaumur kan als voorbeeld de glasvezel noemen.

TABEL 1 **SYNTHETISCHE VEZELSTOFFEN**

VEZEL	SAMENSTELLING	FORMULE	FABRIKANT	TOEPASSINGEN
PeCe	Polyvinylchloride nagechloreerd		I.G. Farben	Visscherij Bedrijfskleeding Chemische Industrie
Vinyon	Poly vinylchloride vinylacetaat		Carbide & Carbon Chemical Corp.	Filterdoekweefsels Bedrijfskleeding Chemische Industrie
Synthofil	Polyvinylalcohol		Dr. Wacker G.m.b.H.	Chirurgisch garen
Saraan	Poly vinylchloride vinylideenchloride		Dow Chemical Company	Bekleeding van zetels
Styroflex	Polystyreen		Norddeutsche Seekabelwerke	Isolatiedoeleinden
Vistanex	Polyisobutyleen		Standard Oil Development Co	Isolatiedoeleinden
Dieen	Polybutadieen		B.P.M.	
Polytheen	Polyaethyleen		Imp. Chem. Ind.	Isolatiedoeleinden
Nylon	Polyamide		Dupont de Nemours	Kousen Tricotages Borstels
Perlon	Polyamide Polyurethaan		I.G. Farben	Kousen Tricotages Borstels
Glas	Silicaten			Isolatiedoeleinden

Na de experimenten van *Sir Joseph Swan* met nitraatcellulose in 1877 en *Chardonnet* met dezelfde stof in 1878, gaat de belangstelling van de onderzoekers meer uit naar de gedenatureerde- of geregenereerde natuurproducten en begint de enorme ontwikkeling van de kunstzijde-industrie.
Het heeft tenslotte tot 1927 geduurd, eer men er in slaagde het eerste synthetische vezelmateriaal te produceeren. Toen gelukte het *Staudinger* het polyoxymethyleen in vezelvorm te verkrijgen.

$$-O-\underset{H_2}{C}-O-\underset{H_2}{C}-O-\underset{H_2}{C}-$$

polyoxymethyleen

Als textielvezel was deze stof volkomen onbruikbaar, daar zij oplosbaar in water is. Dat hier werkelijk een vezelstof is ontstaan, kon door Röntgenanalyse worden aangetoond : het polyoxymethyleen geeft een typisch vezeldiagram. Ook konden zwellingsvermogen en fibrillaire structuur worden waargenomen, geheel analoog aan die eigenschappen van de natuurlijke vezelstoffen.
Het groote belang van het onderzoek van Staudinger was, dat nu definitief was aangetoond, dat een vezelstof moet voldoen aan de volgende eischen :

1e. Het moleculair gewicht van de stof moet zeer groot zijn.

2e. De moleculen van de stof moeten lineair gebouwd zijn.

De opvatting van sommige onderzoekers, dat voor een vezelstof een z.g. biostructuur noodzakelijk zou zijn, was niet langer houdbaar. De levende natuur had het monopolie in vezelbereiding verloren en de macromoleculaire opvatting van de vezelstructuur was gevestigd.
Voortbouwende op de verkregen inzichten werd in 1928 door *Carothers, Hill, Van Natta* e.a. een systematisch onderzoek ter hand genomen met het doel nuttige, hoogmoleculaire, lineair gebouwde verbindingen te bereiden. Het principe volgens welk men te werk ging, kan schematisch worden voorgesteld door de vergelijking :

$$X-R-X_1 + Y-R_1-Y \longrightarrow X-R-R_1-Y + XY$$
$$X-R-R_1-Y + X-R-X \longrightarrow X-R-R_1-R-X_1 + XY$$
$$X-R-R_1-R-X + Y-R_1-Y \longrightarrow X-R-R_1-R-R_1-Y + XY$$

enz.

Dit proces kan men polycondensatie noemen. Onder condensatie verstaat men een chemische reactie, waarbij naast het gewenschte reactieproduct nog één of meer andere reactieproducten gevormd worden.
Een chemische reactie, waarbij slechts één reactieproduct ontstaat, noemt men additie. Onder polymerisatie verstaat men additie van onderling gelijke moleculen. (Carothers spreekt van condensatie-polymerisatie of C-polymerisatie in tegenstelling tot additiepolymerisatie of A-polymerisatie, zooals bij vinylverbindingen optreedt :

$$\underset{H_2}{C}=\underset{\dot{X}}{\underset{H}{C}} + \underset{H_2}{C}=\underset{\dot{X}}{\underset{H}{C}} \longrightarrow -\underset{H_2}{C}-\underset{\dot{X}}{\underset{H}{C}}-\underset{H_2}{C}-\underset{\dot{X}}{\underset{H}{C}}-$$

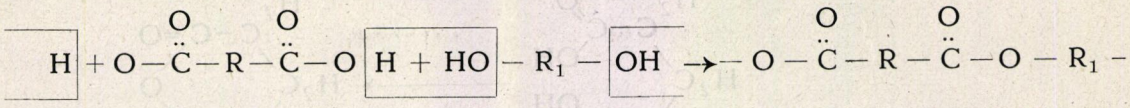
Deze beide laatste termen zijn echter niet gelukkig gekozen, daar gemakkelijk verwarring optreedt. De tegenstelling polycondensatie-polymerisatie is scherper).
Bij de polycondensatie kan men zich o.a. de volgende mogelijkheden voorstellen :

X = bewegelijk H atoom	Y = OH	XY = H_2O
X = bewegelijk H atoom	Y = Cl	XY = HCl
X = bewegelijk H atoom	Y = NH_2	XY = NH_3
X = bewegelijk H atoom	Y = OC_2H_5	XY = C_2H_5OH

Het aantal door Carothers en medewerkers bereide verbindingen is zeer groot. Van de talrijke door hen aangegeven mogelijkheden zijn de belangrijkste :

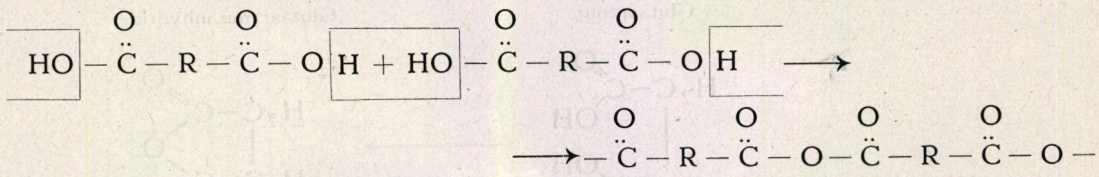
a) Polyesters.

Deze ontstaan uit een 2 waardige glycol en een tweebasisch zuur volgens :



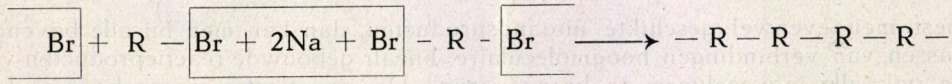
b) Polyzuuranhydriden.

Deze ontstaan door tweebasische zuren met zichzelf te laten reageeren volgens :



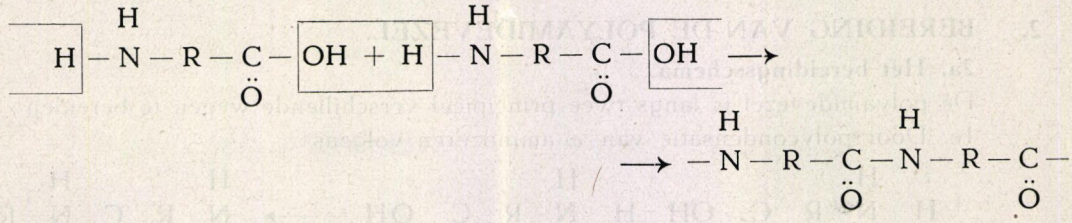
c) Paraffinen.

Deze ontstaan door een synthese volgens *Wurtz* en *Fittig* uit ω-dibroomalkanen met natrium, volgens :



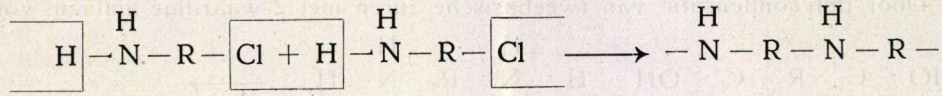
d) Polyamiden.

Deze ontstaan o.a. door condensatie van ω-aminozuren met zich zelf, volgens :



e) Polyaminen.

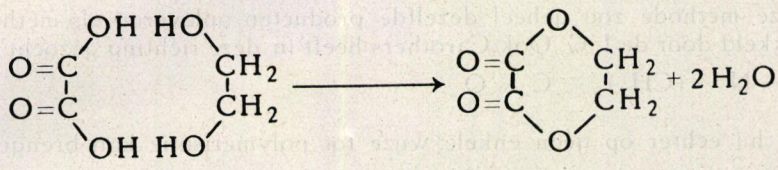
Deze ontstaan door condensatie van ω-amino-chlooralkanen met zich zelf, volgens :



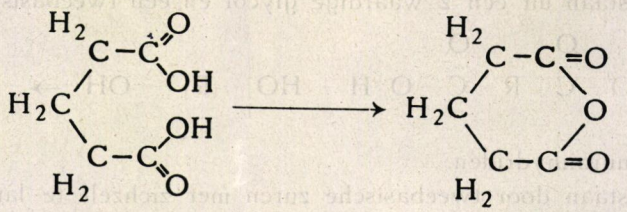
Voor het verkrijgen van de gewenschte verbindingen met lange rechte ketens is het noodzakelijk, dat ringsluiting wordt vermeden. Het is bekend, dat vijf- en zes ringen in het algemeen het gemakkelijkst worden gevormd. Zevenringen ontstaan veel moeilijker en achtringen en hooger kan men slechts langs omwegen of met behulp van kunstgrepen bereiden. Theoretisch is dit door middel van de theorie der vrije draaibaarheid uitstekend te verklaren, hetgeen evenwel het bestek van dit overzicht te buiten gaat.

Bij de keuze van de uitgangsproducten moet men er dus voor waken, dat deze gezamenlijk of apart geen ringen kunnen vormen. Voor de bereiding van polyesters zijn bijvoorbeeld ongeschikt :

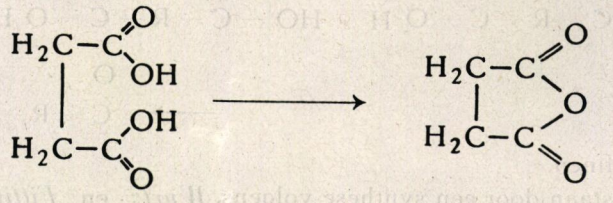
a) Oxaalzuur en aethyleenglycol, want er ontstaat een zesring :



b) Glutaarzuur en barnsteenzuur, daar resp. een zesring en een vijfring ontstaat :



Glutaarzuur — Glutaarzuuranhydride



Barnsteenzuur — Barnsteenzuuranhydride

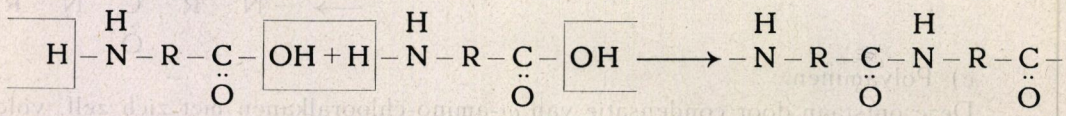
Kiest men evenwel geschikte uitgangsproducten, dan kan men bij alle bovengenoemde klassen van verbindingen hoogmoleculaire, lineair gebouwde reactieproducten verkrijgen, die ook alle in vezelvorm te brengen zijn. De gunstigste eigenschappen bleken de polyamidevezels te bezitten en dus werd in deze richting het onderzoek voornamelijk voortgezet.

2. BEREIDING VAN DE POLYAMIDEVEZEL.

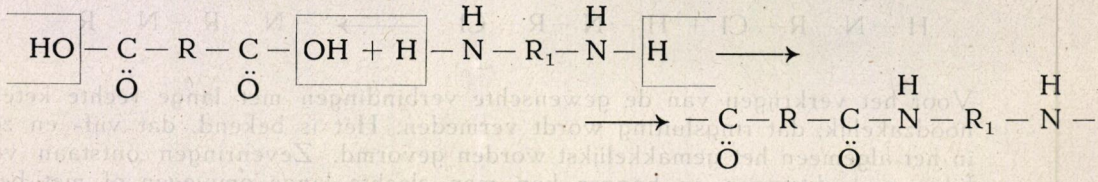
2a. Het bereidingsschema.

De polyamidevezel is langs twee principieel verschillende wegen te bereiden :

1e. Door polycondensatie van ω-aminozuren volgens :

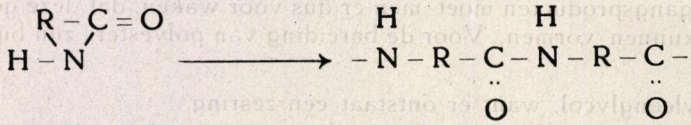


2e. Door polycondensatie van tweebasische zuren met 2-waardige aminen, volgens :

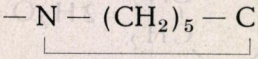


Het is niet uitgesloten dat er nog een derde bereidingsmethode voor polyamiden ontwikkeld is. Dit zou zijn :

3e. De polymerisatie van lactamen, volgens :



Deze methode zou geheel dezelfde producten opleveren als methode 1 en zou zijn ontwikkeld door de I. G. Ook Carothers heeft in deze richting gezocht met het ε-caprolactam,



dat hij echter op geen enkele wijze tot polymerisatie kon brengen.

De tweede methode bleek practisch het gemakkelijkst uitvoerbaar te zijn. Vastgesteld werd, dat men de gunstigste vezeleigenschappen verkreeg, indien men uitging van

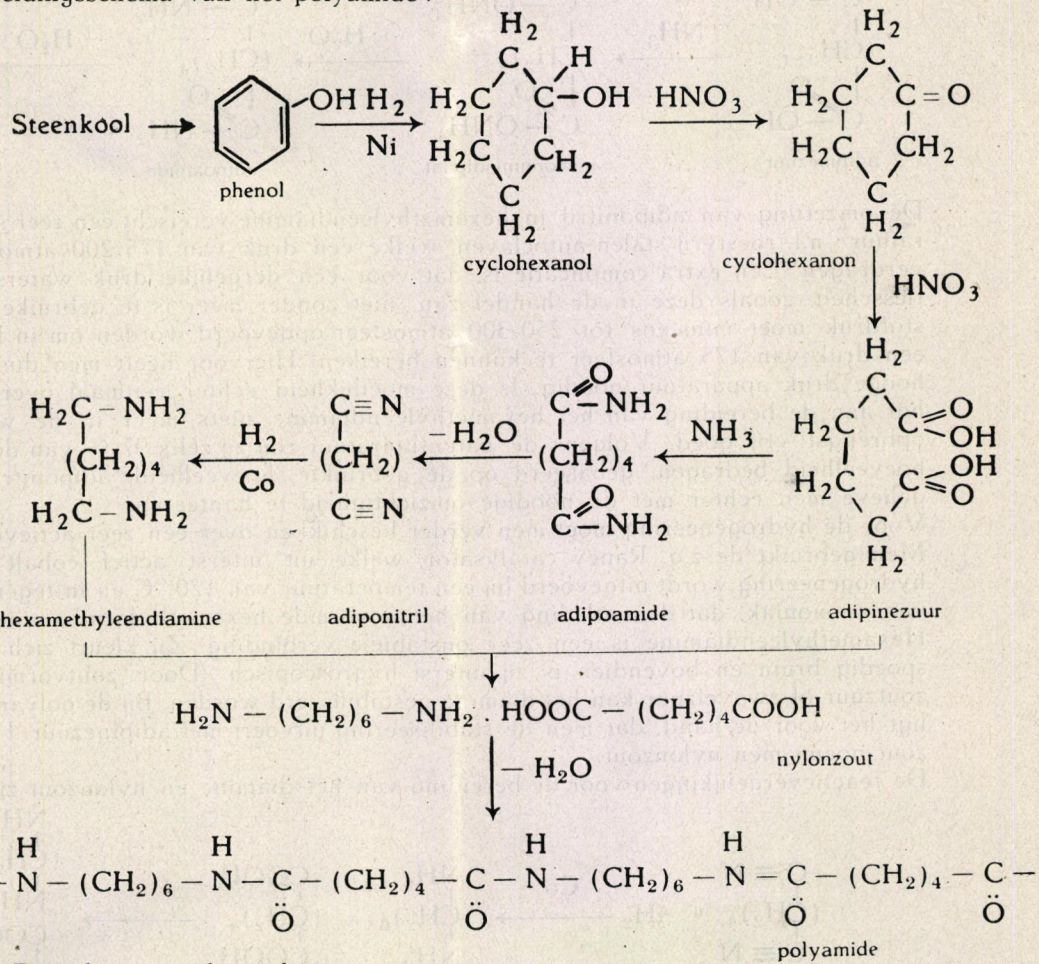
adipinezuur $HOOC(CH_2)_4COOH$ en

hexamethyleendiamine $H_2N(CH_2)_6NH_2$

Heeft men eenmaal de grondstoffen gekozen, dan kan men het bereidingsschema opstellen. Men gaat uit van phenol uit steenkolenteer, dit wordt gehydrogeneerd tot cyclohexanol, vervolgens geoxydeerd tot cyclohexanon en verder geoxydeerd tot adipinezuur.

Een deel van het adipinezuur wordt omgezet via het adipoamide in het adiponitril. Deze stof wordt gehydrogeneerd, waarbij het hexamethyleendiamine ontstaat. Het hexamethyleendiamine en het adipinezuur samengebracht, leveren het z.g. nylonzout en dit wordt tenslotte door polycondensatie in het polyamide omgezet.

Bereidingsschema van het polyamide :



2b. Bereiding van het adipinezuur.

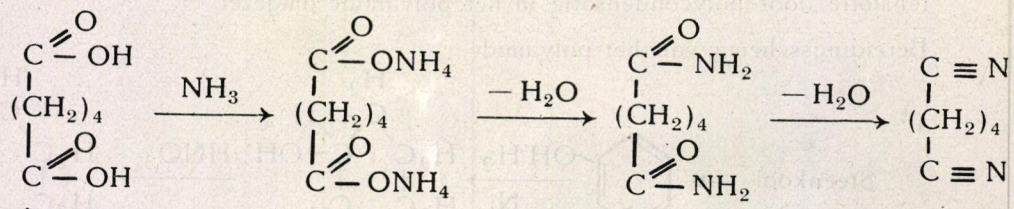
De bereiding van adipinezuur uit phenol levert geen groote moeilijkheden op. Volgens *Mokudai* kan het cyclohexanol het beste geoxydeerd worden met behulp van 50-70 %ig salpeterzuur, terwijl lucht door het reactiemengsel wordt geblazen.

2c. Bereiding van het hexamethyleendiamine.

De bereiding van het hexamethyleendiamine uit adipinezuur stelt zeer hooge eischen aan de apparatuur. De eerste stap is de bereiding van adiponitril. Hiervoor bestaan twee goede methoden :

1e. Het inleiden van een snelle ammoniakstroom in gesmolten adipinezuur. Als catalysator worden stoffen gebruikt als : phosphorzuur, tricresylphosphaat enz. Bij het begin van de reactie moet de temperatuur ca 200 °C bedragen. Naarmate de reactie vordert, wordt de temperatuur langzaam tot 300° opgevoerd. Bij ca 280° begint het nitril over te destilleeren als een kleurlooze tot lichtgele olie.

2e. Een mengsel van adipinezuurdamp en ammoniak (overmaat) wordt over een op ca 350 °C verhitte contactmassa geleid, b.v. silicagel. Er condenseert een mengsel van adipinezuur en adiponitril. Het adipinezuur wordt van het nitril gescheiden en kan weer voor een volgende charge gebruikt worden. Daar het adipinezuur bij ca 320° begint te ontleden, moet de passage over de verhitte contactmassa zeer snel geschieden. De adipinezuurdamp mag niet langer dan 10 seconden met de silicagelmassa in aanraking zijn. De volledige reactievergelijking voor beide processen is :

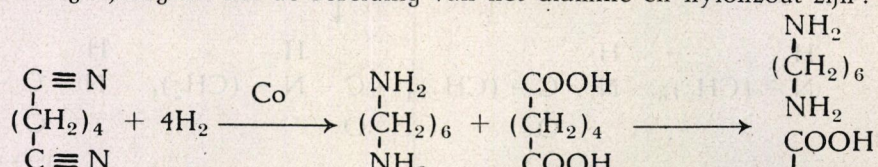


adipinezuur — ammoniumadipaat — adipoamide — adiponitril

De omzetting van adiponitril in hexamethyleendiamine vereischt een zeer speciale apparatuur : n.l. roestvrij stalen autoclaven, welke een druk van 175-200 atmosfeer kunnen verdragen. Een extra complicatie is, dat voor een dergelijke druk waterstof in stalen flesschen, zooals deze in de handel zijn, niet zonder meer is te gebruiken. De waterstofdruk moet minstens tot 250-300 atmosfeer opgevoerd worden om in het reactievat een druk van 175 atmosfeer te kunnen bereiken. Hiervoor heeft men dus een speciale hooge druk apparatuur noodig. Is deze moeilijkheid echter eenmaal overwonnen, dan ligt aan de bereiding van het hexamethyleendiamine niets meer in de weg en is de opbrengst vrij goed. Volgens de patentliteratuur zou zij zelfs 97 % van de theoretische hoeveelheid bedragen, gebaseerd op de gebruikte hoeveelheid adiponitril. Dit cijfer gelieve men echter met de noodige omzichtigheid te hanteeren.

Voor de hydrogeneering moet men verder beschikken over een zeer actieve catalysator. Men gebruikt de z.g. Raney catalysator, welke uit uiterst actief cobalt bestaat. De hydrogeneering wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 120 °C en in tegenwoordigheid van ammoniak, dat de ontleding van het gevormde hexamethyleendiamine tegenwerkt. Hexamethyleendiamine is een zeer onstabiele verbinding. Zij kleurt zich aan de lucht spoedig bruin en bovendien is zij uiterst hygroscopisch. Door zoutvorming met b.v. zoutzuur of zwavelzuur kan het diamine gestabiliseerd worden. Bij de polyamidebereiding ligt het voor de hand, dat men de stabiliseering uitvoert met adipinezuur. Het verkregen zout noemt men nylonzout.

De reactievergelijkingen voor de bereiding van het diamine en nylonzout zijn :



adiponitril — hexamethyleendiamine — adipinezuur — nylonzout

2d. Condensatie van het nylonzout.

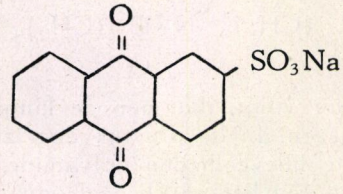
De polycondensatie van het nylonzout geschiedt door deze stof te verhitten op een temperatuur van 220°—250° C. Men moet hierbij eenige bijzondere omstandigheden in acht nemen.

1e. Een eigenschap van polyamiden is, dat deze stoffen zeer resistent zijn ten opzichte van chemicaliën, dus ook t.o.v. bleekmiddelen. Met andere woorden polyamiden zijn

moeilijk te bleeken. Men moet dus zorgen, dat men een blank condensaat verkrijgt. Daar polyamiden bij hooge temperatuur zeer gemakkelijk door luchtzuurstof te oxydeeren zijn, waarbij donkerbruinkleuring optreedt, moet men in verband met de hooge condensatietemperatuur in een stikstofatmosfeer werken.

2e. Gebleken is, dat metalen de oxydatie van het polyamide catalytisch bevorderen. Zelfs roestvrij staal heeft deze eigenschap. De kleine hoeveelheden zuurstof, die in stikstof uit de handel voorkomen, zijn voldoende om de geheele reactiemassa tijdens de condensatie bruin te kleuren. Men moet dus zuurstof-vrije stikstof gebruiken. Het zuurstof-gehalte van de stikstof mag in geen geval grooter zijn dan 0,01 % ! Dit bereikt men door de stikstof te wasschen met een oplossing bestaande uit :

16,5 g natriumhydrosulfiet $Na_2S_2O_4$
13,3 g natriumhydroxyde
4 g anthrachinon β sulfonzuur natrium = zilverzout
100 g water



Ook kan men alkalische pyrogallol-oplossingen gebruiken.

3e. De condensatie is een evenwichtsreactie. Men moet voor het verkrijgen van voldoend lange ketens één van de componenten aan het evenwicht onttrekken. In dit geval moet men dus het vrijkomende water zoo goed mogelijk verwijderen. Men bereikt dit door tegen het einde der condensatie de autoclaaf, waarin de reactie plaats vindt, te evacueeren.

4e. Polyamiden zijn slechte warmtegeleiders ; terwijl de condensatie begint aan de wanden van het vat. Gaat men bij de condensatie uit van vast nylonzout, dan is na eenige tijd aan de wanden van het vat reeds veel polyamide gevormd, terwijl midden in het reactievat het nylonzout nog niet eens gesmolten zal zijn. Dit zou een uiterst ongelijkmatig product opleveren. Het euvel kan voorkomen worden door het inbouwen van een roerwerk. Dit is echter zeer kostbaar en niet economisch, daar de reactiemassa naarmate de condensatie voortschrijdt een steeds grootere viscositeit verkrijgt, hetgeen een buitengewoon krachtig roerwerk vereischt.
De oplossing van deze moeilijkheid heeft men gevonden in het verbeteren van de warmtegeleiding door het toevoegen van een oplosmiddel. Het meest economisch is de toevoeging van water gebleken.

Men heeft nu twee voordeelen verkregen :

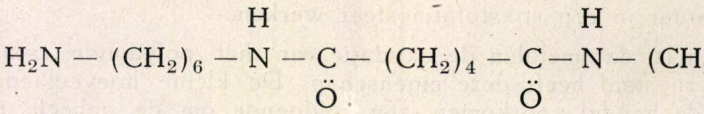
1e kan men zonder roerwerk condenseeren. Uitgaande van een verzadigde nylonzoutoplossing blijft gedurende de geheele condensatie de reactiemassa vloeibaar.

2e werkt men door de watertoevoeging de condensatie tegen. Men kan zoolang nog water aanwezig is niet verder condenseeren dan een bepaalde condensatiegraad. Men zou dit de voor-condensatie kunnen noemen en deze kan zoolang voortgezet worden tot men een volkomen gelijkmatig vloeibaar product heeft verkregen. Laat men daarna het water als stoom langzamerhand ontsnappen, dan schrijdt de condensatie gelijkmatig verder. Aldus verkrijgt men een zeer homogeen product. Tegen het einde van de condensatie evacueert men de autoclaaf om het water zoo volledig mogelijk te verwijderen.
Door viscositeitsmeting kan men bepalen of de condensatie voldoende is gevorderd om een spinbaar materiaal op te leveren. De eisch is, dat de intrinsieke viscositeit grooter is dan 0,4 en kleiner dan 2 :

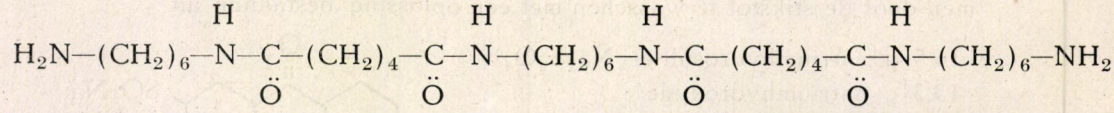
$$0{,}4 < \frac{^{e}\log \eta_r}{C} < 2$$

Hierin is η_r de verhouding van de viscositeit van een $\frac{1}{2}$ %ige polyamideoplossing in metacresol tot de viscositeit van metacresol (in dezelfde eenheden en bij dezelfde temperatuur) en C de concentratie van de polyamide-oplossing in grammen polyamide per 100 cm^3 oplossing.

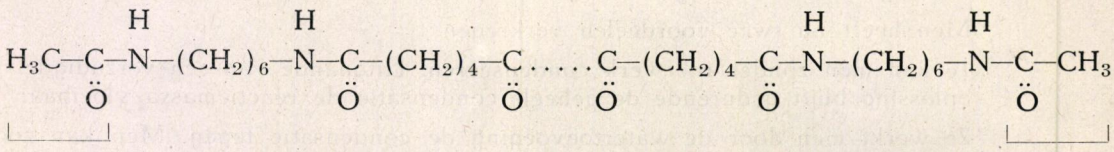
De condensatiegraad kan men binnen zekere grenzen zelf bepalen. Gaat men bij de condensatie uit van 2 grmol diamine + 1 grmol zuur, dan zal het eindproduct laagmoleculair zijn en wel :



Gaat men uit van 3 grmol diamine + 2 grmol zuur, dan verkrijgt men een product met grootere molecuullengte :



Hieruit volgt, dat men de langste moleculen krijgt door de molverhouding precies 1 : 1 te kiezen. In de practijk doet zich echter een eigenaardige moeilijkheid voor. Als men groote hoeveelheden polyamide gaat bereiden, dan zal bij het spinnen van de gesmolten massa een belangrijk deel van die massa lange tijd op een temperatuur van ca 280 °C moeten blijven. Men kan nu eenmaal niet in 5 minuten de geheele massa door de spindop persen. Die lange verhittingsduur zal echter tengevolge hebben, dat de condensatie verder voortschrijdt, zoodat de condensatiegraad van de eerst gesponnen vezel kleiner zal zijn, dan die van b.v. na 1 of 2 uur gesponnen vezel. Dit kan tal van onaangename gevolgen hebben, zoo zal o.a. de viscositeit van de te spinnen massa tijdens het spinnen stijgen, hetgeen het verkrijgen van een gelijkmatig product vrijwel onmogelijk maakt. Dit bezwaar is op bijzonder elegante wijze overwonnen. Men kiest de molverhouding van het diamine en het zuur een weinig afwijkend van de 1 : 1 verhouding b.v. 1 : 1,004 of zelfs 1 : 1,04. De component, welke in overmaat aanwezig is, geeft aan begin en einde van de lange rechte keten dezelfde eindgroep. Deze reageeeren onderling niet en verdere condensatie is niet meer mogelijk. Het eindproduct kan lange tijd hoog verhit worden, zonder dat de viscositeit van de massa verandert. Deze is dus gestabiliseerd en men noemt de stof, die dit veroorzaakt de viscositeitsstabilisator.
Ook andere stoffen dan de uitgangsproducten kunnen als viscositeitsstabilisator dienen. Deze stoffen moeten steeds monofunctioneel zijn, b.v. azijnzuur. Het azijnzuur wordt niet als zoodanig toegevoegd, doch als hexamethyleendiammoniumacetaat. Het verkregen polyamide is schematisch weer te geven als volgt :



Als laatste bijzonderheid betreffende de polycondensatie kan nog vermeld worden, dat de verhouding diamine : zuur = 1 : 1 electrometrisch wordt ingesteld. Men behoeft dan geen tijdroovende gehaltebepalingen van de componenten uit te voeren. Men berekent ruw de te gebruiken hoeveelheden van elk van de stoffen, voegt deze in oplossing bij enlkaar en brengt de oplossing op de juiste pH door toevoeging van de component, die in ondermaat aanwezig is.
Het nylonzout behoort in 0,4 molair oplossing een pH = 7,6 (2) te bezitten. Pas nadat men op de juiste pH waarde ingesteld heeft, voegt men de viscositeitsstabilisator toe.

3. HET SPINNEN.

Voor het spinnen van synthetische vezels kan men drie principieel verschillende methoden volgen :

a) De natspinmethode.
Men bereidt een visceuze oplossing van het materiaal in een geschikt oplosmiddel en perst de oplossing door fijne openingen in een coagulatiebad.

b) De droogspinmethode.

Men bereidt een visceuze oplossing van de stof in een vluchtig oplosmiddel en perst de oplossing door fijne openingen in een verwarmde ruimte : het oplosmiddel verdampt.

c) De smeltspinmethode.

De gesmolten stof wordt door fijne openingen in een niet verwarmde ruimte geperst. Bij de polyamiden wordt vrijwel uitsluitend de spinmethode uit de smelt toegepast. Dit vindt zijn oorzaak in de geringe oplosbaarheid van de polyamiden. In principe kan men hier ook de natspinmethode toepassen. Daartoe lost men de stof op in phenol ; als coagulatiemiddel kan men natronloog of natriumsulfide gebruiken.

Een belangrijk nadeel van de smeltspinmethode is, dat de te spinnen massa lange tijd op hooge temperatuur verhit moet worden, hetgeen het proces kostbaar maakt. Verder moet men in zuurstofvrije stikstofatmosfeer werken, daar het gesmolten polyamide zeer gemakkelijk geoxydeerd kan worden.

Het moeilijke probleem van het filtreeren van de vloeibare massa voor het spinnen heeft men opgelost door als filtermateriaal verhit zand te gebruiken. Daarna perst men de stof door, met fijne openingen voorziene, ca 5 cm dikke schijven van roestvrij metaal. Deze zijn ingebouwd in koperen blokken, welke electrisch verhit worden. De stuwende kracht wordt geleverd door samengeperste stikstof.

De spintechniek is reeds eenige malen verbeterd en het is te betreuren, dat de jongste ontwikkeling op dit gebied nog eenige tijd verborgen moet blijven. Een vergelijking van de aanvankelijk gevolgde methode met de verbeterde methode laat de volgende cijfers zien :

TABEL 2

	Aanvankelijk	Verbeterd
Spintemperatuur	230°	290°
Stikstofdruk	0,2 atm	3,5 atm
Diameter spinopeningen	0,47 mm	0,19 mm
Spinsnelheid	25 m/min	100 m/min
Spinsnelheid na rekken	50 m/min	300 m/min
Rek	100 %	200 %

De verkregen draden worden verzameld op een draaiende trommel. De cijfers voor de spinsnelheid hebben betrekking op de omtreksnelheid van deze trommel.

Het eigenlijke spinproces is nu beëindigd ; thans volgt de belangrijkste bewerking van het materiaal : het koud rekken.

4. HET KOUD REKKEN VAN DE POLYAMIDEVEZEL.

Het koud rekken is van het grootste belang voor de eigenschappen van de polyamidevezel. De niet gerekte vezel is niet erg sterk en breekt dus gemakkelijk : de polyamidemoleculen zijn minder goed geordend en de krachten, welke tusschen de moleculen werkzaam zijn, zijn gering. Het zijn echter juist deze krachten, die voornamelijk de sterkte van de vezel bepalen. Dat zij gering zijn, indien de moleculen slecht gericht zijn, is gemakkelijk in te zien.

De krachten tusschen de moleculen worden vooral geleverd door de polaire groepen, die in de moleculen voorkomen. Bij de polyamiden zijn dit de $\rangle C = O$ en de $\rangle NH$ groepen. De krachten tusschen deze groepen zijn van tweeërlei aard :

a) Krachten werkzaam tusschen twee dipolen.

b) Krachten werkzaam tusschen een dipool en een geïnduceerde dipool.

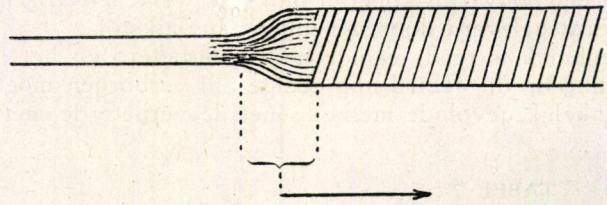
De krachten tusschen twee dipolen zijn omgekeerd evenredig met de vierde macht van de afstand tusschen die dipolen. Geformuleerd :

$$K_a \sim \frac{1}{r^4}$$

Voor de krachten tusschen een dipool en een geïnduceerde dipool geldt :

$$K_b \sim \frac{1}{r^7}$$

De grootte van deze krachten is dus zeer gevoelig voor kleine veranderingen in de afstanden tusschen de dipolen. Brengt men de dipolen dus dichter bij elkaar, dan nemen de aantrekkingskrachten snel in grootte toe en dus wordt de sterkte van de vezel belangrijk grooter. Dit geschiedt bij het koud rekken : de ketenmoleculen worden sterk gericht en de dipolen komen in elkaars onmiddellijke nabijheid.
De rek bedraagt meestal 400 %, doch kan in sommige gevallen tot 700 % opgevoerd worden. Onder een rek van 400 % verstaat men vervijfvoudiging van de vezellengte. Het verloop van het rekproces kan men prachtig volgen, indien men het koud rekken langzaam uitvoert. De niet gerekte vezel is mat en ondoorzichtig, de gerekte vezel is glanzend en doorschijnend. De grens tusschen gerekte en niet gerekte vezel is zeer scherp en plant zich langzaam langs de vezel voort, schematisch voorgesteld :



Het rekken verbetert niet alleen de sterkte, doch ook de elasticiteit van de vezel en vanzelfsprekend wordt ook de fijnheid van de vezel grooter. De gerekte polyamidevezel is zeer sterk dubbelbrekend en geeft bij Röntgenanalyse een beeld van hooge oriënteering der moleculen. De breekkracht van de gerekte vezel wordt op het zesvoudige geschat van die van de niet gerekte vezel.

Men voert het koud rekken uit door de vezels over te winden van de spintrommel op een andere trommel met een grootere omtreksnelheid. Het is van groot voordeel gebleken de vezel voor het koud rekken te verzadigen met water. De voor het rekken noodige kracht wordt daardoor met 35 — 65 % verminderd. Zeer dikke vezels, die men aanvankelijk niet kon rekken zonder dat breuk optrad, kunnen in natte toestand zonder bezwaar gerekt worden. Het effect, dat het bevochtigen heeft op het rekken van de vezels, is een merkwaardig verschijnsel, dat niet verklaard kan worden door b.v. zwelling van de vezel, want deze treedt niet op.

De temperatuur noodig voor een vlot verloop van het rekproces bedraagt ca 40 °C. De bevochtiging geschiedt voor fijne vezels (diam. 0,004 — 0,04 mm) met stoom. De grove vezels (diam. 0,08 — 1,5 mm), die o.a. voor de fabricatie van borstels gebruikt worden, vereischen een behandeling met water, welke soms eenige dagen kan duren. Men kan de behandeling aanzienlijk bekorten door gebruik te maken van warm water (temperatuur 75° — 100° C).

5. EIGENSCHAPPEN VAN DE POLYAMIDEVEZEL.

De polyamidevezel munt uit door :

1. groote sterkte
2. groote elasticiteit
3. groote gebruikswaarde
4. kreukvrijheid

De voornaamste eigenschappen van de polyamidevezel vergeleken met eenige gemiddelde waarden voor natuur- en kunstmatige vezels zijn in nevenstaande tabel opgenomen, ontleend aan Staudinger.

TABEL 3

Vezelstof	P. G.	n	Fijnheid	Breekkracht	Rek bij breuk	Vouwgetal [1])
Egyptische katoen	3000	15000	1,8 den	3,3 g/d	13 %	16000
Rameh	3000	15000	4,1 „	6,7 —	4 %	3500
Viscose	290	1450	1,4 „	2,4 —	16 %	150
Cuoxamzijde	560	2800	3,9 „	2,0 —	26 %	175
Nitraatzijde	170	850	6,5 „	1,9 —	17,5 %	50
Zijde	—	—	1,3 „	4,0 —	22 %	3000
Wol	—	—	5,5 „	1,5 —	41 %	40000
Melkwol	—	—	3,3 „	0,9 —	84 %	70
Pe Ce	2000	4000	4,1 „	1,4 —	24 %	1200
Nylon	—	900	3,2 „ *	5,3 —	16,2 %	40000

* Het officieele Amerikaansche cijfer bedraagt voor de maximale fijnheid : 0,2 den, voor de rek 20 %.

In deze tabel beteekenen :

P. G. = de gemiddelde polymerisatiegraad.
n = het aantal schakels in de lange rechte keten.

Uit deze cijfers valt in het bijzonder op de geringe lengte van het polyamidemolecuul tegenover zijn gunstige eigenschappen. De groote sterkte van de polyamidevezel moet worden toegeschreven aan de zeer regelmatige rangschikking en bouw van de ketenmoleculen. Men kan ook zeggen : de polyamidevezel is beter gekristalliseerd dan natieve cellulose.

Het groote voordeel dat synthetische vezels bezitten boven de half-kunstmatige is, dat de synthetische vezel uit de gesmolten toestand kan worden gesponnen. Het lijkt niet te boud gesproken, indien men de verwachting uitspreekt, dat ketenmoleculen in gesmolten toestand een hoogere oriënteeringsgraad bezitten, dan in betrekkelijk verdunde oplossing. Immers de gesmolten toestand is ontstaan uit de vaste toestand, welke in den regel goed gekristalliseerd is, en waar dus een hooge oriënteeringsgraad onder de ketenmoleculen heerscht. De overgang van vaste stof naar gesmolten stof gaat zeer geleidelijk en men moet aannemen, dat eenige graden boven het smeltpunt van de stof de oriënteeringsgraad van de moleculen slechts betrekkelijk weinig kleiner zal zijn, dan in de vaste stof het geval is.

Een verdunde oplossing daarentegen is weliswaar ook uit de vaste phase ontstaan, doch hier is vrijwel elk molecuul door het mechanisme van het oplossen uit zijn oorspronkelijke verband gerukt. De oorspronkelijke aanwezige hooge oriënteeringsgraad is voor een zeer belangrijk gedeelte door het oplossen te niet gedaan.

Hieruit zou volgen, dat na het spinnen en voor het rekken de polyamidemoleculen in de vezel reeds beter gericht zouden zijn dan de cellulosemoleculen in de geregenereerde cellulosevezel.

Een steun voor deze opvatting is het feit, dat *Staudinger*, *Stock* en *Daemisch*, uitgaande van sterk afgebroken aethylcellulose, vezels konden verkrijgen met betrekkelijk gunstige eigenschappen, door de aethylcellulose uit de gesmolten toestand te spinnen.

Een blik op tabel 3 zal zonder meer duidelijk maken, dat de polyamidevezel een hooge gebruikswaarde heeft. De belangrijkste en beste eigenschappen van de natuurvezels worden door nylon minstens geëvenaard, indien zelfs niet overtroffen. De polyamidevezel bezit :

a) Een grootere fijnheid dan katoen, zijde en wol.
b) Een grootere breekkracht dan katoen, zijde en wol.
c) Een grootere elasticiteit dan katoen en zijde.
d) Een vouwgetal, welk dat van katoen en zijde vele malen overtreft en dat het getal voor wol minstens evenaart.

Verder moet men nog in aanmerking nemen de gunstige waarden voor het elastische herstel na rek. Deze zijn :

Rek	Elastisch herstel
2 %	100 %
4 %	100 %
8 %	100 %
16 %	91 %

TABEL 4

[1]) Voor een definitie van het vouwgetal zie H. Glafey. Textillexikon 433 (1937); E. Franz en H. J. Henning. Mell. 1936-121.

De duur van het rekken bedroeg 100 seconden. De relaxatietijd bedroeg 60 seconden. Een vergelijking van de elasticiteit van de polyamidevezel met de elasticiteit van andere vezelstoffen kan niet op grond van de cijfers uit tabel 4 geschieden, daar overeenkomstige cijfers van andere vezelstoffen niet bekend zijn. Kiest men echter als maatstaf voor de elasticiteit de verhouding tusschen de elastische rek en de in totaal toegepaste rek, uitgedrukt in procenten, dan verkrijgt men cijfers, welke van verschillende vezelstoffen bekend zijn, zoodat een vergelijking mogelijk wordt. De betreffende gegevens in tabel 5 zijn ontleend aan een publicatie van *Kleine*. De hier vermelde waarden voor de polyamidevezel hebben betrekking op Perlon.

De elastische rek in procenten van de totale rek.

TABEL 5

	Belasting		
	10 kg/mm²	20 kg/mm²	30 kg/mm²
Polyamide	98—100	90—96	87—92
Zijde	95	80	65
Katoen	82	65	56
Wol (La Plata) . .	60	—	—
Cordzijde	67	44	42

De hooge gebruikswaarde komt onmiddellijk tot uiting bij het nemen van draagproeven. Eenige uitkomsten hiervan zijn :

a. dameskousen van zuivere polyamidevezel gefabriceerd, werden 125 dagen gedragen en 125 maal gewasschen zonder dat ernstige defecten optraden ;

b. soldatensokken gefabriceerd uit een mengsel van wol en polyamidevezel (ca. 1 : 1) deden 200 dagen dienst en bevonden zich daarna nog in goede staat. Over het wasschen van de sokken zijn geen gegevens beschikbaar.

Andere eigenschappen van de polyamidevezel zijn :

5. Groote bestendigheid t.o.v. chemicaliën.

Bleekmiddelen.

Bij kamertemperatuur hebben 3 %-ig waterstofperoxyde en 3 %-ig natriumhypochloriet gedurende 2 uur toegepast geen invloed op de sterkte van de vezel, echter ook geen bleekende werking. Slechts kaliumpermanganaat bezit ten opzichte van polyamiden eenige bleekende werking.

Zuren.

Geconcentreerd zwavelzuur, salpeterzuur en zoutzuur lossen de polyamidevezel op bij kamertemperatuur. Verdunde zuren hebben bij kamertemperatuur geen effect op de polyamidevezel, mits de concentratie niet boven 5 % ligt. Door verwarming met 5 %-ig zoutzuur tot koken, wordt de polyamidevezel langzamerhand aangetast. Eerst wordt de vezel bros, na eenige uren volgt ontleding door hydrolyse.

Oplosmiddelen.

Het polyamide is oplosbaar in mierenzuur, kokend ijsazijn, phenol, cresol, xylenol, formamide en eenige minder belangrijke stoffen. In vrijwel alle overige gebruikelijke oplosmiddelen is het polyamide onoplosbaar.

6e. De polyamidevezel heeft een tamelijk scherp en hoog smeltpunt. Afhankelijk van soort en bereiding ligt dit tusschen 250° en 280° C.

7e. De polyamidevezel heeft een laag soortelijk gewicht.

s.g. polyamide = 1,14
s.g. wol = 1,3
s.g. zijde = 1,4
s.g. katoen = 1,5

8e. De polyamidevezel heeft een laag maximaal vochtgehalte. Dit bedraagt 7,5—8,0 % berekend op het drooggewicht. Voor bepaalde toepassingen kan dit een groot bezwaar

zijn. Het groote voordeel van wollen kleeding is juist, dat deze zooveel vocht op kan nemen. Een belangrijk voordeel van het lage vochtgehalte is, dat natte polyamidevezels zeer snel drogen.
Deze opsomming van eigenschappen mag niet besloten worden, zonder de vermaning te laten hooren, dat men met polyamidevezels voorzichtig moet zijn bij de behandeling met chloroform, tetrachloorkoolstof, trichlooraethyleen enz. Polyamiden met lage specifieke viscositeit zijn in genoemde stoffen onoplosbaar of zwellen.

6. TOEPASSINGEN.

Voor de toepassing van polyamiden zijn twee groote gebieden te onderscheiden.

6a. De toepassing als kunsthars.
6b. De toepassing in vezelvorm.

6a. De toepassingen van polyamiden als kunsthars.

Deze toepassingen zijn voornamelijk in Duitschland ontwikkeld. In de Vereenigde Staten zijn, voor zoover thans bekend is, de polyamiden uitsluitend in vezelvorm in den handel. In Duitschland heeft de I.G. een geheele reeks polyamidekunstharsen ontwikkeld, welke onder de naam Igamid geleverd worden. Zij komen voor in den vorm van :

folien voor verpakkingsdoeleinden,
films en
platen.

Knoopen van Igamid zijn bestand tegen wasschen, strijken en mangelen.
Zeer belangrijk is de toepassing van polyamiden als kunstleder. In zuivere toestand is de stof te hard en te taai, doch men is er in geslaagd geschikte weekmakers voor de kunstlederbereiding te vinden. Het polyamideleder heeft eenige voordeelen boven het natuurleder, n.l.

1e. grootere scheurkracht ;
2e. grootere waterbestendigheid ;
3e. grootere „Stichausreiszfestigkeit".

Polyamidekunstharsen kunnen ook gebruik worden voor de productie van handvaten, buizen en onderdeelen van chirurgische instrumenten. De voorwerpen zijn alle gekenmerkt door groote sterkte.

6b. Toepassingen van polyamiden in vezelvorm.

Ook voor polyamiden in vezelvorm treft men een uitgebreid veld van mogelijkheden aan. De eerste toepassingen dateeren reeds uit 1938, toen in de Vereenigde Staten tandenborstels in den handel werden gebracht met haren van nylonborstelvezels. Het waren de merken :

Exton, prijs $ 0.25 en
Miracle Tuft, prijs $ 0.47.

Ook nylonnaaigaren kwam reeds spoedig in den handel onder den naam Neophil.
Dikke nylondraden worden gebruikt voor de vervaardiging van snaren voor tennisrackets, vioolsnaren, vischsnoeren, kunststroo, zeeven enz. Vooral voorwerpen, die langdurig aan de inwerking van water zijn blootgesteld, kunnen met voordeel uit nylon vervaardigd worden, daar de polyamidevezel niet zwelbaar in water is en volkomen ongevoelig is voor aantasting door rottingsbacteriën en schimmels.
Ook als cord voor autobanden is nylon een bijzonder geschikt materiaal gebleken.
Verreweg de belangrijkste toepassing van de polyamidevezel is de fabricatie van kousen en tricotages. Gebruikt worden bij voorkeur vezels van 0,5—10 deniers. Deze kunnen gedoubleerd worden en worden vervolgens sterk getwist. Tenslotte wordt de twist gefixeerd door behandeling met stoom. Daarna wordt het garen geolied met oplossingen van gesulfoneerde vetzuren of -vetalcoholen. In sommige gevallen is bevochtigen met water reeds voldoende. Water is een prima smeermiddel voor polyamidegarens !
Voor hooge kwaliteit kousen gebruikt men fijne vezels, b.v. een 50 denier garen bevat-

tende 40 draden is zeer geschikt voor het soort doorschijnende, om niet te zeggen doorzichtige, kousen, dat de dames in de Vereenigde Staten zoo gaarne dragen.
Het breien van de kousen kan uitgevoerd worden op de rondbreimachine of op de vlakbreimachine. De rondbreimachine levert een naadloos product, doch heeft het nadeel, dat het aantal steken constant is. Men kan dus weinig model aan de kous geven.
De vlakbreimachine biedt de mogelijkheid het aantal steken te varieeren. Men kan dus goed gemodelleerde kousen (full fashioned) breien, doch men heeft het nadeel, dat een naad noodzakelijk is. Deze naad kan gedicht worden door de gebruikelijke draad of door het samensmelten van de randen.
Bij het vervaardigen van nylonkousen deed zich een onverwachte en eigenaardige moeilijkheid voor. Na het verven en afwerken van de kousen bleken deze allerlei vouwen en kreukels te vertoonen, welke door strijken of mangelen niet waren te verwijderen. Men zat met de handen in het haar, totdat men ontdekte, dat het euvel door een voorbehandeling met stoom bij een hoogere temperatuur dan bij wasschen en verven gebruikelijk is, verholpen kon worden. Deze bewerking noemt men Pre-Boarding van de kousen en wordt bij ca. 125° C. uitgevoerd.
De verklaring van het verschijnsel is, dat, hoewel nylon bij kamertemperatuur kreukvrij is, een door verhitting eenmaal aangebrachte vouw bij lagere temperatuur gefixeerd is en voor verwijdering een hoogere temperatuur eischt, dan die waarbij de vouw ontstaan is.
Bij de practische uitvoering van pre-boarding spant men de kous op een vorm en verhit met stoom zoolang op 125° C. tot alle vouwen en kreukels verdwenen zijn. Als aangename verrassing blijkt de kous dan kreukvrij te zijn bij alle temperaturen lager dan 125°. Dit is zelfs zoo sterk het geval, dat de kous herhaalde malen kan worden gewasschen en gedroogd zonder zijn glanzend nieuw uiterlijk te verliezen. Strijken of mangelen is overbodig ! Aldus werd een bijna catastrophale moeilijkheid in een belangrijk voordeel omgezet. Vanzelf sprekend wordt pre-boarding voor het verven uitgevoerd.
De tijdsduur van de stoombehandeling bedraagt gewoonlijk 15 tot 20 min., doch kan aanzienlijk verminderd worden door de kousen te drenken in een oplossing van natriumsulfiet, onmiddellijk gevolgd door de stoombehandeling.
Bij pre-boarding kunnen moeilijkheden optreden, indien oliën en vetten, b.v. smeerolie, op het weefsel aanwezig zijn. Door de stoombehandeling worden deze stoffen op de vezel gefixeerd. Hierbij kunnen plantaardige- en dierlijke oliën aanleiding geven tot de vorming van harsachtige stoffen. Dit veroorzaakt vlekken en ongelijkmatigheden bij het verven. Harsen bezitten n.l. een groote affiniteit tot acetaatzijdekleurstoffen, welke bij nylon bij voorkeur worden toegepast, vooral tot de donkere tinten zooals violet. Het resultaat is, dat de kous vol donkere vlekjes zit. Men moet dus maatregelen treffen om dit verschijnsel zoo goed mogelijk te voorkomen. Aanbevolen wordt :

a. het verminderen van het contact tusschen vezels en olie ;
b. inplaats van violet een lichtere kleurstof te nemen ;
c. de kousen chemisch te reinigen met trichlooraethyleen ;
d. voor pre-boarding een waschbehandeling te geven met een waschmiddel van groot reinigend vermogen b.v.
   4 % neutrale zeep,
   4 % bevochtiger,
   1 % trinatriumphosphaat berekend op het gewicht van de stof.

Men heeft in de Vereenigde Staten voor pre-boarding een bijna geheel automatische methode uitgewerkt. De bewerking geschiedt als volgt :
Twee stel van 24 kousenvormen zijn gemonteerd op beweegbare wagens. De vormen zijn vervaardigd uit gewalst aluminiumplaat met een uiterst harde en gladde oppervlakte. Elke vorm bezit een verstelbaar teenstuk dienende om de maat van de voet zeer snel te kunnen veranderen. De machine wordt door één persoon bediend. Eén wagen is geladen met gevormde kousen, de andere met te vormen kousen. Deze laatste staat onder een klok. Door druk op een knop beweegt de klok zich naar beneden en vormt dan de wand van de stoomkamer. Na het dalen van de klok wordt automatisch stoom in de

stoomkamer toegelaten en worden temperatuur en druk zoo snel mogelijk op de vereischte hoogte gebracht.
De andere wagen draait telkens over 15°, zoodat de arbeidster gelegenheid heeft de gevormde kousen van de vorm te nemen en de te vormen kousen op de leege vorm aan te brengen. Wanneer de arbeidster vorm 16 van kous heeft laten verwisselen, wordt in de drukkamer de stoom automatisch afgesloten. Bij het van kous verwisselen op vorm 20 gaat de klok automatisch omhoog. Na verwisseling op vorm 24 is de cyclus teneinde en worden de wagens verwisseld. De arbeidster heeft dus practisch alle tijd beschikbaar voor laden en lossen. De productie bedraagt 156—180 paar kousen per uur per arbeidster. De aldus behandelde kousen kunnen worden geverfd en gewasschen, zonder dat kreukels optreden.

7. DE POLYAMIDEVEZEL ALS CONCURRENT VAN DE WOL.

Door een bijzondere behandeling is het mogelijk aan de polyamidevezel een kroezing te geven, welke de garens, uit dergelijke gekroesde vezels vervaardigd, het uiterlijk van wollen garens verleenen. Deze behandeling bestaat in principe uit het drogen zonder spanning van koud gerekte, natte polyamidevezel, welke door passage door een bad van warme minerale olie in een geschikte conditie gebracht is. Tijdens het drogen treedt spontane krimp op en ontstaat een product, dat veel gelijkt op wol. De krimp wordt dan gefixeerd door behandeling met stoom.

In de patentliteratuur wordt de behandeling als volgt beschreven :

Men gaat uit van een polyamide van tamelijk lage intrinsieke viscositeit : 0,6—1,0. De stof wordt op de gebruikelijke wijze uit de smelt gesponnen en ca 200 % koud gerekt. Terwijl de vezels goed met water bevochtigd zijn, worden zij door een bad geleidt, dat minerale olie bevat op een temperatuur van 155° C. De af te leggen weglengte in het oliebad bedraagt slechts 10 cm, de snelheid van de vezels bedraagt ca 30 m/min. De passage geschiedt dus vrij snel. Deze bewerking noemt men conversie. De vezels worden vervolgens aan een zorgvuldige waschbehandeling onderworpen ter verwijdering van de minerale olie. Droogt men deze vezels zonder spanning, dan treedt spontane krimp op. Om het uiterlijk van wol te benaderen zijn minstens 4 kroezingen per inch noodig. Volgens de beschreven methode verkrijgt men vaak ca 10 kroezingen per inch. Het krimpen kan versneld worden door na de waschbehandeling een behandeling met aceton te doen plaats vinden. Door de snelle verdamping van deze vluchtige verbinding drogen en krimpen de vezels dus zeer snel. Wanneer men tenslotte door stoom de kroezing heeft gefixeerd, heeft men een gekroesde vezel verkregen, waarvan de krulvastheid die van wol benadert. Een garen uit deze vezels gefabriceerd, heeft een wolachtig uiterlijk. Een belangrijk verschil met wol is, dat bij het rekken van het garen vrijwel alle vezels gelijktijdig geheel gestrekt zullen zijn.

Bij de vervaardiging van weefsels treden groote spanningen in de draden op, de vezels worden gerekt en hoewel bij ontspanning de kroezing terugkeert, leert de practijk van het weven, dat door de vele draadkruizingen de garens en dus de vezels in gerekte vorm in het weefsel worden gefixeerd. Daarmede gaat echter het wolachtig uiterlijk van de stof voor het grootste deel verloren.

Deze moeilijkheid heeft men op listige wijze weten te omzeilen. Men gaat uit van twee garens ; één garen bestaat uit vezels, welke reeds gekrompen zijn, het andere garen bestaat uit vezels, welke nog moeten krimpen. Men twijnt deze garens losjes en legt b.v. 4 draaiingen per inch. Vervolgens laat men het tweede garen krimpen, fixeert de krimp door middel van een stoombehandeling en tenslotte verhoogt men de twist tot 8 of 10 draaiingen per inch. Men heeft een garen verkregen, waarvan de vezels verschillende lengte bij rek bezitten. Rekt men n.l. het garen uit totdat de laatst gekrompen vezels volledig gestrekt zijn, dan zijn de vezels uit het reeds tevoren gekrompen garen nog flink gekroesd. Bij het weven met dergelijke garens blijft het wolachtige uiterlijk in het weefsel behouden.
Het wolachtig voorkomen kan nog verbeterd worden, door gematteerde polyamidevezels te gebruiken.

8. HET VERVEN VAN POLYAMIDEGARENS EN -WEEFSELS.

Over het verven van polyamiden zijn nog weinig voor de practijk bruikbare gegevens bekend. In 1940 bevond het verven van nylongarens en -weefsels, afgezien van kousen, zich nog min of meer in het stadium van ontwikkeling. De beschikbare experimenteele gegevens zijn voornamelijk van dien aard, dat men slechts van laboratoriumproefnemingen kan spreken.

Gezien de groote chemische verwantschap van nylon tot wol en zijde, ligt het voor de hand aan te nemen, dat polyamiden geverfd kunnen worden met kleurstoffen, welke bij het verven van wol en zijde worden toegepast. Bovendien heeft nylon een belangrijke eigenschap gemeen met de acetaatzijde : in water gebracht treedt weinig of geen zwelling op. Op grond van dit feit mag men verwachten, dat ook de acetaatzijde-kleurstoffen voor het verven van polyamiden kunnen worden gebruikt.

Inderdaad vindt men bij de opsomming van alle voortreffelijke eigenschappen van de polyamidevezel, welke Dupont de Nemours naar voren brengt, ook het zinnetje vermeld, dat nylon gemakkelijk geverfd kan worden met de kleurstoffen, welke voor het verven van wol, zijde en acetaatzijde worden gebruikt. Er moet echter hier onmiddellijk op gewezen worden, dat men het woord gemakkelijk vooral niet te gemakkelijk dient op te vatten. Uit de verrichte laboratoriumproeven blijkt, dat het verven van polyamidevezels in de practijk eenige typische moeilijkheden met zich mede brengt. Dit geldt wel in het bijzonder voor die garens en weefsels, welke vervaardigd zijn uit een mengsel van polyamidevezels met een of meer andere vezelstoffen en voor weefsels, welke alleen op plaatsen, die aan sterke slijtage onderhevig zijn, uit polyamiden bestaan. Men denke hierbij aan kousen of sokken, waarvan slechts de teen- en hielstukken uit polyamidegarens zijn vervaardigd. Er is echter evenmin reden tot overdreven pessimisme op dit gebied. Het is in dit verband interessant om een vergelijking te maken met de ontwikkeling van de acetaatzijde. Door het volkomen ontbreken van geschikte kleurstoffen voor het verven van de acetaatzijde stond men voor vrijwel onoverkomelijke moeilijkheden. De moderne techniek en chemie zijn er echter in betrekkelijk korte tijd in geslaagd een bevredigende oplossing voor dit moeilijke probleem te vinden door de ontwikkeling van speciale kleurstoffen voor de acetaatzijde.

Daar men voor het verven van nylon thans reeds de beschikking heeft over een uitgebreide collectie geschikte kleurstoffen, zijn de moeilijkheden hier van geheel andere aard en van minder fundamenteel karakter, dan bij de acetaatzijde.

Belangrijke proefnemingen over het verven van polyamidegarens en -weefsels zijn uitgevoerd door *White* in Engeland en *Stott* in de Vereenigde Staten. De experimenten hebben betrekking op kleurstoffen uit de volgende kleurstofgroepen :

Basische keurstoffen,	Substantieve kleurstoffen,
Zure kleurstoffen,	Kuipkleurstoffen,
Beitskleurstoffen,	Naphtolkleurstoffen,
Acetaatzijdekleurstoffen,	Zwavelkleurstoffen.

Deze indeeling van de kleurstoffen in bepaalde groepen is gebaseerd op de toepassing van de bij het verven van natuurlijke- en kunstmatige vezelstoffen gebruikelijke verfmethoden, welke door White en Stott ook voor het verven van nylon zijn gevolgd.

Voor zoover het verfproces zich daartoe leende, werden de experimenten uitgevoerd, zoowel in zuur- als in alkalisch milieu. Bij het verven in zuur milieu moet aandacht geschonken worden aan de bestendigheid van de polyamidevezels ten opzichte van verdunde sterke zuren. Deze werken, mits koud toegepast, niet op de vezel in, doch inwerking van geconcentreerde zuren of verhitting met verdunde sterke zuren heeft een aantasting van de vezel tengevolge, veroorzaakt door afbraak van de ketenmoleculen door hydrolyse. Volledige hydrolyse tot zuur en diamine kan optreden, wanneer men het polyamide gedurende 1 à 2 uur met geconcentreerd zoutzuur kookt. Hetzelfde effect treedt op bij langdurige verhitting van het materiaal met slechts 5 %-ig zoutzuur.

White en Stott hebben bij hun verfproefnemingen met polyamiden in zuur milieu onder milde condities gewerkt. Voor het aanzuren van het verfvlot werd 3 % azijnzuur of mierenzuur gebruikt. Onder deze omstandigheden wordt de polyamidevezel niet aangetast.

Bij de beoordeeling van de resultaten van de uitgevoerde verfproeven spelen verschil-

lende factoren een rol. Van het grootste belang is de affiniteit van de kleurstof tot de polyamidevezel. Ook zijn zeer belangrijk de waschechtheid en de lichtechtheid van de kleurstof op de vezel. Voor het verven van garens, die uit een mengsel van polyamidevezels en een andere vezelstof zijn vervaardigd, is het van belang de affiniteit van de kleurstoffen tot nylon te vergelijken met die tot wol, katoen (kunstzijde) en zijde. De vergelijking van de tint, die een kleurstof op verschillende vezelstoffen geeft onder overigens gelijkwaardige omstandigheden, werd bij de polyamidevezel bemoeilijkt door de hooge reflectie van het opvallende licht en de daarmede samenhangende glans van de vezel. De tint van een kleurstof op nylon scheen hierdoor vaak helderder dan die op de andere vezels.
Ook bleken in de verschillende kleurstofklassen, wat betreft de affiniteit tot- en de echtheid op de polyamidevezels, vele individueele afwijkingen van het meer algemeene gedrag voor te komen. Voor zoover algemeene regels voor het verven gegeven worden, houde men dus de mogelijkheid in het oog, dat in elke kleurstofklasse min of meer belangrijke verschillen kunnen optreden.
Tenslotte bestaat de mogelijkheid om door gebruikmaking van speciale verfmethoden of door aanpassing van gebruikelijke verfmethoden aan het bijzondere karakter van de polyamidevezel de affiniteit van sommige kleurstoffen tot deze vezel te verhoogen. Hier ligt echter nog een wijd arbeidsveld voor nader onderzoek open.
Het eerste resultaat van de uitgevoerde verfproeven was, dat

Zwavelkleurstoffen,
Naphtolkleurstoffen,
Kuipkleurstoffen en
Substantieve kleurstoffen

voor het verven van polyamidevezels weinig of niet geschikt zijn, daar de meeste kleurstoffen uit deze groepen vrijwel geen affiniteit tot deze vezelstof bezitten.

Matige affiniteit vertoonen :
Basische kleurstoffen en
Beitskleurstoffen.

Goede tot uitstekende affiniteit hebben :
Acetaatzijdekleurstoffen en
Zure kleurstoffen.

Substantieve kleurstoffen.

De affiniteit van substantieve kleurstoffen tot nylon varieert van bijna 0 tot zeer hooge waarden. Men kan deze kleurstoffen in drie groepen verdeelen :
1. de affiniteit tot nylon is zeer gering ;
2. de affiniteit tot nylon is nagenoeg even groot als die tot katoen of viscosezijde ;
3. de overgangsgroep tusschen 1 en 2.

Van deze groepen is groep 3 van geen enkel belang. De kleurstoffen van groep 1 zijn slechts indirect van belang voor de polyamidevezel, b.v. voor het verven van katoenen kousen met polyamidehiel- en teenstukken. Alleen de katoen wordt geverfd, terwijl hiel- en teenstukken vervolgens met zure- of acetaatzijde kleurstoffen worden geverfd. De volgende kleurstoffen behooren tot deze groep :

Groep 1. Substantieve kleurstoffen, welke nylon niet aanverven.

Engelsche naam :	Duitsch (Zwitsersch) aequivalent	
Chlorazol Yellow RS	Diaminechtgelb A	I.G.
Chlorazol Yellow GS		
Chlorazol Blue GS	Dianilblau G	I.G.
Chlorazol Blue 2RS	Benzoblau BX	I.G.
Chlorazol Sky Blue FFS	Chicagoblau 6B	I.G.
Chlorazol Fast Yellow NS		
Chlorazol Fast Yellow FGS	Chlorantingelb GG	CIBA
Chlorazol Fast Orange DS	Chloraminorange G	I.G.
Durazol Fast Blue 4GS		
Durazol Fast Blue 3RS		
Durazol Fast Pink BKS		
Durazol Fast Eosine BS		
Durazol Fast Rubine BS		
Durazol Fast Violet 2BS		
Durazol Fast Blue 2GS		

De kleurstoffen van groep 2 kunnen toegepast worden voor het verven van nylon alleen, of gemengd met katoen en zijde. Zij kunnen niet toegepast worden op mengsels van polyamide met viscose, daar tengevolge van de groote affiniteit van viscose tot substantieve kleurstoffen de polyamidevezel onvoldoende wordt geverfd. Eenige kleurstoffen uit deze groep zijn :

Groep 2. Substantieve kleurstoffen met groote affiniteit tot nylon.

Engelsche (Amerik.) naam :	Duitsch (Zwitsersch) aequivalent	
Chlorazol Rubine AS	Congorubin	I.G.
Chlorazol Dark Green PLS	Direktdunkelgrün S	CIBA
Chlorazol Bordeaux BS	Diaminscharlach B	I.G.
Chlorazol Brown GS	Benzochrombraun G	I.G.
Chlorazol Brown PBS		
Chlorazol Yellow 6GS		
Chlorazol Orange POS	Pyrazolorange G	Sandoz
Chlorazol Orange Brown RS		
Chlorazol Fast Red 10BS		
Chlorazol Fast Red FS	Diaminechtrot F	I.G.
Chlorazol Fast Yellow 5GKS	Benzoechtgelb 5GL	I.G.
Chlorazol Fast Yellow 6GKS		
Durazol Grey RS		
Chrysophenine GS	Chrysophenin G	I.G.
Pontamine Yellow CH	Baumwollgelb CH	CIBA
Pontamine Orange R	Benzoorange R	I.G.
Pontamine Brown RMR	Diaminbraun R	I.G.
Pontamine Pink 2B	Thiazinrot R	I.G.
Pontamine Green BX	Diamingrün B	I.G.
Pontamine Green GX	Diamingrün G	I.G.
Pontamine Neutral Grey GG	Neutralgrau G	I.G.
Pontamine Brilliant Violet RN	Trisulfonviolet B	I.G.

De waschechtheid van substantieve kleurstoffen op de polyamidevezel is duidelijk grooter, dan bij dezelfde tint op katoen en zelfs op viscose. De lichtechtheid op genoemde vezels is nagenoeg dezelfde.

Beitskleurstoffen.

Het beitsproces, zooals dit bij wol gebruikt wordt, heeft bij de polyamidevezel weinig succes, daar de verflak slechts voor een gering gedeelte tot stand komt. Men bereikt slechts de tint van de zure kleurstof of hoogstens wordt een overgangstint naar de kleur van de lak verkregen.
Een veel beter resultaat levert het nabeitsproces op : de kleurstof wordt opgenomen uit een bad, dat Glauberzout en azijnzuur bevat en waar men voor het uittrekken nog zwavelzuur of mierenzuur aan kan toevoegen. Vervolgens wordt nagebeitst met 1—2½% natriumdichromaat bij kookhitte. Dit proces geeft kleuren van groote coloristische waarde en met uitstekende waschechtheid en in het algemeen ook lichtechtheid. Men beveelt aan een iets grootere hoeveelheid natriumdichromaat te gebruiken, dan voor het overeenkomstige verfproces bij wol gebruikelijk is. Alle beitskleurstoffen, die men volgens het nabeitsproces kan toepassen, zijn geschikt voor het verven van polyamidevezels, behalve de volgende :

Beitskleurstoffen, welke ongeschikt zijn voor het verven van nylon.

Engelsche naam :	Duitsch (Zwitsersch) aequivalent	
Solochrome Cyanine RS	Eriochromcyanin R	Geigy
Solochrome Violet 4RS	Eriochromgeranol R	Geigy
Solochrome Red BS	Säurealizarinrot B	I.G.
Solochrome Brown MOS	Metachromolivbraun G	I.G.
Solochrome Orange MS	Alizaringelb RW	I.G.

Van groot belang voor de polyamideververij is het verkrijgen van een mooi zwart met behulp van : 10—12 % Solochrome Black WDFA (Eriochromschwarz T) en 7—8 % natriumdichromaat.

Zeer geschikt voor het verven van polyamidevezel zijn de volgende Amerikaansche beitskleurstoffen :

Amerikaansche naam :	Duitsch (Zwitsersch) aequivalent	
Pontachrome Yellow GR	Beizengelb GRO	I.G.
Pontachrome Fast Red E	Eriochromrot B	Geigy
Pontachrome Red A 4 B		
Pontachrome Azure Blue BR	Eriochromazurol B	Geigy
Pontachrome Blue Green V	Eriochromverdon S	Geigy
Pontachrome Black A	Eriochromschwarz A	Geigy
Pontachrome Black F	Diamantschwarz F	I.G.
Pontachrome Blue Black BB	Eriochromblauschwarz B	
Pontachrome Blue Black R Conc.	Eriochromblauschwarz R	

Basische kleurstoffen.

Deze kleurstoffen hebben over het algemeen een geringere affiniteit tot nylon, dan tot zijde. Verft men een mengsel uit nylon en zijde, dan blijft eerst genoemde vezel vrijwel ongeverfd en kan vervolgens met acetaatzijdekleurstoffen geverfd worden. De waschechtheid van basische kleurstoffen op de polyamidevezel is goed, doch een groot bezwaar voor de toepassing van deze kleurstoffen is, dat de lichtechtheid op nylon gering is.
Sommige basische kleurstoffen hebben de eigenschap op de polyamidevezel sterk te kunnen fluoresceeren. Deze kleurstoffen kunnen gebruikt worden in de wereld van het theater. Een paar voorbeelden hiervan zijn :

Acridine Orange RS (Euchrysin 3RX I.G.)
Rhodamine BS (Rhodamin B I.G.)
Methylviolet 2BS.

Acetaatzijdekleurstoffen.

Alle kleurstoffen uit deze klasse zijn geschikt voor het verven van de polyamidevezel. Sommige kleurstoffen verschillen echter wat betreft tint en kracht van de kleur van overeenkomstige vervingen op acetaatzijde. Men onderscheidt onoplosbare en oplosbare acetaatzijdekleurstoffen. Voorbeelden van onoplosbare kleurstoffen zijn :

Onoplosbare acetaatzijdekleurstoffen :

Engelsche naam :		Engelsche naam :	
Dispersol Fast Yellow	AS	Duranol Brilliant Yellow	6G300
Dispersol Fast Yellow	2G150	Duranol Brilliant Violet	BS
Dispersol Fast Orange	AS	Duranol Brilliant Blue	CBS
Dispersol Fast Orange	BS	Duranol Brilliant Blue	GS
Dispersol Fast Orange	G150	Duranol Green	BS
Dispersol Fast Crimson	BS	Duranol Orange	CS
Dispersol Fast Red	AS	Duranol Orange	GS
Dispersol Fast Red	RS	Duranol Red	2BS
Dispersol Fast Scarlet	BS	Duranol Red	GS
Dispersol Yellow	3GS	Duranol Red	X3BS
Dispersol Diazo Black	AS	Duranol Violet	RS
Dispersol Diazo Black	BS	Duranol Violet	2RS
Dispersol Diazo Blue	NS	Duranol Blue	CBS
		Duranol Blue	GS
		Duranol Blue	2GS

De waschechtheid van deze kleurstoffen is in het algemeen op de polyamidevezel iets minder goed, dan op acetaatzijde. Het verschil is echter meestal zeer klein. De lichtechtheid op beide vezelmaterialen is voor de donkere- en middelmatig donkere tinten

practisch dezelfde. De lichte tinten vertoonen de neiging op de polyamidevezel iets sneller te verschieten.
De oplosbare acetaatzijdekleurstoffen hebben een uitstekende affiniteit tot nylon en verven gelijkmatig aan. Ook hier echter is de waschechtheid op nylon iets kleiner dan de waschechtheid op acetaatzijde. Eenige voorbeelden zijn :

Oplosbare acetaatzijdekleurstoffen.

Engelsche naam :
Solacet Fast Yellow GS
Solacet Fast Red 5BGS
Solacet Fast Rubine 3BS
Solacet Fast Violet 4RS
Solacet Fast Blue 2BS

Volgens Stott zijn aan het gebruik van acetaatzijdekleurstoffen voor het verven van polyamidevezels de volgende voordeelen verbonden :

1e. Het uittrekken van het verfbad is vooral bij donkere tinten veel beter dan bij zure- en beitskleurstoffen het geval is. Veel zure- en beitskleurstoffen bereiken spoedig een verzadigingspunt. Het verder opvoeren van de kracht van de kleur is zeer moeilijk.

2e. De adsorptie van de acetaatzijdekleurstoffen wordt weinig beïnvloed door kleine veranderingen van de pH van het verfbad.

3e. Acetaatzijdekleurstoffen zijn zeer eenvoudig toe te passen. Behalve Gardinol W.A. of een dergelijke stof vereischen zij geen hulpmiddelen.

4e. Acetaatzijdekleurstoffen geverfd op nylon vertoonen in hooge mate de eigenschap te kunnen migreeren. Neemt men bv. stukken polyamideweefsel geverfd in verschillende tinten en intensiteiten en behandelt men deze met Modinal ES pasta in een bad, waar een weinig alkali aan is toegevoegd, bij 80°—95° C, dan is na 1—2 uur de kleur op elk stuk geëgaliseerd. Dit illustreert dus het gelijkmatig aanvervend vermogen van acetaatzijdekleurstoffen op nylon en kan practisch groote waarde hebben voor het oververven van kousen.

Het eenige nadeel van de acetaatzijdekleurstoffen is, zooals reeds werd vermeld, hun iets kleinere echtheid op de polyamidevezel.

Zure kleurstoffen.

Alle typen zure kleurstoffen kunnen voor het verven van polyamidevezels gebruikt worden. Echter is bij vele zure kleurstoffen de affiniteit tot nylon kleiner dan de affiniteit tot wol en zijde. Bovendien kan het polyamide bij het verven met een mengsel van twee of meer kleurstoffen sterk selectief werken. Tintcorrecties worden hierdoor zeer moeilijk en soms zelfs onmogelijk. Daar komt nog de moeilijkheid bij, dat de polyamidevezel t.o.v. deze kleurstoffen de eigenschap mist, dat de kleurstoffen „af en aan" kunnen worden gekookt, zoodat ook de egaliseering moeilijk is.
Tegenover deze bezwaren staat echter het voordeel, dat de echtheid van zure kleurstoffen op het polyamide grooter is, dan die van de acetaatzijdekleurstoffen.

Voorbeelden van geschikte zure kleurstoffen zijn :

Zure kleurstoffen geschikt voor het verven van polyamidevezels.

Engelsche naam :	Duitsch (Zwitsersch) aequivalent	
Lissamine Red BS		
Lissamine Red 7BPS		
Lissamine Violet 2RS	Victoriaviolet 4BS	I.G.
Lissamine Blue BFS		
Lissamine Green BS	Wollgrün BS	I.G.
Lissamine Fast Yellow 2GS	Xyleengelb 3G	Sandoz
Naphtalene Fast Orange 2GS	Orange GG conc.	I.G.
Azo Geranine 2GS		

Deze kleurstoffen vereischen de toevoeging van Glauberzout en zwavelzuur of mierenzuur voor het uitputten van het verfbad.

Zure anthrachinonkleurstoffen geschikt voor het verven van nylon.

Engelsche naam :		Duitsch (Zwitsersch) aequivalent		
Solway Blue	BNS	Alizarinsaphirol	B	I.G.
Solway Blue	SES	Alizarinsaphirol	SE	I.G.
Solway Celestol	BS	Alizarinastrol	B	I.G.
Solway Green	GS	Alizarincyaningrün	G extra	I.G.
Solway Rubinol	RS	Alizarinrubinol	3G	I.G.
Solway Purple	RS	Alizarinirisol	R	I.G.
Solway Ultra Blue	BS			

Deze kleurstoffen vereischen in het algemeen toevoeging van mierenzuur aan het verfbad, doch kunnen ook met azijnzuur bevredigende resultaten leveren. Zij zijn zeer geschikt voor het verven van polyamidenaaigaren, aangezien zij uitmunten door groote lichtechtheid.

Zure kleurstoffen toegepast uit neutraal bad.

Engelsche naam :		Duitsch (Zwitsersch) aequivalent		
Carbolan Yellow	3GS			
Carbolan Crimson	BS			
Carbolan Violet	2RS			
Carbolan Blue	BS			
Carbolan Blue	RS			
Carbolan Green	GS			
Coomassie Yellow	FJS			
Coomassie Brown	GS			
Coomassie Green	TS	Diamantgrün	3G	I.G.
Coomassie Red	GS	Echtrot	7B	
Coomassie Red	PGS	Polarrot	G	Geigy
Coomassie Blue	BLS	Wollechtblau	BL	I.G.
Coomassie Navy Blue	DS	Nerol	4B	I.G.
Coomassie Navy Blue	GNS	Sulfoncyanin	G	I.G.
Coomassie Fast Black	BS	Sulfoncyaninschwarz	B	I.G.
Coomassie Fast Black	GS	Sulfoncyaninschwarz	G	I.G.
Citronine	RS	Indischgelb	R	I.G.
Naphtalene Red	JS	Echtrot	AV	I.G.

Deze kleurstoffen munten uit door groote waschechtheid.
Aangelokt door de groote wasch- en lichtechtheid van de zure kleurstoffen op de polyamidevezel heeft Stott een nader onderzoek ingesteld naar de mogelijkheid om de bezwaren, die zich vooral voordoen bij het verven met kleurstofcombinaties, zoo goed mogelijk te ondervangen. Voor het onderzoek werden speciaal die zure kleurstoffen gebruikt, welke ook uit neutraal bad op nylon geverfd kunnen worden.

Deze kleurstoffen werden volgens drie eigenschappen ingedeeld :

1e. het verzadigingspunt ;
2e. de adsorptiesnelheid ;
3e. de relatieve affiniteit uit neutraalbad.

1e. Het verzadigingspunt.

Men verstaat hieronder het percentage kleurstof aan de polyamidevezel geadsorbeerd, bepaald naar het punt, waarbij een stijging van het kleurstofpercentage in het verfbad nagenoeg geen effect meer heeft op de hoeveelheid kleurstof, welke aan de nylonvezel is gebonden.

Voor de bepaling van het verzadigingspunt kan het volgende voorbeeld dienen :
Bepaling van het verzadigingspunt van Dupont Anthraquinone Blue Sky.

De voorloopige bepaling leverde als resultaat een V.P. tusschen 2,5 en 3,5 %. Voor de definitieve bepaling wordt geverfd met :

2,50 %
2,75 %
3,00 %
3,25 %
3,50 %
} kleurstof, onder toevoeging van : 4 % azijnzuur en 40 % Glauberzout.

De verfduur bedroeg 1 uur, de temperatuur was 90° C.
De hoeveelheid kleurstof, welke in het bad was achtergebleven, wordt opgenomen door een streng zijde. De kleur van deze zijde demonstreert het V.P.

	Toeneming van de hoeveelheid kleurstof	
Kleurstof :	op nylon :	op zijde :
2,50 %	—	zeer weinig gekleurd
2,75 %	normaal	weinig gekleurd
3,00 %	normaal	duidelijk gekleurd
3,25 %	zeer klein	sterk gekleurd
3,50 %	geen	zeer sterk gekleurd

Conclusie :
Het verzadigingspunt bedraagt circa 3 ± 0,3 %.

2e. De adsorptiesnelheid.
Voor het verkrijgen van betrouwbare resultaten schijnt het de meest aangewezen weg te zijn om te verven met een kleurstofconcentratie, welke beneden het V.P. ligt, bijv. met de helft van de verzadingsconcentratie. Men voegt aan het verfbad 4 % azijnzuur en 40 % Glauberzout toe. De bepaling van de adsorptiesnelheid vindt als volgt plaats :
In het warme verfbad worden na elkaar 5 strengen polyamidegaren, van 5 gram per stuk, ieder gedurende 5 minuten geverfd. De hoeveelheid kleurstof op elke streng wordt vergeleken met het resultaat van een normale verving onder overigens gelijkwaardige omstandigheden. Een classificatie werd gemaakt naar de hoeveelheid kleurstof, welke in de eerste vijf minuten werd geadsorbeerd :

Hoeveelheid geadsorbeerde kleurstof in de eerste 5 min.:	Adsorptie is :
90—100 %	zeer snel
80— 90 %	snel
70— 80 %	matig snel
55— 70 %	langzaam

3e. De relatieve affiniteit in neutraal bad.
De basis van de bepaling is weer een kleurstofconcentratie overeenkomend met de helft van de verzadigingsconcentratie. De bepaling heeft betrekking op het percentage kleurstof opgenomen uit een neutraal verfbad, waar 40 % Glauberzout aan is toegevoegd, in vergelijking met een verving onder gelijkwaardige omstandigheden, doch in een zuur bad (4 % azijnzuur).
Voorbeeld.
Dezelfde tint wordt verkregen door verven met :
1,5 % Dupont Anthraquinone Blue SKY neutraal
of 0,825 % Dupont Anthraquinone Blue SKY zuur.
De relatieve affiniteit (ook neutrale affiniteit genoemd) bedraagt $\frac{0{,}825}{1{,}5} \times 100\ \% = 55\ \%$.
Uit deze drie factoren moeten vastgesteld kunnen worden :
1e. Geschikte kleurstofcombinaties met betrekking tot het gelijkmatig aanverven.
2e. De gunstigste concentraties van de kleurstoffen in verband met het verzadigingspunt.
3e. De mogelijkheid van het verkrijgen van een bepaalde tint.
Het ligt voor de hand aan te nemen, dat voor het samenstellen van een geschikte kleurstofcombinatie slechts kleurstoffen gebruikt kunnen worden met nagenoeg hetzelfde verzadigingspunt, dezelfde adsorptiesnelheid en dezelfde neutrale affiniteit.

Voorbeeld.

Men heeft de beschikking over :

	V.P.		N.A.
A Dupont Anthraquinone Blue SKY	3,0 %	snel	55 %
B Dupont Quinoline Yellow Conc	1,0 %	matig	20 %
C Dupont Milling Yellow R Conc	1,25 %	matig	45 %
D Dupont Milling Yellow 5G Conc	2,75 %	zeer snel	45 %
E Neutral Yellow GS	6,0 %	zeer snel	90 %

De volgende groencombinaties zijn mogelijk :

A + B A + C A + D A + E

	Tint op : nylon	Rest kleurstof op zijde	
		Hoeveelheid :	Tint :
I			
A + B			
0,25 % + 0,25 %	geelgroen	—	wit
0,50 % + 0,50 % *	geelgroen	spoor	geelachtig
0,75 % + 0,75 %	blauwgroen	sterk gekleurd	geel
1,0 % + 1,0 %	zeer blauwgroen	zeer sterk gekleurd	geel
II			
A + C			
0,625 % + 0,625 % *	groen	spoor	—
1,0 % + 1,0 %	blauwachtig groen	duidelijk gekleurd	geel
1,25 % + 1,25 %	blauwgroen	sterk gekleurd	groenachtig geel
2,0 % + 2,0 %	groenblauw	zeer sterk gekleurd	groengeel
III			
A + D			
1,0 % + 1,0 %	blauwgroen	spoor	—
1,25 % + 1,25 % *	blauwgroen	weinig gekleurd	blauwgroen
1,5 % + 1,5 %	blauwgroen	duidelijk gekleurd	blauwgroen
2,0 % + 2,0 %	blauwgroen	sterk gekleurd	blauwgroen
IV			
A + E			
1,0 % + 1,0 %	geelgroen	spoor	—
1,5 % + 1,5 % *	geelgroen	duidelijk gekleurd	lichtblauw
2,0 % + 2,0 %	groengeel	sterk gekleurd	blauw
3,0 % + 3,0 %	groenachtig geel	zeer sterk gekleurd	blauw

Combinatie III blijft, ongeacht de aangebrachte variaties, in alle opzichten dezelfde tint houden. Het is duidelijk, dat dit de beste combinatie is : het V.P. van beide kleurstoffen is nagenoeg gelijk.

De combinaties I en II toonen aan, dat bij grootere kleurstofconcentraties geel niet meer wordt opgenomen. De combinatie IV toont hetzelfde aan voor blauw.

Conclusies :

1e. Het verzadigingspunt van een kleurstofcombinatie blijkt te liggen bij een totale kleurstofconcentratie gelijk aan de verzadigingsconcentratie van de kleurstof met het laagste verzadigingspunt (in de tabel aangegeven met *).

2e. Bij een totale kleurstofconcentratie, welke boven het laagste V.P. ligt, worden de kleurstoffen niet meer evenredig aan de samenstelling van het bad aan de vezel geadsorbeerd.

3e. Het meest bevredigend werkt een kleurstofcombinatie van kleurstoffen met een nagenoeg gelijk verzadigingspunt.

Een belangrijk verschil in adsorptiesnelheid tusschen twee kleurstoffen, zal bij het verven tot uiting komen in een selectieve werking van de polyamidevezel : de kleurstof met de

grootste adsorptiesnelheid wordt voornamelijk geadsorbeerd. Kleine verschillen zijn nog toelaatbaar. Men kan in een kleurstofcombinatie kleurstoffen uit naburige groepen gebruiken : zeer snel — snel, snel — matig snel enz. Deze factor is vooral van belang voor het verkrijgen van een gelijkmatige verving.
De neutrale affiniteit is van minder belang dan de beide andere punten. Bij groote verschillen in N.A. ontstaan eveneens ongelijkmatig geverfde stukken. Er bestaat waarschijnlijk verband tusschen neutrale affiniteit en affiniteit in een koud bad. Bij het aanwarmen van het bad wordt de kleurstof met groote neutrale affiniteit bij voorkeur geadsorbeerd en daar de polyamidevezel de eigenschap heeft zure kleurstoffen direct vast te houden, kunnen dus ongelijkmatigheden bij het verven optreden.
In de practijk kan men de samenstelling van kleurstofcombinaties dus aan de hand van tabellen uitvoeren.
Een laatste bezwaar waar nog even de nadruk op gelegd moet worden, is, dat zure kleurstoffen ook op nylon vaak de eiengschap hebben om kleine physische onvolkomenheden van de vezel te accentueeren.
Het verven van de polyamidevezel, met zure kleurstoffen blijkt dus zeer wel mogelijk, doch lang niet zoo gemakkelijk te zijn als men soms wil laten voorkomen.
Over het reactiemechanisme van het verven van polyamiden is practisch nog niets bekend. Een poging van Elöd en Schachowskoy om w.b. de binding van zure kleurstoffen aan nylon eenige opheldering te verschaffen, is niet geslaagd. In analogie met het verven van wol met zure kleurstoffen, waarbij, zooals bekend, de chemische binding van de kleurstoffen een belangrijke rol speelt en welke maximaal is bij pH = 1,3, trachtten genoemde onderzoekers ook voor de polyamidevezel een dergelijke optimale pH-waarde vast te stellen. Als resultaat van het onderzoek bleek dat de hoeveelheid kleurstof welke door de polyamidevezel opgenomen werd wel sterk steeg met stijgende waterstofionenconcentratie, doch dat er geen sprake was van het bereiken van een maximum.
Een eenvoudige verklaring van het verven van nylon op grond van chemische binding van de kleurstofmoleculen aan de eindstandige aminogroepen van de polyamidemoleculen is dus uitgesloten. Ook andere bindingsmechanismen moeten een belangrijke rol spelen, men denke aan adsorptieverschijnselen. Het lijkt bovendien waarschijnlijk, dat onder invloed van groote hoeveelheden waterstofionen ook de in de polyamidemoleculen aanwezige imino (= NH) groepen in staat moeten worden geacht kleurstofmoleculen chemisch te binden.

9. HET AANTOONEN EN DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN DE POLYAMIDEVEZEL.

In verband met de groote breekkracht van de polyamidevezel kan men verwachten, dat deze vezel behalve als zoodanig, ook veel gebruikt zal worden, gemengd met andere vezelstoffen. Het is dus van belang, dat men over methoden beschikt om de polyamidevezel te kunnen aantoonen en in mengsels van vezelstoffen de hoeveelheid polyamide quantitatief te kunnen bepalen.
Het aantoonen van de polyamidevezel kan langs microscopische en langs chemische weg geschieden.

1. MICROSCOPIE.

De polyamidevezels missen oppervlaktestructuur en gelijken veel op glasstaven. Er bestaat een zekere gelijkenis met koperoxydammoniakzijde. Gematteerde polyamidevezels laten de gebruikelijke, zeer fijne pigmentkorreltjes zien. Chloorzinkjood kleurt de vezel, afhankelijk van de toegepaste rek, lichtgeel tot geeloranje. Werkt het chloorzinkjood lange tijd in, b.v. 1—2 dagen, dan treden karakteristieke insnoeringen en dwarsstreepen op.
De dwarsdoorsnede van de vezel is zeer regelmatig naar vorm en afmetingen en vrijwel cirkelrond. In gepolariseerd licht beschouwd, blijkt de polyamidevezel sterk dubbelbrekend te zijn. Zeer karakteristiek voor deze vezel is de oplosbaarheid in phenolen. Tenslotte moet nog vermeld worden, dat een zwelling van de polyamidevezel in water of zelfs in 10 %-ige natronloog microscopisch niet aangetoond kan worden. Daarentegen heeft koken in 4 %-ig zwavelzuur gedurende 1 uur een middellijnvergrooting van circa 4,2 % tengevolge.

2. CHEMISCHE REACTIES.

a. Brandproef.

De polyamidevezel brandt niet, doch smelt. Er ontstaat een volmaakt rond kogeltje, dat zeer hard en taai is en uiterlijk eenige overeenkomst vertoont met een boraxparel. De kleur van het smeltbolletje varieert van licht-geel tot donkerbruin, afhankelijk van den duur van de verhitting. Bij de verhitting neemt men tevens een zeer karakteristieke geur waar, welke doet denken aan de geur welke optreedt bij het koken van cellerie.

b. Kleurreacties.

Door Millon's reagens worden de vezels niet rood gekleurd, bij koken kleuren de vezels zich lichtgeel.
De xanthoproteïne reactie is negatief. Jodiumoplossing kleurt de vezels zeer donkerbruin, welke kleur niet uitgewasschen kan worden.
Neocarmijn geeft aan de polyamidevezel een zuiver groene kleur, welke het meest lijkt op de kleur, die wol met deze kleurstof geeft. Deze laatste is echter geen zuiver groen doch een geelachtig groen.

c. Oplosbaarheids-reacties.

De polyamidevezel is goed oplosbaar in warm ijsazijn. Bij afkoeling van deze oplossing ontstaat een dikke, witte gelei. IJsazijn koud toegepast is niet in staat de vezel op te lossen. In mierenzuur lost de polyamidevezel vlot op.
In aceton is de polyamidevezel onoplosbaar. In een oplossing van calciumrhodanide s.g. 1,36 en bij een temperatuur van 70° C is de polyamidevezel onoplosbaar. Hetzelfde geldt voor aluminiumchlorideoplossingen.
In koperoxydammoniak is de polyamidevezel onoplosbaar.
Daarentegen lost de polyamidevezel op in phenolen, formamide, koud geconcentreerd zwavelzuur en koud geconcentreerd salpeterzuur.
Natriumhydroxyde-oplossingen, mits koud toegepast, hebben geen effect op de polyamidevezel.

DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN DE POLYAMIDEVEZEL IN MENGSELS VAN VEZELSTOFFEN.

De literatuur op dit gebied is nog slechts van bescheiden omvang. Voorschriften omtrent de quantitatieve bepaling van polyamidevezels zijn gegeven door *Gerber* en *Lathrop* en door *Freedmann* en *Nechamkin*. De beide eerste onderzoekers hebben zich bepaald tot vezelmengsels met slechts twee componenten, terwijl Freedmann en Nechamkin een algemeen voorschrift geven voor de bepaling van het polyamidepercentage in een willekeurig vezelmengsel.
Gerber en Lathrop beschrijven de volgende gevallen :

1. Nylon - zijde ;
2. Nylon - wol ;
3. Nylon - katoen.

1. Nylon - zijde.

Na de gebruikelijke voorbereidingen : verwijderen van apprêt en finish en drogen van het mengsel tot constant gewicht, wordt een bepaalde hoeveelheid van het materiaal hevig geroerd met een oplossing van Calciumrhodanide s.g. 1,20, welke juist zuur gemaakt is met azijnzuur (lakmoes). De temperatuur dient 70° ± 2° C te bedragen ; het roeren moet gedurende 5 minuten plaats vinden. De vezelmassa wordt met behulp van een Goochfilter afgezogen. Na verwijdering van de vezels uit de filterkroes wordt de behandeling gedurende 1 minuut met versche calciumrhodanideoplossing herhaald. Vervolgens wordt de vezelmassa opnieuw afgezogen en met warm water gewasschen tot in het filtraat geen calciumrhodanide meer kan worden aangetoond (met ferrichloride). Door deze behandeling is de zijde opgelost en het polyamide overgebleven. Men droogt bij 105—110° C en weegt.

2. Nylon - wol.

Als oplosmiddel voor de wol gebruikt men een oplossing van natriumhydroxyde welke 50 g NaOH per liter bevat. Het vezelmengsel wordt gedurende 10 minuten met deze oplossing gekookt, vervolgens zuigt men af door een Goochfilter en wascht het residu

eerst eenmaal met warm gedestilleerd water, vervolgens vijfmaal met 5 %-ig azijnzuur en tenslotte weer met gedestilleerd water. Het achtergebleven polyamide wordt gedroogd bij 105—110° C. en gewogen.

3. Nylon - katoen.

De nylon wordt opgelost in warm azijnzuur. De meest geschikte concentratie bleek 80 %-ig azijnzuur te zijn.
Het vezelmengsel wordt gedurende 5 minuten met 80 %-ig azijnzuur gekookt, afgezogen en opnieuw in 80 %-ig azijnzuur gekookt gedurende 30 seconden, afgezogen en tenslotte eenige minuten gekookt met gedestilleerd water. Na afzuigen met behulp van een Goochfilterkroes wordt de vezelmassa zoo lang met warm water gewasschen tot het filtraat niet meer zuur reageert. Tenslotte volgt drogen bij 105—110° C. en wegen.
De scheidingen nylon - zijde en nylon - wol leveren geen moeilijkheden op en bij de berekening van het resultaat heeft men geen correctiefactor noodig.
De scheiding nylon - katoen kan moeilijkheden opleveren bij het uitwasschen. Soms blijft een weinig nylon in de katoen achter. Men kan aan dit bezwaar tegemoet komen door de vezelmassa meermalen met **warm** azijnzuur uit te wasschen. Volgens Gerber en Lathrop bedraagt de fout minder dan 1 % en zou de methode dus wel bruikbaar zijn voor de practijk, vooral indien een correctiefactor zou kunnen worden toegepast.

Freedmann en Nechamkin geven het volgende voorschrift voor de quantitatieve bepaling van polyamidevezel in een willekeurig vezelmengsel :

1. Verwijderen van apprêt en finish.
2. Ongeveer 3 gr stof worden bij 105° C. tot constant gewicht gedroogd. Gew. = G_1.
3. De stof wordt behandeld met aceton voor het verwijderen van eventueel aanwezige acetaatzijde en polyvinylchloridevezelstoffen.
4. De stof wordt tot constant gewicht gedroogd bij 105° C. Gewicht = G_2.
5. De stof wordt in een bekerglas van 250 cm^3 inhoud gebracht, dat 100 cm^3 zoutzuur bevat, d.w.z. 60 cm^3 geconcentreerd zoutzuur + 40 cm^3 gedestilleerd water. Men laat bekerglas en inhoud gedurende 1 minuut rustig staan bij een temperatuur van ca. 35°. Vervolgens roert men de inhoud gedurende 4 minuten, perst de vezelmassa uit met behulp van een glazen staaf, zuigt af door een Goochfilterkroes en wascht uit met 100 cm^3 zoutzuur van genoemde samenstelling. Tenslotte wascht men het residu met gedestilleerd water, 2 % natriumbicarbonaat en opnieuw met gedestilleerd water tot het filtraat neutraal reageert op lakmoes.
6. Het residu wordt gedroogd bij 105°. Gewicht = G_3.

Door de behandeling met zoutzuur is het polyamide opgelost. Men vindt het percentage nylon als volgt :

$$\% \text{ nylon} = \frac{G_2 - G_3}{G_1} \times 100.$$

Wat betreft de scheidingen nylon -acetaatzijde en nylon - viscose werden door genoemde auteurs geen uitgewerkte voorschriften gegeven, doch volstaan met de mededeeling dat acetaatzijde oplosbaar is in aceton en viscose oplosbaar in een oplossing van calciumrhodanide s.g. 1,36 en bij een temperatuur van 70° C., terwijl het polyamide in deze oplosmiddelen en onder deze omstandigheden niet oplosbaar is.

10. PRODUCTIECIJFERS EN PRIJZEN.

Tot slot van dit overzicht mogen hier nog enkele productiecijfers en prijzen volgen voor zoover deze bekend zijn. Over de Europeesche productie zijn geen gegevens bekend. De Duitsche prijs voor Perlongaren wordt door Staudinger vermeld als R.M. 15 per kilogram (1939).

In de Vereenigde Staten zijn thans drie nylonfabrieken in werking :

1. De proeffabriek te Wilmington Del.
2. De eerste groote fabriek Seaford Del.
3. De nieuwe nylonfabriek te Martinsville in Virginia.

De grondstoffen voor deze fabrieken worden geproduceerd te Belle in West Virginia. De productiecapaciteit van Wilmington was gering. De capaciteit van de andere fabrieken bedroeg in tonnen per jaar :

TABEL 6

	1940	1941	1942	1943
Seaford	1800	3620	7250	7250
Martinsville	—	—	3620	7250
Totaal	1800	3620	10870	14500

De cijfers voor 1943 zijn geschat en waarschijnlijk aan de lage kant.
In 1939 werden in de Vereenigde Staten verkocht : 516.000.000 paar kousen, voornamelijk natuurzijde. De productiecijfers van natuurzijden- en nylon kousen in 1940 en 1941 vindt men voor zoover zij bekend zijn in tabel 7.

TABEL 7

	zijde	nylon
1940 1e halfjaar	228.000.000 paar	7.200.000 paar
1940 2e halfjaar	gegevens onbekend	24.000.000 paar
1940 totaal	gegevens onbekend	31.200.000 paar
1941 totaal	gegevens onbekend	130.000.000 paar

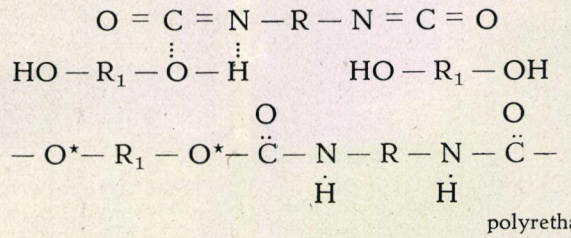
De prijzen waren :

	1940	1943
Nylongaren per 454 gram	$ 3.25—4.55	$ 2.—2.50
Natuurzijdegaren per 454 gram	$ 3.75—5.—	
Nylonkousen per paar	$ 1.15—1.35	

Uit deze cijfers spreekt duidelijk de snelle ontwikkeling, welke de vervaardiging van kousen uit nylonvezel in de Vereenigde Staten vertoont en de daarmede gepaard gaande daling van de postprijs. Over de jongste ontwikkeling op dit gebied zijn geen gegevens beschikbaar, doch met zekerheid kan worden aangenomen, dat thans een zeer belangrijk gedeelte van de Amerikaansche nylonproductie in de oorlogsindustrie wordt gebruikt voor de vervaardiging van parachutes. Ook met de Europeesche productie zal dit voor een belangrijk gedeelte het geval zijn *). De Europeesche producenten zijn :

In Engeland ..... I C I-Courtaulds.
In Frankrijk ..... Poulenc.
In Italië ..... Montecatini.
In Duitschland ..... I.G.-Farbenindustrie A.G.

Tenslotte kan nog vermeld worden dat de I.G. behalve de besproken polyamidevezel nog een polyurethaanvezel produceert, welke wordt gewonnen door polycondensatie van een diïsocyanaat met glycol, volgens de vergelijking :



polyrethaan

Deze verbindingen bezitten in tegenstelling met de polyamiden nog een aantal zuurstofatomen als onderdeel van de hoofdvalentieketen, in bovenstaande schematische formulen met * aangegeven. Zij worden door de I.G. onder dezelfde naam als de polyamiden, dus als Perlon in den handel gebracht.

*) Nylon Fallschirme Zellw. und Kunsts. 1944-14.

11. SAMENVATTING.

Een overzicht werd gegeven over de bereiding, eigenschappen en belangrijkste toepassingen van de polyamidevezel. Deze vezelstof is te beschouwen als een waardevolle aanwinst van de collectie natuurlijke-, half-kunstmatige- en synthetische vezelstoffen, waarover men thans de beschikking heeft. Verwacht mag worden, dat de polyamidevezel niet alleen in Amerika, doch ook in Europa een groote toekomst tegemoet gaat en vooral daar zal worden gebruikt, waar men zeer hooge eischen stelt aan sterkte en duurzaamheid.

Ook op dit gebied, evenals bij de synthetische kleurstoffen en in de pharmacie begint de chemie de natuur te overtreffen.

GERAADPLEEGDE LITERATUUR.

W. H. Carothers en medewerkers: Studies on Polymerisation and Ring Formation, onder meer

J. Am. Chem. Soc.	51 - 2548 - 1929	J. Am. Chem. Soc.	52 - 5289 - 1930
J. Am. Chem. Soc.	51 - 2560 - 1929	J. Am. Chem. Soc	54 - 761 - 1932
J. Am. Chem. Soc.	52 - 314 - 1930	J. Am. Chem. Soc.	54 - 1566 - 1932
J. Am. Chem. Soc.	52 - 711 - 1930	J. Am. Chem. Soc.	54 - 1569 - 1932
J. Am. Chem. Soc.	52 - 2548 - 1930	J. Am. Chem. Soc.	54 - 1579 - 1932
J. Am. Chem. Soc.	52 - 3292 - 1930	J. Am. Chem. Soc	54 - 1588 - 1932
J. Am. Chem. Soc.	52 - 4110 - 1930	Chem. Reviews	8 - 381 - 1931
J. Am. Chem. Soc.	52 - 5279 - 1930	Ber.	64 - 1755 - 1931

H. Staudinger en medewerkers

Über Polyoxymethylene Helv. Chim. Acta **8**, 41, 1925.

Über Polyoxymethylene Zschr. f. phys. Chem. **126**, 425, 1927.

Über natürliche und synthetische Fasern, Melliand 1939, 631.

Über das Verspinnen von Aethylzellulose, Melliand 1941, 620.

Über die Bestimmung der Kettenlänge von Polyamiden Kunsts. & Zellw. 1942, 88. J.f. prakt Chem. **160**, 176, 1942.

W. Mokudai, Rikagaku Kenkyujo Iho **20**, 137, 1940. Ref. Kunststoffe 33, 280, 1943.

E. Clayton, Nylon, Am. Dyest. Rep 1939, 196.

D. Wharton, Nylon, Textile World 1940, (1), 50. Ref. Melliand 1941, 439.

J. Sakurada en *J. Hizawa*, Herstellung von Nylon, J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, 348B, 1940.

H. Hopf, Superpolyamide Kunststoffe 1941, 220.

J. Kleine, Kunstseide-Zellwolle 1942, 301.

W. Scheele, Kolloïd Zschr. **98**, 222, 1942.

Schermerhorn, Pre. Boarding of Nylon Hosiery Rayon Text. Monthly 1940, 217.

G. S. J. White, The Dyeing of Nylon, J. Soc. Dyers & Col. 1939, 409.

P. H. Stott, The Dyeing of Nylon, Am. Dyest. Rep. 1939, 582.

P. H. Stoti, The Dyeing ofNylon with Acid Colors Am. Dyest. Rep. 1940, 646.

E. Elöd & *Th. Schachowskoy*, Über die Einwirkung von Säuren und Farbsäuren auf Superpolyamide, Melliand 1942, 437.

Von Bergen, Nylon and its Identification Rayon, T.M. 1939, 53.

R. Gerber & *K. Lathrop*, Qualitative Identification and Quantitative Estimation of Nylon, Am. Dyest. Rep. 1940, 437.

E. Freedmann & *H. Nechamkin*, A Method for Quantitative Determination of Nylon, Am. Dyest. Rep. 1940, 540.

Artikelen, waarvan de auteur niet vermeld wordt:

Dupont Announces Nylon, Am. Dyest. Rep. 1938, 631.

Nylon. A New Synthetic Fiber Textile Col. 1938, 777.

Four Nylon Patents, Am. Dyest. Rep. 1939, 328.

Nylon Hosiery on Sale, Am. Dyest. Rep. 1939, 653.

Neophil. A New Nylon Thread, Rayon T.M. 1939, 137.

Crimped Nylon Fiber Patented, Rayon T.M. 1940, 328.

Rayon out of the Melting Pot Silk & Rayon 1939, 200.

The Dyeing and Finishing of Nylon Hosiery, Am. Dyest. Rep. 1940, 541.

Bereiding van nylongaren, Polytechn. W. 1943, 299. Ref. van Textilring 1 (1943).

Preissenkung von Nylongarn, Zellw. Kunstseide Seide 1943, 115.

Die Haupstufen für die Production von Nylon, Zellw. & Kunsts. 1943, 38.

Nylon Fallschirme, Zellw. & Kunsts. 1944, 14.

Patenten: onder meer

U.S. Pat. 2.071.250	U.S. Pat. 2.130.947	U.S. Pat. 2.166.183	U.S. Pat. 2.137.235
U.S. Pat. 2.071.251	U.S. Pat. 2.130.948	U.S. Pat. 2.149.273	U.S. Pat. 2.157.188
U.S. Pat. 2.071.252	U.S. Pat. 2.132.849	U.S. Pat. 2.163.584	U.S. Pat. 2.174.878
U.S. Pat. 2.071.253	U.S. Pat. 2.166.150	U.S. Pat. 2.163.636	U.S. Pat. 2.177.637
U.S. Pat. 2.109.941	U.S. Pat. 2.166.151	U.S. Pat. 2.165.253	U.S. Pat. 2.157.116
U.S. Pat. 2.121.551	U.S. Pat. 2.166.152	U.S. Pat. 2.190.770	U.S. Pat. 2.157.117
U.S. Pat. 2.130.523			