

ŠTÚDIUM POLYMOLEKULARITY NIEKTORÝCH ZOŠLACHTENÝCH BUNIČÍN

V. MAŠURA, I. SLÁVIK

Oddelenie dreva, celulózy a chemických vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie
vied v Bratislave

Úvod

V poslednej dobe jednou z hlavných otázok chémie celulózy je výroba vysokopevného kordu. Dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje pevnosť akýchkoľvek hydrátcelulóзовých vlákien, je priemerný polymerizačný stupeň a polymolekularita.

W. E. Dawis [1] zistil, že pevnosť celulóзовých vlákien v značnej miere závisí od PPS a od obsahu krátkych polymérov. Pri štúdiu derivátov celulózy, ako napr. acetylcelulózy, resp. nitrocelulózy, H. M. Spurlin [2] zistil, že pevnosť ich filmov klesá zhoršením ich polymolekularity. Týka sa to viac pevnosti na ohyb než pevnosti na roztrhnutie (tržnej dĺžky). Podľa A. M. Sooknea a M. Harrisa [3], ktorí skúmali filmy pripravené z frakciovanej acetylcelulózy, znížením PPS pod 200 pevnosť značne klesne. Autori ďalej zistili, že zvyšovanie PPS nad 500 nespôsobuje už ďalšie zvyšovanie pevnosti. H. L. Vorsters [4] uvádza, že klesnutím PPS pod hodnotu 340 možno už pozorovať pokles pevnosti kordov. Autor je však toho názoru, že polymolekularita nie je taká dôležitá pre pevnosť ako PPS. Napokon N. Drisch a L. Soep [5] pri štúdiu závislosti pevnosti hydrátcelulóзовých vlákien od PPS a polymolekularity uvádzajú, že vysoká pevnosť viskóзовých vlákien sa dosiahne použitím celulózy o PPS 850 a s menej než 3 % obsahom polymérov pod 300. Viacerí autori [6, 7] sú toho názoru, že pevnosť vlákien viac závisí od číselného PPS než od váhového PPS. Podobne D. J. Mendelbaumová a A. A. Konkin [8] študovali vzťah medzi polymolekularitou a mechanickými vlastnosťami hydrátcelulóзовých vlákien. Autori potvrdzujú závery W. E. Davisa [1] o vplyve nízkomolekulových frakcií na pevnosť vlákien a závery H. M. Spurlina [2], že polymolekularita neovplyvňuje tak pevnosť na roztrhnutie (tržnú dĺžku) ako pevnosť na ohyb.

Pre tieto, ako aj iné vlastné úvahy považujeme PPS a polymolekularitu za jeden z najdôležitejších faktorov pri príprave vysokopevného vlákna a súhlasíme s vývodmi V. I. Ivanova a B. A. Zacharova [9], podľa ktorých najdôležitejšími hodnotami buničiny pre vysokopevné vlákna sú: PPS, polymolekularita, obsah popola a chemicky neporušené makromolekuly.

Experimentálna časť

Pre naše pokusy sme použili niektoré zahraničné „kordové buničiny“ a nami pripravené laboratórne vzorky. Niektoré ich analytické hodnoty sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Obsah α -celulózy a viskozita zahraničných a našich buničín

Por. číslo	Materiál	α -celulóza (%)	Cu—NH ₃ viskozita cP
1	kanadská listnatá	95,0	15,0
2	fínska	95,6	33,57
3	švédska	—	—
4	nebielená A-0	91,0	21,3
5	bielená A-1	93,5	22,14
6	bielená A-2	95,4	16,18
7	nebielená B-0	89,5	76,0
8	bielená B-1	93,6	36,1
9	bielená B-2	93,2	37,2

Poznámka: Kűngovo číslo pri vzorke:

A—0 = 2,5

B—0 = 2,2

Z vlastných laboratórnych vzoriek sme vybrali jednu s nízkou a druhú s vysokou viskozitou. Obidve vzorky sme bieli a zošľachťovali takým spôsobom, aby sme zistili vplyv odstránenia lignínu pri chlorácii na stupeň zošľachtenia, viskozitu a polymolekularitu buničín s nízkou a vysokou viskozitou. Bielenie a zošľachťovanie sme robili nasledujúcim spôsobom:

Vzorky A-1 a B-1:

chlórované účinkom 70 % Cl₂ na Kűngovo číslo,

zošľachtené pri 95 °C; 0,5 % konc. NaOH na roztok; 5 % hustota; dobielené s 0,5 % aktívneho Cl₂ na a. s. celulózu, 2 hod. pri 45 °C; pH 10, hustota 5 %.

Vzorky A-2 a B-2:

dvojnásobne chlórované za použitia:

100 % Cl₂ na Kűngovo číslo v prvej chlorácii,

mierne alkalizované (0,1 % NaOH v roztoku; 35 °C; 1 hod.) 0,5 % Cl₂ na a. s. buničinu v druhej chlorácii,

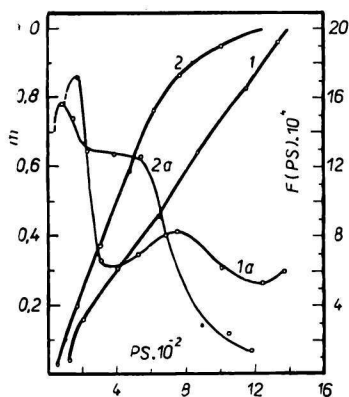
zošľachtené ako predtým,

dobielené ako predtým.

Polymolekularitu sme stanovili nitrátovou metódou, keďže táto je najpresnejšia a dáva reprodukovateľné výsledky [10, 11]. Nitráciu sme vykonali podľa W. J. Alexandera a R. L. Mitchella [12] s nitrátnou zmesou obsahujúcou HNO₃, H₃PO₄ a P₂O₅ v pomere 64 : 26 : 10. Doba nitrácie bola 30 minút pri 20 °C. Nitrocelulózu sme sušili nad P₂O₅

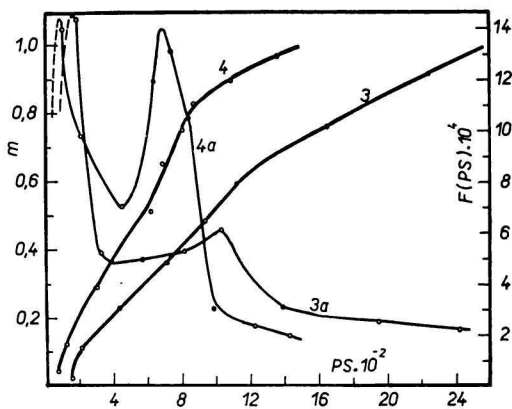
pri 50 °C za vákua. Frakciovali sme zrážaním z 0,30—0,35 % roztoku nitrocelulózy v acetóne desolvatačným roztokom voda—acetón v pomere 1 : 1. Frakcie po vyzrážaní a odstránení sme sušili obdobným spôsobom, ako uvádzame vyššie. Viskozitu sme merali Ubbelohdeho viskozimetrom v odvodnenom a predestilovanom acetóne. PS sme vypočítali z hodnôt hraničnej viskozity $[\eta]$ podľa W. J. Alexandra a R. L. Mitchella [12] za použitia konštanty $K = 100$ [13]. Hraničnú viskozitu sme získali grafickou extrapoláciou pri rôznych koncentráciách experimentálne zistených hodnôt redukovanej viskozity (η sp/C) ku koncentrácii $C \rightarrow 0$.

Výsledky frakciovania vyššie uvedených celulóz sú znázornené na obr. 1 až 7. Pri kanadskej a švédskej celulóze uvádzame polymolekularitu pôvodnej vzorky a polymole-



Obr. 1. Kanadská buničina.

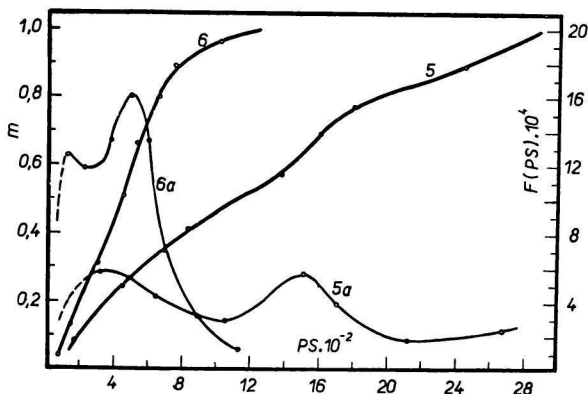
Krivka 1: pôvodná buničina, krivka 2: jej alkaliceľulóza po 48 hod. odbúraní.
Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distribučné krivky polymolekularity.



Obr. 2. Fínska buničina.

Krivka 3: alkaliceľulóza po rozvláknení, krivka 4: alkaliceľulóza po 48 hod. odbúraní.

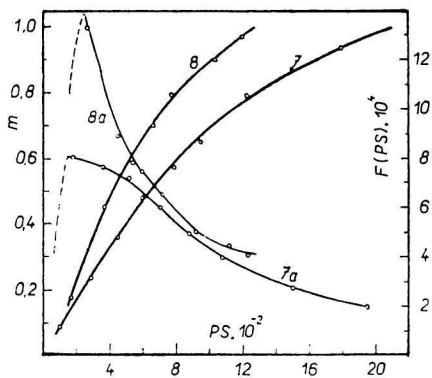
Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distribučné krivky polymolekularity.



Obr. 3. Švédska buničina.

Krivka 5: pôvodná buničina, krivka 6: alkaliceľulóza po 48 hod. odbúraní.
Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distribučné krivky polymolekularity.

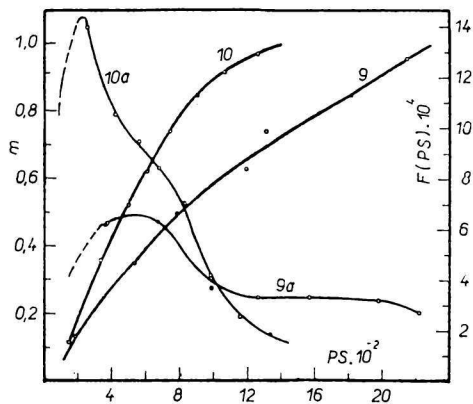
kularitu alkalixelulózy po 48 hod. odbúraní pri 20 °C. Pri ostatných vzorkách porovná-
vame polymolekularitu alkalixelulózy hneď po ich rozvláknení s polymolekularitou po 48
hod. predzrení pri 20 °C. *U*-hodnoty, polymerizačný stupeň váhový (*Pv*) a číselný (*Pč*),
vypočítané podľa C. B. Purvesa [14] z hodnôt polydisperzných kriviek, ako aj PPS ziste-
ný meraním, ako sa uvádza vyššie, sú zhrnuté v tab. 2. Alkalixelulóza sa pripravila pôso-
bením 17,5 % NaOH v suspenzii pri module 1 : 20. Alkalixelulóza sa vylisovala na pomer
1 : 2,7 a rozvlákňovala sa 5 minút laboratórnym rýchloobrátkovým rozvlákňovačom.



Obr. 4. Vzorka A-1.

Krivka 7: alkalixelulóza po rozvláknení, krivka 8: alkalixelulóza po 48 hod. od-
búraní.

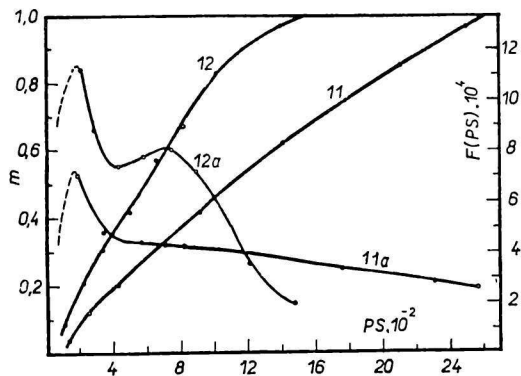
Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distri-
bučné krivky polymolekularity.



Obr. 5. Vzorka A-2.

Krivka 9: alkalixelulóza po rozvláknení, krivka 10: alkalixelulóza po 48 hod. od-
búraní.

Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distri-
bučné krivky polymolekularity.

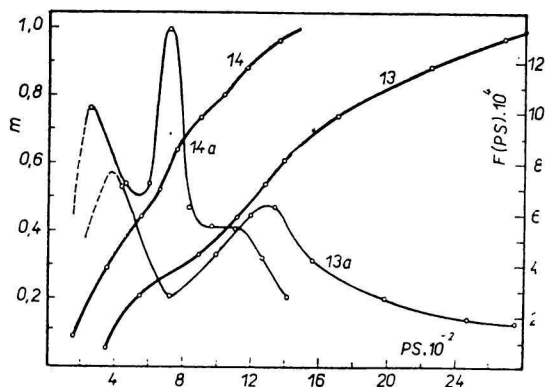


Obr. 6. Vzorka B-1.

Krivka 11: alkalixelulóza po rozvláknení, krivka 12: alkalixelulóza po 48 hod. odbúraní.

Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distri-
bučné krivky polymolekularity.

Predovšetkým je potrebné konštatovať, že dvojnásobnou chloráciou (vzorka A-2) sa zvýšil obsah α -celulózy po horúcej extrakcii oproti vzorke, ktorá bola chlórovaná jednostupňovo s nedostatočným množstvom chlóru (vzorka A-1). To znamená, že dokonalejším odstránením lignínu v chloračnom stupni možno dosiahnuť lepší zošľachťovací účinok pri tých istých podmienkach zošľachťovania. Ďalej možno konštatovať, že po dokonalejšom odstránení lignínu v chloračnom stupni sa na dobielenie spotrebuje už



Obr. 7. Vzorka B-2.

Krivka 13: alkalicelulóza po rozvláknení, krivka 14: alkalicelulóza po 48 hod. odbúrání.
Poznámka: Krivky s indexom *a* sú distribučné krivky polymolekularity.

veľmi malé množstvo chlóru. V opačnom prípade chlór napadne buničinu a spôsobí jej odbúranie. Viskozita dvojnásobne chlóranej buničiny klesla na 16,1 cP oproti 22,1 cP jednostupňovo chlóranej buničiny pri tých istých podmienkach dobielenia. Priaznivý účinok lepšieho odstránenia lignínu na zošľachtenie, prípadne pokles viskozity možno pozorovať len pri buničine odvarenej na nízku viskozitu. Pri buničinách odvarených na vyššiu viskozitu sa podobný jav nepozoroval. Pri buničinách odvarených na vysokú viskozitu dokonalé odstránenie lignínu a iných sprievodných látok pred zošľachťovacím stupňom má zasa priaznivý vplyv na zlepšenie polymolekularity, čoho dôkazom sú distribučné krivky vzoriek B-1 (krivky 11a, 12a) a vzoriek B-2 (krivky 13, a 14a). Nie je vylúčené, že podobný účinok odstránenia lignínu na polymolekularitu prejaví sa pri buničinách odvarených na nízku viskozitu. Je však potrebné dobieľovanie viesť opatrnejšie, aby pri lepšej akcesibilitate nedochádzalo k prílišnému poklesu viskozity.

Okrem priaznivého účinku na zošľachtenie sa dokonalé odstránenie lignínu a iných sprievodných látok v chloračnom stupni prejaví aj na obsahu krátkych polymérov, a to pri buničinách odvarených na vysokú, ako aj na nízku viskozitu. Dokonalejším odstránením lignínu pred zošľachtením obsah krátkych polymérov (do PS 200) je nižší.

Hodnotiac *U*-hodnoty skúmaných celulóz možno konštatovať, že pri celulóze s vyššou viskozitou (vzorka B) *U*-hodnota po 48 hod. odbúrání alkalicelulózy vzrástla, teda sa zhoršila, kým pri celulóze s nižšou viskozitou (vzorka A) odbúráním klesla. Platí to pre celulózy chlórované jednostupňovo, ako aj dvojestupňovo. Porovnávajúc *U*-hodnoty s distribučnými krivkami na grafoch, na prvý pohľad je zrejmé, že *U*-hodnota necharakterizuje správne kvalitu celulózy. *U*-hodnoty charakterizujú celulózy čo do obsahu krátkych polymérov (tab. 2).

Pri porovnávaní polymolekularity skúmaných našich i zahraničných buničín možno povedať toto:

Tabuľka 2

U-hodnota, Pv, Pč a PPS skúmaných buničín

V z o r k a	U-hodnota		PPS		Pv		Pč		Kriv- ka
kanadská listnatá pôvodná	0,6845	—	770	—	689	—	409	—	1
kanadská alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,7842	—	—	—	430	—	241	2
fínska alkaliceľulóza po rozvláknení	0,8604	—	1070	—	1040	—	559	—	3
fínska alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,9788	—	525	—	562	—	284	4
švédska pôvodná	1,1525	—	1200	—	1171	—	544	—	5
švédska alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,5795	—	550	—	447	—	283	6
A-1 alkaliceľulóza po rozvláknení	1,4383	—	830	—	751	—	308	—	7
A-1 alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	1,1640	—	—	—	500	—	231	8
A-2 alkaliceľulóza po rozvláknení	1,0284	—	950	—	927	—	457	—	9
A-2 alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,5222	—	500	—	548	—	360	10
B-1 alkaliceľulóza po rozvláknení	0,7984	—	1100	—	1169	—	650	—	11
B-1 alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,9177	—	615	—	606	—	316	12
B-2 alkaliceľulóza po rozvláknení	0,4608	—	1170	—	1249	—	855	—	13
B-2 alkaliceľulóza po 48 hod. odbúrání	—	0,6202	—	600	—	640	—	395	14

Pre dokonalé ohodnotenie buničiny je bezpodmienečne potrebné poznať polymolekularitu nie tak pôvodnej buničiny ako buničiny hneď po mercerácii a najmä polymolekularitu alkalixelulózy tesne pred sulfidáciou. Takéto ohodnotenie sme urobili. Ukázalo sa, že všetky vzorky, vrátane zahraničných „kvalitných“ vzoriek, majú polymolekularitu pôvodných buničín, resp. buničín hneď po mercerácii heterogénnu. Okrem toho všetky buničiny, teda aj zahraničné, obsahujú veľké množstvo krátkych polymérov (do PS 200), a to najmä po 48 hod. odbúrání alkalixelulózy vzdušným kyslíkom. Toto vysoké percento krátkych polymérov spôsobuje, že aj buničiny, ktoré možno zaradiť k lepším (čo do polymolekularity), vykazujú dve maximá distribučných kriviek. Tak je to pri buničínach B-2, švédskej, finskej a čiastočne kanadskej. Kvalitné buničiny napriek svojej kvalite v niektorých prípadoch obsahujú polyméry s PS až nad 2400. Predzretím, t. j. odbúráním vzdušným kyslíkom v alkalickom prostredí sa ich polymolekularita zlepši a alkalixelulózy nadobudnú s výnimkou obsahu krátkych polymérov pomerne homogénnu polymolekularitu. Toto pripisujeme vysokej citlivosti takýchto buničín, čo sa dosiahne dokonalým odstránením lignínu napr. dvojnásobnou chloráciou a nasledujúcou horúcou extrakciou, takže všetky makromolekuly ostanú rovnako akcesibilné, bez toho, že by určitá časť polymérov pri predzretí ostala neodbúraná. Prakticky nijaké alkalixelulózy zo všetkých buničín neobsahujú po 48 hod. odbúrání polyméry nad PS 1200. Treba si všimnúť aj skutočnosť, že maximum distribučných kriviek pri buničínach, ktoré takéto maximum vykazujú, spravidla súhlasí s hodnotou PPS. Zaujímavé je i to, že všetky „dobré“ buničiny, a to všetky zahraničné, ako aj vzorka B-2 vykazujú 2 maximá distribučných kriviek pôvodných vzoriek alebo vzoriek po mercerácii. T. E. Timell [15] zistil, že už natívna celulóza v dreve má 2 maximá distribučných kriviek. Napríklad smrek má prvé maximum pri PS 1400 a druhé pri PS 3000. Jedľa má prvé maximum pri PS 1000, kým druhé pri PS 2500 [16]. Je celkom možné, že tieto nami zistené dve maximá sú dôsledkom veľmi miernej delignifikácie a sú pozostatkom heterogénnej polymolekularity celulózy už v dreve. Tieto maximá poukazujú aj na podobný technologický postup delignifikácie dreva našich a zahraničných buničín.

V súhlase s predchádzajúcimi úvahami je pre získanie buničiny, ktorá sa svojou kvalitou vyrovná zahraničným buničínám, potrebné:

- a) buničinu odvariť na vyššiu viskozitu pri nízkom Kűngovom čísle,
- b) takúto buničinu za horúca zošľachtiť na vysoký obsah α -celulózy,
- c) buničinu pred zošľachtením dokonale delignifikovať dvojnásobnou chloráciou,
- d) veľmi miernym dobielením (najvýhodnejšie s ClO_2) udržať vysoký obsah α -celulózy a vyššiu viskozitu.

Nevyriešenou otázkou ostáva problém krátkych polymérov a odstránenie prvého maxima v distribučnej krivke. Na tomto probléme (v SAV) ďalej pracujeme.

Diskusia

Študoval sa súvis polymolekularity niektorých zahraničných buničín a našich laboratórnych vzoriek, zisťovanej nitrátovou metódou podľa W. J. Alexandera a R. L. Mitchella [12], s niektorými ich vlastnosťami a spôsobmi prípravy.

Pre dôkladné ohodnotenie buničiny nie je ani také dôležité poznať polymolekularitu natívnej (pôvodnej) celulózy ako jej alkalixelulózy tesne pred sulfidáciou.

Úplným odstránením lignínu pred zošľachtovacím procesom možno dosiahnuť zníženie množstva krátkych polymérov a homogénnejšiu polymolekularitu buničín s nízkou, ako aj vysokou viskozitou po horúcej alkalickej extrakcii. Pri buničinách s nízkou viskozitou navyše k týmto účinkom možno dokonalejším odstránením lignínu pred zošľachtením dosiahnuť väčší zošľachtovací efekt, a to zvýšením obsahu α -celulózy.

U-hodnota necharakterizuje správne kvalitu celulózy čo do polymolekularity.

Aj „kvalitné“ zahraničné buničiny majú polymolekularitu pôvodných buničín heterogénnu. Avšak odbúraním vzdušným kyslíkom v alkalickej prostredí sa ich polymolekularita značne zlepši a s výnimkou obsahu krátkych polymérov stáva sa pomerne rovnomernou.

Dve ostré maximá pôvodných buničín poukazujú na miernu delignifikáciu dreva a na zachovanie pôvodného molekulového rozdelenia, aké má celulóza v dreve.

Energičkou alkalizáciou po chlorácii s cieľom úplnej delignifikácie možno získať buničiny, ktoré sa svojou kvalitou vyrovnajú kordovým zahraničným buničinám.

Súhrn

Renomované celulózy a celulózy laboratórne pripravené opatrným odstránením lignínu a alkalizáciou majú charakteristickú krivku polymolekularity svojich alkalicelulóz s dobou predzrievania 48 hod. Dve význačné maximá kriviek závislosti početnosti od PS, súvisiace s podobnými maximami celulózy in situ, poukazujú na nevyhnutnosť opatrne vykonanej totálnej delignifikácie, ktorá je podmienkou pre dosiahnutie kvality celulózy potrebnej pre vysoko-pevné kordové vlákna.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОБЛАГОРОЖЕННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

В. МАШУРА, И. СЛАВИК

Отдел древесины, целлюлозы и химических волокон Химического института
Словацкой Академии наук в Братиславе

Выводы

Целлюлозы полученные при тщательном удалении лигнина и путем обработки щелочью отличаются характеристической кривой полидисперсности соответствующих щелочных целлюлоз (время предварительной пропитки 48 ч.) Два отчетливые максимума на кривых зависимости доли количества макромолекул от степени полимеризации в связи с подобными максимумами целлюлозы in situ показывают необхо-

димось осторожно произведенной делигнификации, которая является условием достижения высокого качества целлюлозы, необходимого для прочных автокордовых волокон.

Поступило в редакцию 2. 3. 1959 г.

STUDIUM DER POLYMOLEKULARITÄT EINIGER VEREDELTER ZELLSTOFFARTEN

V. MAŠURA, I. SLÁVIK

Abteilung für Holz, Cellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Renommierte Cellulosen und solche Cellulosen, welche im Laboratorium durch sorgfältige Entfernung des Lignins und durch Alkalisierung hergestellt wurden, haben eine charakteristische Kurve der Polymolekularität der betreffenden Alkalicellulosen mit einer Vorreifedauer von 48 Stunden. Zwei hervorstechende Maxima der Kurven der Abhängigkeit der Häufigkeit vom Polymerisationsgrad weisen im Zusammenhang mit ähnlichen Maxima von Cellulose in situ auf die Notwendigkeit einer sorgfältig durchgeführten totalen Delignifikation hin, als Bedingung für die Erzielung einer Cellulose von solcher Qualität, welche für hochfeste Cordfasern notwendig ist.

In die Redaktion eingelangt den 2. 3. 1959

LITERATÚRA

1. Davis W. E., Ind. Eng. Chem. 43, 516—521 (1951). — 2. Spurlin H. M., Ind. Eng. Chem. 30, 538—542 (1938). — 3. Sookne A. M., Harris M., Ind. Eng. Chem. 37, 478 (1945). — 4. Vorsters H. L., Druhé kolokvium o viskóze v švédskom ústave pre výskum dreva, 1956. — 5. Drisch N., Soep L., Text. Research J. 23, 513 (1953). — 6. Wakeham H. v knihe: Ott E., Spurlin H. M., *Cellulose and Cellulose Derivatives III*, New York 1955, 1247. — 7. Alfrey T., Jr., *Mechanical Behavior of High Polymers*, New York 1948, 496. — 8. Mendelbaum D. J., Konkin A. A., *Naučno-issledovatel'skije trudy IV*, Moskva 1958, 3. — 9. Ivanov V. I., Zacharov B. A., *Bumaž. promyšlennost* 33, 4—7 (1958). — 10. Am. Chem. Soc.: Sympóziium o stanovení molekulovej váhy a polymolekularity; Ind. Eng. Chem. 45, 2482—2537 (1953). 11. Timell T. E., *Svensk Papperstidn.* 58, 1—9 (1955). — 12. Alexander W. J., Mitchell R. L., *Anal. Chem.* 21, 1497—1500 (1949). — 13. Timell T. E., *Svensk Papperstidn.* 58, 234—239 (1955). — 14. Purves C. B. v knihe: Ott E., Spurlin H. M., *Cellulose and Cellulose Derivatives I*, New York 1954, 81. — 15. Timell T. E., *Pulp Paper Mag. Can.* 56, 104—114 (1955). — 16. Snyder J. L., Timell T. E., *Svensk Papperstidn.* 58, 851—859 (1955).

Do redakcie došlo 2. 3. 1959

Adresa autorov:

Inž. Vladimír Mašura, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.

Inž. Ivan Slávik, Bratislava, Lamačská 5.