

ŠTÚDIUM KOAGULAČNO-REGENERAČNÝCH PARAMETROV MODIFIKOVANÝCH VISKÓZ

A. PIKLER, Š. POLAKOVIČOVÁ

Katedra chemickej technológie dreva a chemických vlákien Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Súčasná chémia v oblasti výroby viskózových vlákien sa zameriava na výrobu vlákien s homogénnou štruktúrou. Homogénna štruktúra vlákien je základom ich optimálnych úžitkových vlastností [1]. Na tvorbu štruktúry regenerovanej celulózy vplyvajú predovšetkým chemicko-koloidálne vlastnosti viskózy a zloženie koagulačno-regeneračného kúpeľa [2]. K uvedeným faktorom zaraďujeme i modifikovadlá, resp. regulátory koagulačno-regeneračného procesu [3].

Modifikovadlá sú látky, ktoré svojou povahou sú schopné meniť reakčný mechanizmus tvorby vlákna. Zmena reakčného mechanizmu závisí od druhu použitého modifikovadla a od jeho koncentrácie. V súčasnosti poznáme niekoľko druhov modifikovadiel, napr. amíny, polyoxyalkylény, kvartérne amóniové zásady a pod. [4]. Uvedené látky sa podľa svojej ionogénnej povahy pridávajú buď do viskózy, alebo do kúpeľa. Modifikovadlá pridané do viskózy menia počas starnutia jej chemicko-koloidálne vlastnosti. Zmena chemicko-koloidálnych vlastností sa prejavuje najmä v stabilite sólu xantogenátu oproti elektrolytom a v rozdielnej rýchlosti hydrolýzy xantogenátu. Uvedené zmeny vyvolané účinkom modifikovadiel vplyvajú na stupeň štruktúracie viskózy, ktorý priamo vplyva na reakčný mechanizmus tvorby štruktúry regenerovanej celulózy. Pri koagulačno-regeneračnom procese funkcia modifikovadiel sa prejavuje v regulácii rýchlosti koagulácie a rýchlosti rozkladu, a to tak, že rýchlosť rozkladu sa potlačuje a rýchlosť koagulácie sa zvyšuje [5].

Za účelom získania optimálnej štruktúry regenerovanej celulózy je potrebné prešetriť vplyv modifikovadiel v interakcii s jednotlivými premennými a určiť vzájomnú závislosť týchto vplyvov. Štúdium použitia modifikovadiel je jeden zo spôsobov, pomocou ktorého sa získa regenerovaná celulóza vo forme vlákien alebo iných výrobkov so zníženým napučíavaním. Znížené napučíavanie je charakteristické pre lepšie úžitkové vlastnosti. Štúdiom koagulačno-regeneračných parametrov modifikovaných viskóz sleduje sa teda zvýšenie kvality celulóзовých výrobkov.

Experimentálna časť

Z parametrov, ktoré podstatne vplyvajú na tvorbu štruktúry regenerovanej celulózy, prešetriť sme tri modifikovadlá o rôznej koncentrácii, zrelosť viskózy a koncentráciu H_2SO_4 vo zvláknovacom kúpeli. Vzájomnú interakciu premenných sme vyhodnotili na základe vlastností získaného izotropného gélu regenerovanej celulózy. Štúdium vlast-

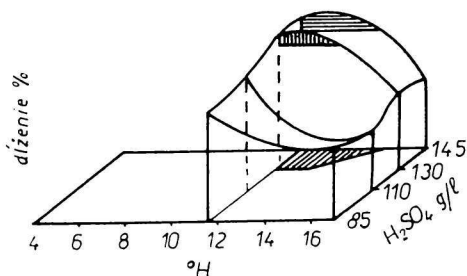
Tabuľka 1
Závislosť dĺženia izotropných vlákn od obsahu xantogenátovej sirty

Druh modifikovadla	Čas zrenia viskózy	mmóly modifikovadla																		
		0				2				4				5						
		Xantogenátová sirta v %		H ₂ SO ₄ g/l		Xantogenátová sirta v %		H ₂ SO ₄ g/l		Xantogenátová sirta v %		H ₂ SO ₄ g/l		Xantogenátová sirta v %		H ₂ SO ₄ g/l				
Dp	3	1,40	—	49,6	45,9	46,3	1,40	28,9	23,4	31,6	28,3	1,40	22,5	29,8	21,0	19,1	20,0	23,7	27,1	24,9
	27	1,21	45,3	50,8	37,8	33,8	1,03	18,8	19,1	24,8	24,0	0,98	16,4	17,0	19,8	21,6	14,9	21,3	23,4	28,3
	51	1,00	43,5	46,5	33,7	32,3	0,85	15,4	18,3	22,0	24,0	0,83	13,1	15,4	22,0	32,3	19,7	20,0	20,9	22,5
	75	0,92	37,1	37,1	32,1	31,7	0,83	14,9	19,2	23,7	23,7	0,77	17,9	17,3	20,7	39,2	17,9	21,0	28,0	28,9
F	3	1,42	46,2	42,3	37,1	36,2	1,42	41,7	38,0	42,3	41,9	1,42	35,0	31,3	36,2	39,5	40,0	32,8	36,5	40,0
	26	1,19	35,9	45,9	46,8	38,2	1,13	33,4	36,2	36,5	35,9	1,08	27,7	31,3	35,5	41,9	32,2	32,2	36,8	35,3
	50	1,00	31,6	40,5	40,2	32,8	1,07	25,7	25,7	30,8	36,5	0,89	25,7	27,1	34,8	36,0	21,1	20,7	22,2	32,0
	74	0,80	30,7	31,3	29,5	29,8	0,81	31,3	35,6	—	32,3	0,88	29,8	—	35,3	38,0	22,0	25,3	28,9	44,1
A	3	1,46	41,0	39,8	37,4	38,6	1,46	39,8	41,7	40,2	34,7	1,46	50,8	45,1	43,2	32,8	41,9	58,4	41,9	35,3
	26	1,15	37,4	40,4	40,4	34,9	1,19	47,4	45,6	30,0	39,5	1,09	35,6	31,0	38,3	42,6	49,8	42,3	43,2	45,3
	52	0,92	37,1	39,5	29,3	28,8	0,85	21,6	—	24,0	32,8	0,93	22,7	23,0	29,2	34,9	28,0	31,3	31,9	33,7
	74	0,86	22,5	25,3	24,6	19,4	0,72	19,4	26,7	26,7	26,2	0,67	18,8	23,1	—	26,2	21,3	25,3	24,9	32,2

ností izotropného gélu sme volili z toho dôvodu, aby sme zistili podmienky tvorby homogénnej štruktúry pri dehydratačnom procese vo vzťahu k stupňu napučievania bez vplyvu orientácie makromolekúl. V experimentálnej práci sme použili dipropyléntriámín (Dp), metyleklohexylamín (F) v množstvách 2, 4, 5 milimólov na 100 g viskózy a polyetylén-oxid (A) o koncentracii 0,1, 0,5 a 1 %⁻. Zvlákňovací kúpeľ obsahoval 125 g/l $ZnSO_4$, 250 g/l Na_2SO_4 a 85—145 g/l H_2SO_4 . Viskózy použité na jednotlivé pokusy zreli pri teplote 16 °C počas 4 dní. Zloženie viskóz pri všetkých meraniach bolo konštantné (7,5 % α -celulózy a 6,7 % NaOH).

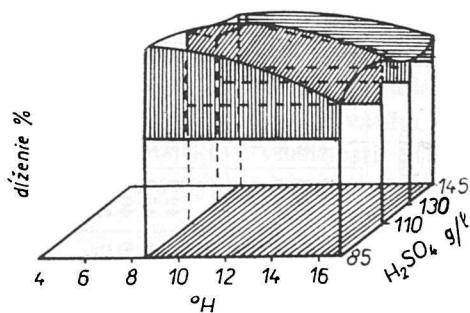
Na štruktúru získaných izotropných blán regenerovanej celulózy sme usúdili z ich lineárneho napučania. Meranie sme vykonali tak, že sme izotropné blany ponorili do 6%-ného NaOH a za konštantného zaťaženia sme sledovali ich predĺženie. Napučanie sme vyjadrili v percentách predĺženia. Výsledky merania zo závislosti dĺženia od obsahu xantogenátovej síry za použitia jednotlivých modifikovadiel o ich rôznej koncentrácii a pri rôznej koncentrácii H_2SO_4 sú v tab. 1.

Vplyv modifikovadiel na dĺženie izotropných blán v interakcii so zrelosťou viskózy a koncentráciou H_2SO_4 zvlákňovacieho kúpeľa je znázornený na priestorových diagramoch 1 až 10. Plochy, kde dĺženie izotropných blán je menšie ako 35 %, sú vyčiarkované.



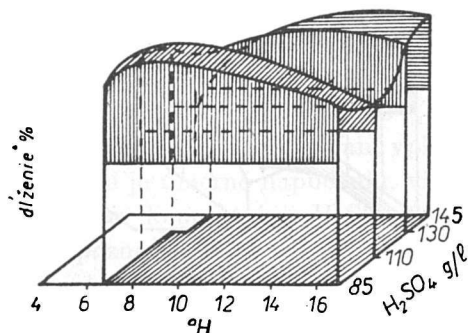
Obr. 1. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 0 Dp — bez modifikovadla.

$^{\circ}H$ — zrelosť viskózy v ml 10 % NH_4Cl .

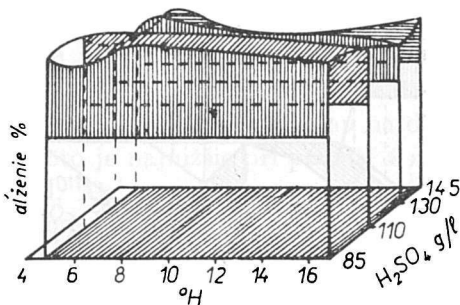


Obr. 2. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 2 Dp — 2 mmóly dipropyléntriámínu. Množstvo modifikovadla je počítané na 100 g viskózy.

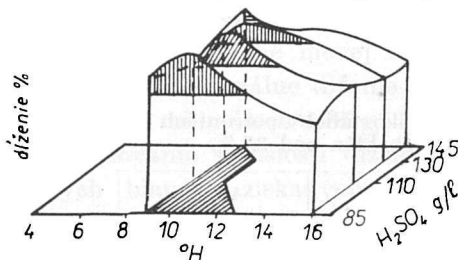
$^{\circ}H$ — zrelosť viskózy v ml 10 % NH_4Cl .



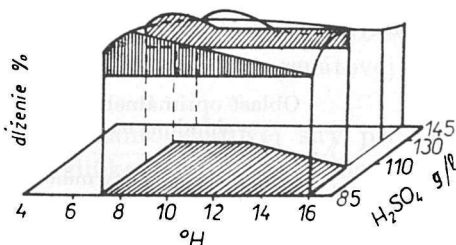
Obr. 3. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 4 Dp — 4 mmóly dipropyléntriamínu. Množstvo modifikovaďla je počítané na 100 g viskózy. °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



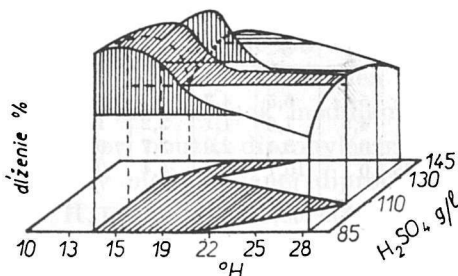
Obr. 4. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 5 Dp — 5 mmólov dipropyléntriamínu. Množstvo modifikovaďla je počítané na 100 g viskózy. °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



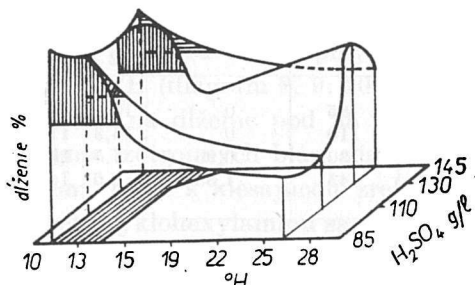
Obr. 5. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 2 F — 2 mmóly metylecyklohexylamínu. Množstvo modifikovaďla je počítané na 100 g viskózy. °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



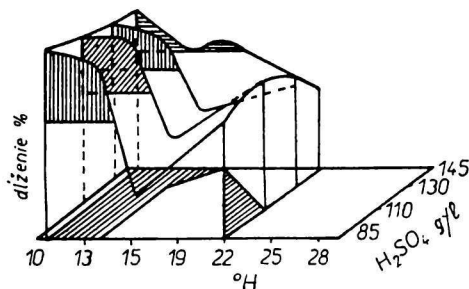
Obr. 6. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 4 F — 4 mmóly metylecyklohexylamínu. Množstvo modifikovaďla je počítané na 100 g viskózy. °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



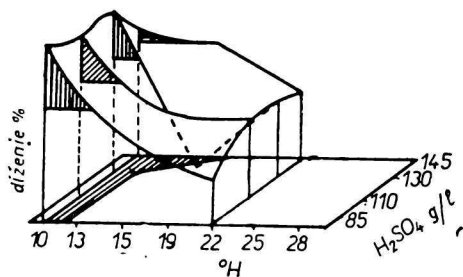
Obr. 7. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 5 F — 5 mmólov metylecyklohexylamínu. Množstvo modifikovaďla je počítané na 100 g viskózy. °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



Obr. 8. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 0,1 A — 0,1 % polyetylénoksydu
 $H(CH_2-CH_2-O)_x(CH_2)_4OH$; $x = 12-15$.
 °H — zrelosť viskózy v ml 10 % NH₄Cl.



Obr. 9. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 0,5 A—0,5 % polyetylénoksydu
 $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x(\text{CH}_2)_4\text{OH}$; $x = 12-15$.
 $^\circ\text{H}$ — zrelosť viskózy v ml 10 % NH_4Cl .



Obr. 10. Závislosť prírastku dĺžky blany v % od pôvodnej dĺžky blany pripravenej z viskózy modifikovanej spôsobom 1 A—1 % polyetylénoksydu
 $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x(\text{CH}_2)_4\text{OH}$; $x = 12-15$.
 $^\circ\text{H}$ — zrelosť viskózy v ml 10 % NH_4Cl .

Vyčiarkované plochy sme zmerali a pomocou nich sme vypočítali účinnosť modifikovadiel vzhľadom na dĺženie izotropných blán a na veľkosť oblasti ich optimálneho pôsobenia. Výsledky sú zhrnuté v tab. 2 a 3.

Tabuľka 2
 Oblasť optimálneho pôsobenia modifikovadiel v percentách vzhľadom na dĺženie izotropných blán pod 35 %

Bez modifikovadiel	Dp v mmól.			F v mmól.			A v %		
	2	4	5	2	4	5	0,1	0,5	1
9,5	66,6	80,4	96,6	14,7	49,9	49,3	18,3	25,9	10,4

Tabuľka 3
 Účinok modifikovadiel v percentách vzhľadom na dĺženie izotropných blán pod 35 %

Konc. H_2SO_4 g/l	Bez modifikovadiel	Dp v mmól.			F v mmól.			A v %		
		2	4	5	2	4	5	0,1	0,5	1
85	0	13,9	21,5	24,1	2,8	5,4	6,5	4,3	4,5	2
110	0	14,3	17,3	19,8	2,2	4,5	7,6	1,1	3,2	1,1
130	0,96	7,5	16,7	15,1	1,2	0	3,4	2,9	3,7	0,7
145	1,35	9,6	14,2	11,0	0,65	0	10,1	1,7	1,4	0,4

Diskusia

Z výsledkov vidieť, že blany získané z viskózy modifikovanej dipropylén-triamínom vykazujú na rozdiel od nemodifikovaných nižšie dĺženie, t. j. nižší stupeň napučovania v celej skúšanej oblasti xantogenátovej síry pri všetkých použitých koncentráciách modifikovadla, ako aj pri všetkých skúšaných koncentráciách H_2SO_4 . Pri nemodifikovaných viskózach s klesajúcou xanto-

genátovou sírou dĺženie izotropných blán klesá jednoznačne. Pri viskózach modifikovaných dipropylétriámínom dĺženie v závislosti od xantogenátovej síry klesá len do koncentrácie 0,8 % xantogenátovej síry. Pri nižšej koncentrácii dĺženie stúpa. Pri posudzovaní vplyvu množstva dipropylétriámínu na dĺženie, ktoré je úmerné napučaniu, vidieť, že toto je najnižšie pri použití 4 milimólov, pri koncentrácii H_2SO_4 80—130 g/l. Ak sa použije 145 g/l H_2SO_4 , tento poznatok platí len pri vyššom obsahu xantogenátovej síry. Stúpajúca koncentrácia H_2SO_4 v celej skúšanej oblasti zvyšuje dĺženie izotropných blán získaných z modifikovaných viskóz, zatiaľ čo pri blanách z nemodifikovaných viskóz ho znižuje. K najnižšiemu napučávaniu izotropného gélu za použitia dipropylétriámínu dochádza pri 0,83 % xantogenátovej síry, 4 milimóloch a koncentrácii 85 g/l H_2SO_4 .

Vplyv metylecyclohexylamínu vo vzájomnom vzťahu s organickou sírou a koncentraciou H_2SO_4 na dĺženie izotropných blán je obdobný ako pri použití dipropylétriámínu. Metylecyclohexylamín v interakcii s uvedenými premennými podstatne menej znižuje dĺženie izotropných blán ako dipropylétriámín. Optimálne dĺženie sme získali pri obsahu xantogenátovej síry pod 1,1 %, 5 milimóloch a 85 g/l H_2SO_4 .

Zo sledovania závislosti dĺženia od obsahu xantogenátovej síry pri izotropných blanách získaných z viskózy modifikovanej polyetylénom vyplýva, že s klesajúcou xantogenátovou sírou klesá vo väčšine prípadov i dĺženie práve tak ako pri izotropných blanách z nemodifikovaných viskóz. Najnižšie napučanie sme získali pri 0,67 % xantogenátovej síry, 0,5 % a 85 g/l H_2SO_4 .

Ako vidieť na priestorových diagramoch 1—4, účinkom dipropylétriámínu sa oblasť jeho optimálneho pôsobenia so stúpajúcou koncentraciou zväčšuje. Pri 2 milimóloch sa oblasť optimálneho pôsobenia vzhľadom na nemodifikované viskózy zväčšuje ca sedemnásobne. Analýzou diagramov 5 až 7 vidíme, že dĺženie pod 35 % je iba v oblasti zrelosti od 8 °H do 14 °H. Pri polyetylénom tieto hodnoty získame len v oblasti 10—14 °H (diagram 8, 9, 10).

Pokiaľ ide o účinok modifikovadiel vzhľadom na dĺženie pod 35 %, najvyšší je pri použití dipropylétriámínu. Dĺženie izotropných blán, získaných z viskózy modifikovanej dipropylétriámínom, klesá s klesajúcou zrelosťou do 9 °H, pri nižšej zrelosti stúpa. Použitím metylecyclohexylamínu sa dosiahne obdobná závislosť, avšak minimum dĺženia je pri 10 °H. Dĺženie izotropných blán, pripravených z viskózy modifikovanej polyetylénom, s klesajúcou zrelosťou klesá v celej skúšanej oblasti.

Záver

Pri celkovom posúdení vplyvu modifikovadiel vo vzájomnej závislosti od koloidno-chemickej zrelosti viskózy a koncentrácie H_2SO_4 v kúpeli vzhľa-

dom na získanie optimálnej štruktúry regenerovanej celulózy možno konštatovať, že účinnosť modifikovadiel do značnej miery závisí od týchto premenných. Uvedenú závislosť treba poznať a podľa nej voliť vhodné parametre pre získanie regenerovanej celulózy s nízkym napučívaním.

Súhrn

Prešetrila sa závislosť zrelosti viskózy jej stupňom esterifikácie od druhu a koncentrácie modifikovadiel vzhľadom na získanie najnižšieho napučívania izotropného gélu regenerovanej celulózy. Zistilo sa, že skúmané modifikovadlá dipropyléntriámín, metylcyklohexylamín a polyetylénoksyd v interakcii s uvedenými premennými zväčšujú oblasť získania najnižšieho napučívania. Účinkom týchto látok sa podstatne zvyšuje homogénnosť štruktúry.

ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИОННО-РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВИСКОЗ

A. ПИКЛЕР, Ш. ПОЛАКОВИЧОВА

Кафедра химической технологии дерева и химических волокон
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе исследовалась зависимость зрения вискозы, ее степенью эфирификации на сорте и концентрации модификаторов на получение наименьшего набухания изотропного геля регенерированной целлюлозы. Было обнаружено, что исследованные модификаторы дипропилен триамин, метилциклогексиламин и полиэтиленоксид в интеракции с приведенными переменными увеличивают область получения наименьшего набухания. Действием этих веществ значительно увеличивается однородность структуры.

Поступило в редакцию 4. 5. 1960 г.

STUDIUM DER KOAGULATIONS-REGENERATIONS-PARAMETER MODIFIZIERTER VISKOSEN

A. PIKLER, Š. POLAKOVIČOVÁ

Lehrstuhl für chemische Technologie des Holzes und Chemiefasern an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten die Autoren die Abhängigkeit der Reife der Viskose, durch deren Esterifikationsgrad, von der Art und Konzentration von Modifiziermitteln im Hinblick auf das niedrigste Auftreiben des isotropen Gels der regenerierten Zellulose. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Modifiziermittel Dipropylentriamin, Methylcyklohexylamin und Polyäthylenoxyd in Interaktion mit den angeführten Veränderten der Viskose das Gebiet der Gewinnung des niedrigsten Auftreibens vergrößern. Durch die Wirkung dieser Stoffe wird die Homogenität der Struktur erhöht.

In die Redaktion eingelangt den 4. 5. 1960

LITERATÚRA

1. Götze, *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren*, Berlin 1951, 454. — 2. Konkin, *Chimičeskije volokna I*, Moskva 1959, 1, 15—22. — 3. FP 1102017. — 4. FP 1077538, BP 652746, BP 723435, USP 2536014, BP 652741. — 5. Mark, *Chimičeskije volokna I*, Moskva 1959, 4, 78.

Do redakcie došlo 4. 5. 1960

Adresa autorov:

Inž. Alexander Pikler, inž. Štefánia Polakovičová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.