

## OXYDAČNÉ ODBÚRAVANIE CELULÓZY V PODMIENKACH PREDZRIEVANIA ALKALICELULÓZY

LADISLAV CHODÁK

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

Heterogénna povaha reakcií celulózy sa prejavuje aj pri jej oxydačnom odbúravaní vzdušným kyslíkom za prítomnosti alkálie viazanej na celulózu v stave úplného napučania, ale v takom množstve a v takom stave rozvláknenia, aby vzdušný kyslík mal prístup k makromolekule celulózy po prekonaní celkom malej dráhy difúziou vo vlákne [1, 2]. Oxydačné zmeny spôsobené vzdušným kyslíkom nie sú špecifické, podstatné pri nich je zníženie polymerizačného stupňa celulózy natoľko, aby neutrpela pevnosť výsledného viskózneho vlákna po jeho získaní, zatiaľ čo viskóza má vhodné technické vlastnosti, najmä viskozitu a dostačujúci obsah celulózy.

Sú viaceré spôsoby oxydačného odbúravania celulózy vo forme alkalicelulózy, a to ako diskontinuitné, napr. klasicky v debnách rôznej veľkosti pri teplote 18—22 °C a dobe 40—70 hodín, príp. bunkroch či silách za podobných podmienok, príp. urýchlené pri zvýšenej teplote až 65 °C za súčasného rozvlákňovania po 2—3 hodiny, tak aj kontinuitné na transportných pásoch, vo vežových predzrievacích komorách, pevne umiestených rúrach s mechanickým miešaním ramenami a v otáčavých bubnoch. V prípade urýchleného odbúravania pracuje sa pri teplotách 35—60 °C po 4—25 hodín. Pridaním peroxydu sodíka alebo vodíka sa postup ďalej urýchli tzv. chemickým odbúraním [2, 3].

Bežnými spôsobmi sa sledovali chemické zmeny pri takýchto spôsoboch odbúravania, je však žiadúce získať hlbšie poznatky o odbúravaní. Preto sme v našej práci venovali pozornosť aj zmenám polydisperzity celulózy v priebehu odbúravania, ako aj niektorým oxydačným zmenám zisťovaným novšími metódami.

### Experimentálna časť

Na posúdenie účinkov jednotlivých spôsobov oxydačného odbúrania sme skúmali najviac používané spôsoby, a to:

*a)* klasicky v laboratórnom meradle, *b)* termicky v otáčavom ležatom bubne pri teplote 42 °C po 18 hodín, *c)* termicky za súčasného rozvlákňovania pri teplote 22—64 — 30 °C a dobe 130 minút, *d)* termicky za súčasného rozvlákňovania pri teplote 22—64 °C a dobe 80 minút, pričom rozvlákňovanie sa prerušilo v dobe najnižšej litrovej váhy a predzrievanie dokončilo v pokoji pri teplote 60 °C a dobe 30 minút, *e)* chemicky za pridania 1,5 % peroxydu vodíka na množstvo namočenej buničiny pri teplote 35 °C a dobe 11 hodín.

Pri pokusoch sa použila alkalixelulóza z prevádzky predzretá *a)* v otáčavom ležatom bubne, *b)* v rozvlákňovači za zvýšenej teploty a súčasného rozvláknenia. Alkalixelulóza

použitá pri jednotlivých spôsoboch predzrievania sa odbúrala klasickým spôsobom pri teplote 22 °C a dobe 48—70 hodín, aby sa získal priemerný polymerizačný stupeň, ktorý zodpovedá odbúraniu dosiahnutému v prevádzke. Chemicky predzretá alkalixelulóza sa porovnávala s alkalixelulózou predzretou v otáčavom ležatom bubne.

Pri alkalixelulóze predzretej rôznymi spôsobmi sa sledoval priemerný polymerizačný stupeň, polydisperezita, množstvo karboxylových a karbonylových skupín. Pri jednotlivých meraniach sa použili metódy: a) regenerácia celulózy z alkalixelulózy sa dosiahla pôsobením kyselinou octovou, dôkladným premytím destilovanou vodou a pozorným vysušením do konštantnej váhy, b) priemerný polymerizačný stupeň sa určil rozpustením tejto celulózy vo Schweitzerovom roztoku a stanovením viskozimetrickým spôsobom na Ubbelohdeho viskozimetri pri teplote 20 °C, c) polydisperezita sa stanovila z vysušenej, dôkladne rozvláknenej regenerovanej celulózy nitračným spôsobom zrážacou metódou; ako rozpúšťadlo sa použil acetón a ako zrážadlo voda, d) karbonylové skupiny sa určili reakciou s fenylydrazínom a jodometrickým stanovením nezreagovaného fenylydrazínu, e) karboxylové skupiny sa stanovili octanom vápenatým a potenciometrickou titráciou uvoľnenej kyseliny octovej 0,02 N lúhom sodným [4].

Nájdené hodnoty stanovení sa uvádzajú v tab. 1, 2.

Tabuľka 1  
Chemické zmeny niektorých spôsobov predzrievania alkalixelulózy

Alkalixelulóza	PS	Karboxyl v %	Karbonyl v %
nepredzretá	833	0,06	0,08
predzretá termicky za súčasného rozvláknovania	394	0,09	0,07
predzretá termicky s prerušením rozvláknovania	393	0,10	0,06
predzretá klasicky	397	0,07	0,09

Tabuľka 2  
Polydisperezita regenerovanej celulózy z alkalixelulózy predzretej niektorými spôsobmi

Alkalixelulóza	PS				
	do 200 %	200—400 %	400—600 %	600—800 %	nad 800 %
nepredzretá	9	7,5	9	10	62,3
predzretá termicky	13,5	26,5	22	17	20,24
predzretá termicky s prerušením	18	18,5	30,5	16,5	16,19
predzretá klasicky	13,5	19,5	31	18,5	16,7

Z výsledkov vidíme, že najlepšiu polydisperezitu vykazuje klasický spôsob predzrievania. Táto alkalixelulóza má najmenší podiel nízkych a vysokých polymérov a najvyšší podiel strednej frakcie. Najnevhodnejšiu polydisperezitu má alkalixelulóza predzretá za prerušenia rozvláknovania. Vysoký obsah nízkych polymérov vysvetlíme tým, že alkalixelulóza v poslednej fáze odbúravania je pri vyššej teplote v pokoji, a tak v dôsledku

rozdielov teplôt je odbúravanie nerovnomerné. Predzrievaním obsah karboxylových skupín stúpa, a to zvyšovaním teploty. Opačne sa chovajú karboxylové skupiny.

Porovnaním alkaliceľulózy predzretej kontinuítym termickým spôsobom v rotačných bubnoch s urýchleným chemickým a normálnym klasickým spôsobom prichádzame k výsledkom uvedeným v tab. 3 a 4.

Tabuľka 3  
Chemické zmeny celulózy pri niektorých spôsoboch predzrievania

Alkaliceľulóza	PS	Karboxyl v %	Karbonyl v %
nepredzretá	740	0,07	0,06
predzretá termicky	321	0,09	0,04
predzretá chemicky	343	0,07	0,10
predzretá klasicky	340	0,08	0,07

Tabuľka 4  
Polydisperzita regenerovanej celulózy z alkaliceľulózy predzretej niektorými spôsobmi

Alkaliceľulóza	PS				
	do 200 %	200—400 %	400—600 %	600—800 %	nad 800 %
nepredzretá	14,33	11,33	10	9,93	53,91
predzretá termicky	22,33	13,33	16,35	28,11	19,73
predzretá chemicky	28,66	20	13,84	18,54	16,87
predzretá klasicky	18,66	22,34	25,66	12,14	19,87

Porovnaním predzrievania termického v otáčavých bubnoch, chemického a klasického vidíme, že najlepšie výsledky dáva klasické predzrievanie, ktoré má najnižší podiel nízkej frakcie a najvyšší podiel strednej frakcie. Menej priaznivé sú termické a chemické spôsoby, pričom chemický má najväčší podiel do 200 a termický najväčší podiel nad 600. Pri sledovaní karboxylových skupín najvyšší ich vzostup badať pri termickom a najnižší pri chemickom predzrievaní.

Pri celkovom hodnotení spôsobov predzrievania vidíme, že najvhodnejšie je klasické predzrievanie pri nižšej teplote po dlhší čas. Tento spôsob dáva všeobecne najvhodnejšiu polydisperznú krivku. Pri posudzovaní celkovej hospodárnosti výroby pri tomto spôsobe je na závalu tá okolnosť, že je veľké množstvo rozpracovanej alkaliceľulózy, sú potrebné početné predzrievacie debny, veľký zastavaný priestor, vysoké stavebné investície a pomerne zložitá manipulácia s alkaliceľulózou. Po stránke hospodárnosti prevádzky najvhodnejšie sa javí predzrievanie termické, ktoré dáva oniečo vyšší počet strednej frakcie, avšak nízky podiel je skoro rovnaký. Pri termickom predzrievaní je potrebné mať na zreteli dôkladné miešanie za účelom dosiahnuť čo najrovnomernejšie predzretie vyrovnáním teplôt v celej hmote alkaliceľulózy.

### Súhrn

Sledovali sa spôsoby predzrievania alkaliceľulózy používané v niektorých závodoch pri výrobe viskózových vlákien, a to klasický, termický kontinuítym

v otáčavých bubnoch, dva rôzne termické diskontinuitné za súčasného rozvláknovania a chemický. Sledoval sa vplyv na polydisperzitu alkaliceľulózy, na obsah karboxylových a karbonylových skupín.

Zistilo sa, že najlepšiu polydisperznú krivku dáva klasický spôsob predzrievania. Obsah karboxylových skupín predzrievaním stúpa a karbonylových klesá.

## ОК ИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СОЗРЕВАНИЯ АЛКАЛИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

ЛАДИСЛАВ ХОДАК

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

### Выводы

Были исследованы способы предварительного созревания алкалицеллюлозы, применяемые в некоторых заводах при производстве вискозных волокон а то: классический, термический непрерывного действия в ротационных трубах, два разные термические периодического действия при совместном измельчении и химический. Исследовалось влияние на полидисперсность алкалицеллюлозы, на содержание карбоксильных и карбонильных групп.

Было установлено, что наилучшую полидисперсионную кривую дает классический способ предварительного созревания. Содержание карбоксильных групп при предварительном созревании увеличивается а карбонильных уменьшается.

Поступило в редакцию 4. 2. 1960 г.

## OXYDATIVER ABBAU DER ZELLULOSE UNTER DEN BEDINGUNGEN DES VORREIFENS VON ALKALIZELLULOSE

LADISLAV CHODÁK

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

### Zusammenfassung

Es wurden die Verfahren des Vorreifens von Alkalizellulose untersucht, welche in einigen Betrieben bei der Herstellung von Viskosefasern angewendet werden, u. zw. das klassische, das thermische kontinuierliche in rotierenden Trommeln, zwei verschiedene thermische diskontinuierliche unter gleichzeitiger Zerfaserung, und das chemische Verfahren. Es wurde der Einfluss auf die Polydispersität der Alkalizellulose und auf den Gehalt an Carboxyl- und Carbonylgruppen untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass das klassische Verfahren des Vorreifens die beste polydisperse Kurve gibt. Durch das Vorreifen steigt der Gehalt an Carboxylgruppen an und der der Carbonylgruppen sinkt ab.

In die Redaktion eingelangt den 4. 2. 1960

## LITERATÚRA

1. Rogovin Z. A., Šorygina N. N., *Chimija celulozy i jęgo sputnikov*, Moskva 1953, 166. — 2. Rogovin Z. A., *Chimija i tehnologija isskustvennych volokon*, Moskva 1952, ęs. preklad, Praha 1956, 241. — 3. Jurisch J., *Angew. Chem.* 54, 305 (1941). — 4. Oltus E., *Papír a celulosa* 130—131 (1954).

Do redakcie došlo 4. 2. 1960

*Adresa autora:*

*Doc. dr. Ladislav Chodák, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*