

## K POSUDZOVANIU CELULÓZY *U*-HODNOTOU

VLADIMÍR MAŠURA

ČSAV, Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave

### Úvod

Pevnosti kordových vlákien v posledných rokoch majú stúpajúcu tendenciu. Na ich prípravu sa budú požadovať stále kvalitnejšie chemické buničiny. Výrobcov, ako aj spotrebiteľov celulózy stále zaujíma otázka, ktoré podiely celulózy zhoršujú reaktivitu viac: nízkomolekulové alebo vysokomolekulové polyméry a v akom vzťahu je ich obsah k fyzikálno-chemickým vlastnostiam celulózových vlákien. Polymolekularita je teda jedným z ukazovateľov kvality celulózy. Kvalitné celulózy mali by mať čo najrovnomernejšiu polymolekularitu bez veľkého obsahu vysokomolekulových a najmä nízkomolekulových polymérov. Pri dobre delignifikovaných buničinách sa vysokomolekulové polyméry „odstránia“ odbúraním vo výrobnom procese spracovania buničiny — pri predzrievaní alkalixelulózy. Pritom však narastá aj obsah nízkomolekulových polymérov, ktorých je v celulóze dostatok už po spracovaní v celulózkach. Napriek tomu klasický spôsob odbúrania alkalixelulózy vzdušným kyslíkom je jediný v praxi používaný spôsob na úpravu a zrovnomenenie polymolekularity celulózy.

Stanovenie polymolekularity celulózy je experimentálne náročnou metódou pre jej komplikovanosť, preto polymolekularita sa často vyhodnocuje jednoduchšou veličinou, tzv. *U*-hodnotou podľa E. Husemannovej a G. V. Schulza [1]. *U*-hodnota charakterizuje teda celulózu čo do obsahu nízkomolekulového a vysokomolekulového podielu. Celulóza s rovnomernou polymolekularitou má *U*-hodnotu nízku, blížiacu sa k hodnote  $U = 0$  (teda pod 1). Najjednoduchším spôsobom sa *U*-hodnota získa stanovením priemerného polymerizačného stupňa (*PPS*) celulózy viskozimetricky a osmotricky — stanovením váhového a číselného polymerizačného stupňa a dosadením do rovnice (1):

$$U = \frac{P_v}{P_o} - 1, \quad (1)$$

kde  $P_v$  = priemerný polymerizačný stupeň váhový, určený viskozimetricky,  
 $P_o$  = priemerný polymerizačný stupeň číselný, určený osmoticky.

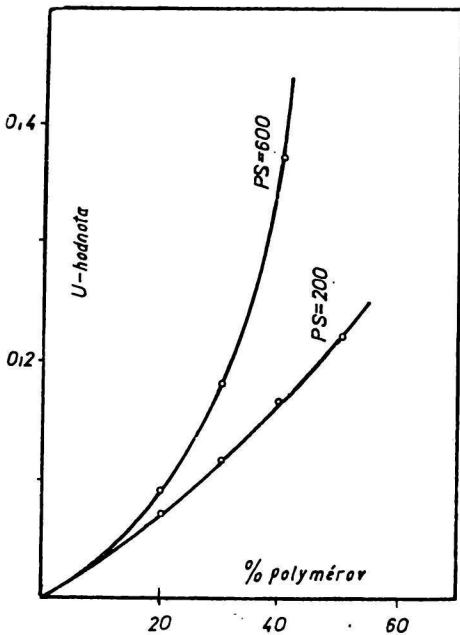
Pri našom hodnotení buničiny čo do molekulovej heterogenity pokúsili sme sa hodnotiť jej heterogenitu pomocou *U*-hodnoty. Aby sme však poznali, akým spôsobom vplýva na *U*-hodnotu množstvo nízkomolekulových, resp. vysokomolekulových polymérov, urobili sme túto štúdiu.

Uvažovali sme o hypotetických celulózach rôzneho polymerizačného stupňa s rastúcim obsahom „kritických“ nízkomolekulových, resp. vysokomolekulo-

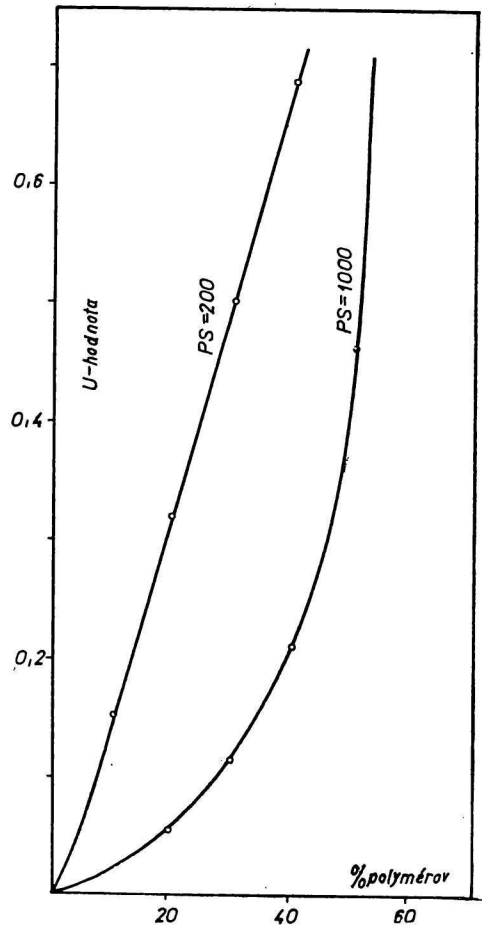
vých polymérov. V prípade hypotetických celulóz zvolili sme si priemerný polymerizačný stupeň váhový  $PPS_v = 350, 640$  a  $1000$ . Pri celulóze o  $PPS_v = 350$  sme počítali s narastaním obsahu krátkych polymérov o  $PS = 200$  a vysokých polymérov o  $PS = 600$ . Pri celulóze s  $PPS_v = 640$  sme počítali s narastaním polymérov o  $PS = 200$  a  $PS = 1000$ . Pri celulóze s  $PPS_v = 1000$  sme počítali s narastaním polymérov o  $PS = 200$  a  $PS = 1400$ , resp.  $PS = 2000$ .

$U$ -hodnoty týchto hypotetických celulóz v závislosti od percentuálneho obsahu polymérov, resp. priemerného polymerizačného stupňa uvádzame graficky na obr. 1 až 3.

Z grafov je na prvý pohľad zrejmé, že nízko molekulové polyméry najviac ovplyvňujú polymolekularitu, resp.  $U$ -hodnotu celulózy s najvyšším priemer-

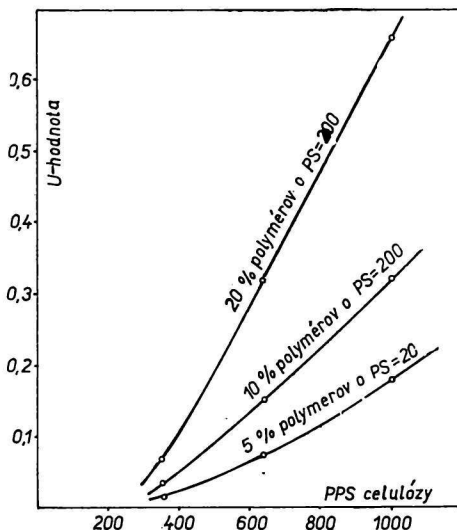
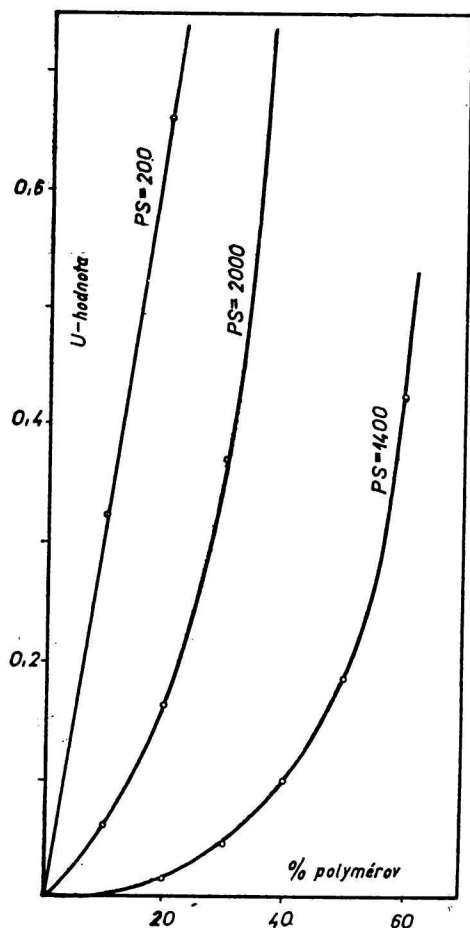


Obr. 1. Vzťah medzi  $U$ -hodnotou a množstvom polymérov o  $PS = 200$  a  $PS = 600$  pri celulóze s priemerným polymerizačným stupňom  $PPS = 350$ .



Obr. 2. Vzťah medzi  $U$ -hodnotou a množstvom polymérov o  $PS = 200$  a  $PS = 1000$  pri celulóze s priemerným polymerizačným stupňom  $PPS = 640$ .

ným polymerizačným stupňom ( $PPS_v = 1000$ ) (obr. 3). So znižujúcim sa priemerným polymerizačným stupňom vzrast  $U$ -hodnoty na stúpajúcom obsahu polymérov o  $PS = 200$  je menej prudký (obr. 2). Najmenší vzrast  $U$ -hodnoty pozorovať pri celulóze s najnižším priemerným polymerizačným stupňom  $PPS_v = 350$  (obr. 1).



Obr. 4. Vzťah medzi  $U$ -hodnotou a priemerným polymerizačným stupňom celulózy pri obsahu 5, 10 a 20 % polymérov o  $PS = 200$ .

Obr. 3. Vzťah medzi  $U$ -hodnotou a množstvom polymérov o  $PS = 200$ ,  $PS = 1400$  a  $PS = 2000$  pri celulóze s priemerným polymerizačným stupňom  $PPS = 1000$ .

Na obr. 4 sme znázornili vplyv 5, 10 a 20 % množstva nízkomolekulových polymérov na  $U$ -hodnotu celulózy o rôznom priemernom polymerizačnom stupni. Vplyv nízkomolekulových polymérov na  $U$ -hodnotu celulózy, ako vidieť na obr. 4, je tým väčší, čím viac ich celulóza obsahuje a čím vyšší má priemerný polymerizačný stupeň.

Z obr. 3 je zrejmé, že  $U$ -hodnota rastie s obsahom vysokomolekulových polymérov ináč, ak uvažujeme, že celulóza obsahuje polyméry  $PS = 2000$ ,

a ináč, ak celulóza obsahuje polyméry o  $PS = 1400$ . V tom prípade, keby sme uvažovali o vplyve vysokých polymérov rovnakého polymerizačného stupňa (napríklad  $PS = 1400$ ) na  $U$ -hodnotu, dostali by sme podobnú závislosť ako na grafe 4, lenže opačného charakteru.

Podľa uvedených príkladov  $U$ -hodnota závisí nielen od množstva nízkomolekulových, resp. vysokomolekulových polymérov, ale aj od priemerného polymerizačného stupňa celulózy. Ak je priemerný polymerizačný stupeň celulózy vysoký,  $U$ -hodnotu viac ovplyvňuje množstvo nízkomolekulových polymérov a naopak, ak priemerný polymerizačný stupeň celulózy je nízky,  $U$ -hodnotu viac ovplyvňuje množstvo vysokomolekulových polymérov. Veľmi markantne to vidieť pri celulóze s najnižším priemerným polymerizačným stupňom  $PPS_v = 350$ , kde stúpajúce množstvo polymérov o  $PS = 600$  viac zhoršuje  $U$ -hodnotu než rovnaké množstvá polymérov o  $PS = 200$  (obr. 1).

V poslednom čase, keď priemerný polymerizačný stupeň kordových vlákien má stúpajúcu tendenciu, dôležitým problémom sa stáva otázka odstránenia obsahu polymérov do  $PS = 200$ , lebo tieto, ako sa ukázalo z teoretického rozboru, pri vyššom priemernom polymerizačnom stupni vo väčšej miere zvyšujú heterogenitu celulózy a tým zhoršujú kvalitu finálneho produktu. V tomto prípade uvažujeme o polyméroch s  $PS = 200$  v hotových vláknach, čo by potom znamenalo, že buničina by nemala obsahovať polyméry o vyššom polymerizačnom stupni, lebo tieto sa v priebehu predzrievania alkalixelulózy degradujú a obsah nízkomolekulových polymérov narastá.

Preto na základe uvedených úvah, ako aj teoretickej interpretácie  $U$ -hodnoty sa ukázalo potrebným:

a) sledovať vzrast obsahu nízkomolekulových polymérov pri predzrievaní alkalixelulóz rozličných buničín;

b) z hľadiska dosiahnutia optima polymolekularity prešetriť priebeh  $U$ -hodnoty alkalixelulóz rozličných buničín práve v dôsledku znižovania polymerizačného stupňa alkalixelulózy predzrievaním.

### Experimentálna časť

Sledovali sme polymolekularitu a  $U$ -hodnotu buničín, ktoré sme homogenizovali klasickým spôsobom odbúrania — predzrievaním ich alkalixelulóz vzdušným kyslíkom. Alkalixelulózy sme pripravovali jednodinovým máčaním buničín v 17,5 % NaOH pri 21—22 °C a lisovali sme ich na lisovací faktor 2,6—27. Rozvlákňovanie alkalixelulóz sme robili v laboratórnom rozvlákňovači a predzrievanie vo vzdušnom termostate pri 21—22 °C. Vzorčky sme odoberali po 0, 24 a 48 hodinovom predzrievaní. Alkalixelulózy sme regenerovali schladenou 10% kyselinou octovou. Regenerovaná celulóza sa po dokonale vymytí nenechala vysušiť z vodného prostredia, ale voda sa vytlačila metanolom tak, že sa niekoľkokrát za sebou zmočila metanolom a dokonale odsala. Metanol sa na-

Tabuľka 1

Buničina	Obsah $\alpha$ -celulózy v %	Viskozita v cP	Alkalicelulóza po rozvláknení			Alkalicelulóza po 24 hodinovom predzrievaní			Alkalicelulóza po 48 hodinovom predzrievaní		
			PS	Obsah polymérov do PS = 200	U-hodnota	PS	Obsah polymérov do PS = 200	U-hodnota	PS	Obsah polymérov do PS = 200	U-hodnota
TYRECELL	97,7	24,8	1600	3,5	0,6176				840	11,0	0,6809
TENACELL	96,1	21,0	1200	9,5	1,1495				700	12,0	0,3840
NATCHEZ	95,0	15,0	770	16,0	0,6845				—	24,0	0,7842
MODOLINT	—	16,1	1200	11,0	1,1525				550	19,5	0,5795
MODOCORD	96,2	33,0	1380	3,0	0,6518				560	13,0	0,5674
RAUMA RRRC	96,5	33,6	1200	10,5	0,8604	760	15,5	0,8338	550	20,5	0,9788
MODOCORD EXTRA	95,5	58,5	1050	6,0	0,9048	690	8,5	0,7119	500	19,0	0,7948
CH/6	96,0	26,8	1040	5,0	0,6232	660	7,0	0,1317	500	17,5	0,6867
VZORKA — 59	93,0	53,7	1550	5,5	1,0245	930	10,5	1,0043	570	14,0	0,7719
56/1	97,7	38,6	1500	9,5	2,2047	730	13,5	0,8922	610	20,0	1,0113
56/2	97,6	36,2	1540	11,0	2,4525	—	13,5	0,7758	620	16,0	0,9561
S-8	97,7	—	1280	7,0	0,8178	740			560	18,5	0,6677
S-10	94,7	60,8	1100	0	0,5880	800	0	0,3672	580	16,5	0,5669
43	95,2	36,6	1720	12,0	1,4078				620	23,0	1,5009
S-16/1	90,5	62,5	1220	10,5	1,0747				660	20,0	0,7418
S-16/2	93,6	36,1	1100	9,0	0,7984				615	19,0	0,9177
S-16/3	94,3	73,8	1300	8,0	1,1383				660	14,0	0,5218
S-16/4	93,2	37,2	1170	0	0,4608				600	14,0	0,6202
S-15/1	94,7	17,9	—	11,5	0,9429				510	23,5	1,0042
S-15/2	93,5	22,1	830	18,0	1,4383				480	21,0	1,1640
S-15/3	94,8	25,5	920	5,0	0,6754				—	17,0	0,5352
S-15/4	95,4	16,2	950	14,0	1,0284				500	18,5	0,5222

koniec vytlačil éterom a regenerovaná celulóza sa nechala vysušiť na vzduchu. Polymolekularitu regenerovanej celulózy sme určovali nitrátovou metódou [2]. *U*-hodnotu regenerovaných celulóz sme vypočítali z hodnôt polydisperzných kriviek metódou, ktorú uvádza C. B. Purves [3]. Skúmali sme rôzne naše i zahraničné sulfítové a sulfátové buničiny. Výsledky prvej časti pokusov (uvedených pod *a*) sme zhrnuli do tab. 1, kde uvádzame aj obsah polymérov do  $PS = 200$  pred odbúraním a po odbúraní alkaliceľulózy na príslušný  $PS$ , odčítaný z polydisperzných kriviek. Považujeme za potrebné pripomenúť, že aj keď určovanie nízkomolekulového podielu takýmto spôsobom nie je veľmi presné, priame stanovenie nízkomolekulového podielu frakčným rozpúšťaním v roztokoch NaOH alebo  $H_3PO_4$  o vhodných koncentráciách nezodpovedá skutočnému obsahu nízkomolekulového podielu, ale skôr akcesibilita skúmanej vzorky voči NaOH, resp.  $H_3PO_4$  pri určitých experimentálnych podmienkach, pri ktorých sa pokusy uskutočňovali.

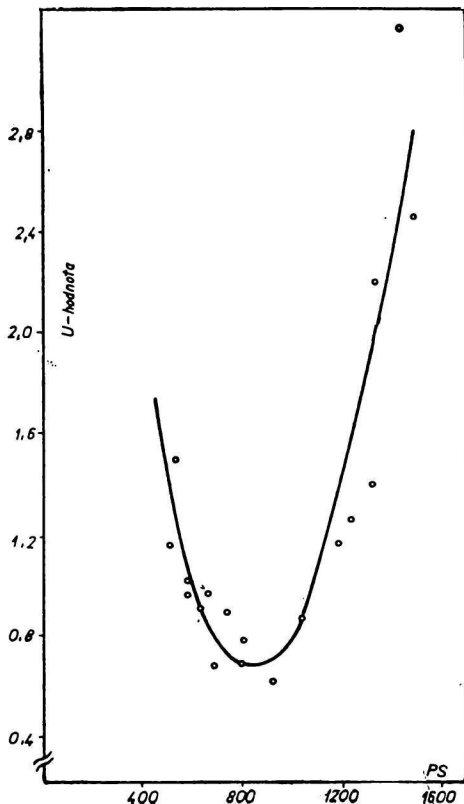
Z tab. 1 jasne vidieť, ako predzrievaním alkaliceľulózy narastá obsah nízkomolekulových polymérov. Ďalej vidieť, že obsah  $\alpha$ -celulózy jednoznačne neurčuje množstvo nízkomolekulových polymérov o  $PS = 200$  v alkaliceľulóze po rozvláknení, resp. po 48 hodinovom odbúraní. Sú celulózy, ktoré majú vysokú  $\alpha$ -celulózu a obsah polymérov do  $PS = 200$  takisto vysoký, napríklad celulóza NATCHEZ, ktorá má  $\alpha$ -celulózu 95 % a obsah polymérov o  $PS = 200$  po rozvláknení alkaliceľulózy 16 %. Na druhej strane sú celulózy, ktoré majú nižší obsah  $\alpha$ -celulózy a súčasne nižší obsah polymérov o  $PS = 200$  po rozvláknení alkaliceľulózy, ako aj po jej predzretí, napríklad vzorka S-16/1, S-16/4. Pravidlo, že buničiny s vyšším obsahom  $\alpha$ -celulózy obsahujú menšie množstvo nízkomolekulových polymérov po rozvláknení a najmä po predzretí jej alkaliceľulózy, neplatí pre všetky buničiny. Zrejme tu pôsobia ešte iné vlastnosti buničiny, ako je akcesibilita, resp. senzitivita.

Dôkazom toho je skutočnosť, že existujú buničiny, ktoré majú po mercerizácii zjavný rozdiel v obsahu polymérov do  $PS = 200$  a pri ktorých sa tento rozdiel po predzretí alkaliceľulózy stratil, napríklad buničina S-16/3 a S-16/4. Vyskytujú sa aj opačné prípady, že buničiny, ktoré po mercerizácii nemali rozdiel v obsahu nízkomolekulových polymérov, po predzretí ich alkaliceľulóz vykazovali podstatný rozdiel v obsahu nízkomolekulových polymérov, napríklad buničina S-15/3 a 59, resp. S-8 a S-16/3.

V druhej časti pokusov (uvedených v úvode pod *b*), kde sme sledovali priebeh *U*-hodnoty pri predzrievaní alkaliceľulózy, sme zistili, že ak polymolekularitu vyjadříme *U*-hodnotou, pri predzrievaní alkaliceľulózy bežných sulfítových buničín o viskozite okolo 20 cP *U*-hodnota najprv prudko klesá, dosahuje určité minimum a ďalším predzrievaním znova stúpa. Toto minimum z hľadiska hodnotenia polymolekularity *U*-hodnotou predstavuje optimálnu polymolekularitu danej buničiny, získanú klasickým spôsobom homogenizácie celulózy. Priebeh zmeny *U*-hodnoty v závislosti od polymerizačného stupňa buničín je zhrnutý v tab. 1 a graficky vyjadrený na obr. 5, na ktorom vidieť, že v dôsledku väčšej rýchlosti odbúrania vysokomolekulových polymérov pri predzrievaní alkaliceľulózy polymolekularita vyjadrená *U*-hodnotou sa zlepšuje až do určitého bodu, keď sa súčasne odbúrало toľko nízkomolekulových polymérov, že sa začal prejavovať ich vplyv na *U*-hodnotu a táto ďalším odbúraním sa začala zhoršovať. Priebeh *U*-hodnoty je priamym dôkazom skutočnosti uvedenej v úvode, že *U*-hodnota je predovšetkým ovplyvnená priemerným polymerizačným stupňom buničiny a pri charakterizácii *U*-hodnoty treba brať do úvahy aj PPS buničiny, na ktorý sa *U*-hodnota vzťahuje. Priebeh *U*-hodnoty znázornený na obr. 5 zodpovedá bežným sulfítovým buničínám, ktoré majú heterogénnu polymolekularitu v pôvodnom stave (vzorka 56/1, 56/2 a pod.).

Špeciálny druh buničín, ktorý má v pôvodnom stave homogénnejšiu polymolekularitu, t. j. neobsahuje také vysoké množstvo nízkomolekulových a vysokomolekulových polymérov ako obvyklé sulfitové buničiny, vymyká sa tomuto priebehu.

Sem patria buničiny typu CH/6, RAUMA 3RC, S-10 a i. Podobné platí aj pre buničiny, ktoré v pôvodnom stave majú pomerne heterogénnu polymolekularitu vyjadrenú  $U$ -hodnotou, ale ktorých alkaliceľulózy v priebehu predzrieňovania v dôsledku vysokej a rovnomernej senzitivity a akcesibility postupným odbúraním zlepšujú svoju polymolekularitu ( $U$ -hodnota klesá). Pretože pri rovnomernej a pritom vysokej akcesibilitate a senzitivite



Obr. 5. Priebeh  $U$ -hodnoty pri predzrieňaní alkaliceľulózy v závislosti od priemerného polymerizačného stupňa.

všetkých oblasti týchto buničín odbúravajú sa predovšetkým vysokomolekulové polyméry a netvorí sa priveľa nízkomolekulových polymérov, môže mať  $U$ -hodnota odlišný priebeh vyjadrený napríklad stálym klesaním. Tak je to pri vzorke 59, ktorá sa pripravila zo sulfitovej polobuničiny zvláštnou úpravou  $\text{HNO}_3$ .

Z toho vyplýva, že každý druh buničiny má svoj charakteristický priebeh  $U$ -hodnoty. Tento priebeh závisí od toho, či sa buničina odbúrала v delignifikačnom procese alebo v procese ďalšieho spracovania a na akú hodnotu viskozity, resp.  $PPS$ .

## Súhrn

$U$ -hodnota charakterizujúca polymolekularitu (heterogenitu) celulózy závisí nielen od množstva nízkomolekulových, resp. vysokomolekulových polymérov, ale aj od priemerného polymerizačného stupňa celulózy. Rovnaké množstvo nízkomolekulových polymérov pri celulóze s vyšším priemerným polymerizačným stupňom vo väčšej miere zvyšuje  $U$ -hodnotu (heterogenitu) než pri celulóze s nižším priemerným polymerizačným stupňom.

$U$ -hodnota obvyklých sulfitových buničín pri predzrievaní ich alkaliceľulóz prechádza minimom. V tomto bode je molekulová heterogenita vyjadrená  $U$ -hodnotou najnižšia a polymolekularita buničiny najvýhodnejšia. Minimum sa dosahuje v okolí  $PPS = 700-900$ . Ďalším znižovaním polymerizačného stupňa — odbúraním —  $U$ -hodnota znova rastie, t. j. polymolekularita sa zhoršuje. Každý druh buničiny má pri predzrievaní alkaliceľulózy svoj charakteristický priebeh  $U$ -hodnoty.

Dokázali sme, že obsah nízkomolekulových polymérov alkaliceľulózy po odbúraní na príslušný  $PS$  závisí nielen od ich obsahu v pôvodnej buničine, resp. od obsahu  $\alpha$ -celulózy, ale aj od iných faktorov, ako je napríklad senzitivita a akcesibilita.

## К ОЦЕНКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОМОЩИ $U$ -ЗНАЧЕНИЯ

ВЛАДИМИР МАШУРА

ЧСАН, Институт древесины, целлюлозы и химических волокон  
Словацкой академии наук в Братиславе

### Выводы

$U$ -значение, характеризующее полидисперсность (гетерогенность) целлюлозы является зависимым не только от количества низкомолекулярных или высокомолекулярных полимеров, но также и от средней степени полимеризации целлюлозы. Одинаковое количество низкомолекулярных полимеров целлюлозы с высшей средней степенью полимеризации в большей мере увеличивает  $U$ -значение (гетерогенность), чем у целлюлозы с низшей средней степенью полимеризации.

$U$ -значение у обыкновенных сульфитных целлюлоз при предозревании их щелочных целлюлоз предбегает минимум. В этой точке молекулярная гетерогенность, выраженная  $U$ -значением является наименьшей а полидисперсность целлюлоз является наиболее выгоднейшей. Минимум достигается в области  $СПС = 700-900$ . Дальнейшим понижением степени полимеризации путем разрушения  $U$ -значение снова возрастает т.е. полидисперсность ухудшается. Каждый сорт целлюлозы имеет свой характеристический ход  $U$ -значения при предозревании щелочной целлюлозы.

Мы доказали, что содержание низкомолекулярных полимеров щелочной целлюлозы по разрушению на соответствующую  $СП$  зависит не только на их содержании в первоначальной целлюлозе или на содержании  $\alpha$ -целлюлозы, но также и от иных факторов как сенсibilitätь и акцесibilitätь.

Поступило в редакцию 13. 6. 1960 г.



ZUR BEURTEILUNG DER CELLULOSE MITTELS DES *U*-WERTS

VLADIMÍR MAŠURA

ČSAV, Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Der *U*-Wert, welcher die Polymolekularität (Heterogenität) der Cellulose charakterisiert, ist nicht nur von der Menge der niedrigmolekularen bzw. hochmolekularen Polymeren, sondern auch vom Durchschnittspolymerisationsgrad (DPG) der Cellulose abhängig. Die gleiche Menge an niedrigmolekularen Polymeren bei einer Cellulose mit einem höheren Durchschnittspolymerisationsgrad erhöht in grösserem Masse den *U*-Wert (Heterogenität) als bei einer Cellulose mit einem niedrigeren Durchschnittspolymerisationsgrad.

Der *U*-Wert bei den üblichen Sulfitzellstoffen bei der Vorreife deren Alkalicellulosen durchläuft ein Minimum. In diesem Punkt ist die molekulare Heterogenität, ausgedrückt durch den *U*-Wert, am niedrigsten, und die Polymolekularität des Zellstoffs am vorteilhaftesten. Das Minimum wird in der Umgebung eines  $DPG = 700 - 900$  erreicht. Durch eine weitere Erniedrigung des Polymerisationsgrads durch einen Abbau wächst der *U*-Wert neuerlich an, d. h. die Polymolekularität verschlechtert sich. Eine jede Zellstoffart weist ihren charakteristischen Verlauf des *U*-Werts bei der Vorreife der Alkalicellulose auf.

Der Autor wies nach, dass der Gehalt an niedrigmolekularen Polymeren der Alkalicellulose nach dem Abbau auf einen entsprechenden *DPG* nicht nur von deren Gehalt im ursprünglichen Zellstoff bzw. vom  $\alpha$ -Cellulosegehalt abhängig ist, sondern auch von anderen Faktoren, wie die Sensibilität und die Akzessibilität.

In die Redaktion eingelangt den 13. 6. 1960

## LITERATÚRA

1. Husemann E., Schulz G. V., Z. physik. Chem. *B52*, 1 (1952). — 2. Mašura V., Chem. zvesti *14*, 707 (1960). — 3. Purves C. B. v knihe: Ott E., Spurlin H. M., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, New York 1954, 29.

Do redakcie došlo 13. 6. 1960

*Adresa autora:*

*Inž. Vladimír Mašura, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav papiera a celulózy.*