

PRÍSPEVOK K VPLYVU MORFOLÓGIE CELULÓZOVÉHO VLÁKNA NA JEHO CHEMICKÚ SPRACOVATEĽNOSŤ

A. KRAMÁR, A. EBRINGEROVÁ

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

Celulóza, ktorá sa u nás vyrába, nestačí na zaokrytie požiadaviek chemického priemyslu. Je to spôsobené jednak obmedzeným množstvom ihličnatého dreva, jednak stúpajúcou výrobou celulóзовých vlákien. Čiastočným riešením tohto problému je využitie listnatých drevín na výrobu celulózy, a to najmä buka, ktorý sa u nás vyskytuje v značnej miere. Pri výrobe celulózy z bukového dreva delignifikácia sa robí sulfátovým spôsobom po predchádzajúcej hydrolýze vodou. Vyrábaná celulóza má však pre ďalšie chemické spracovanie málo vyhovujúce vlastnosti. Pri výrobe chemických vlákien sa ukázalo, že sa vyznačuje zhoršenou spracovateľnosťou v porovnaní so smrekovou sulfitovou celulózou.

Zhoršenie spracovateľnosti bukovej sulfátovej celulózy môžu spôsobiť viacerí činitelia. Predpokladá sa, že jedným z nich je morfológia celulóзовého vlákna. F. J. Korčemkin a L. P. Žerebov [1], ako aj iní autori [2] poukázali na súvislosť reakčnej schopnosti celulózy s morfológiou vlákna, avšak so zreteľom na stupeň jej rozrušenia. Neuvažovali o rozdieloch v reakčnej schopnosti celulóз morfológicky odlišných. M. Staudingerová [3] pri štúdiu anatómie rôznych druhov drier zistila, že bunkové steny buka sú omnoho hustejšie než smreka. Na tomto poznatku odôvodňujú zhoršenie spracovateľnosti bukovej celulózy R. Bartunek [4] a H. Haas [5]. Zdá sa však, že toto odôvodnenie zhoršenia spracovateľnosti bukovej celulózy je jednostranné. Predmetom tejto práce je posúdiť, ako a do akej miery morfológia celulóзовého vlákna vplýva na reakčnú schopnosť celulózy.

Vhodným spôsobom sledovania reakčnej schopnosti celulózy vzhľadom na morfológiu je sledovanie procesu jej rozpúšťania, na čo upozornili R. Bartunek a W. Jancke [6]. Pri rozpúšťaní celulózy činidlo vniká do vlákna a spôsobuje zväčšenie jeho objemu. Pritom dochádza k napučaniu, ktorého formy sa postupne menia. Balónikovitité napučanie je spôsobené tým, že vnútorná vrstva sekundárnej bunkovej steny zväčšovaním svojho objemu zapríčini prasknutie vonkajšej vrstvy, ktorá sa stláča do tvaru manžety, alebo ak vlákno napučí po celej dĺžke, vonkajšia vrstva sa ovíja okolo neho vo forme špirály [7]. Tento názor sa potvrdil aj na základe pozorovaní elektrónovým mikroskopom [8], ktoré poukázali tiež na to, že vznik zvláštnych foriem napučania nie je možné prisúdiť necelulóзовým zložkám [9]. Posledné formy napučania, a to priečne pruhovanie rovnomerne napučaného vlákna,

ktoré pozorovali rozliční autori [10—12], prisúdili H. Dolmetsch [11] a R. Bartunek [13] periodicky usporiadaným morfológickým elementom štruktúry celulóзовého vlákna. Z toho možno usúdiť, že priebeh napučania a získané formy napučania sú v úzkej súvislosti so štruktúrou vlákien, v čom je zahrnutá aj ich morfológia. Treba ešte dodať, že priebeh napučania cez jednotlivé formy napučania v procese rozpúšťania je rovnaký pre rôzne druhy celulózu a nie je ovplyvnený substitúciou na celulóзовých molekulách [11, 12, 14—17].

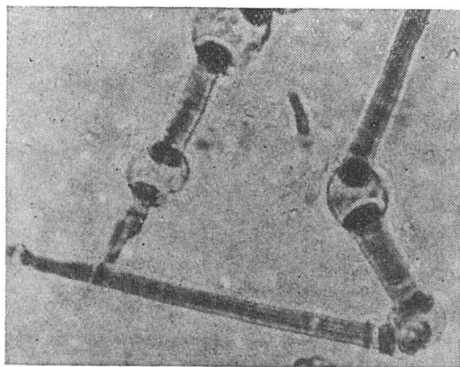
Mikroskopické pozorovania napučania bukovej sulfátovej, bukovej sulfitovej, smrekovej sulfátovej a smrekovej sulfitovej celulózy v procese rozpúšťania sme vzájomne porovnali.

Experimentálna časť

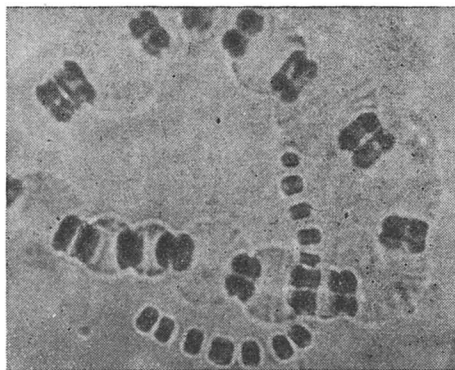
Na rozvláknené celulózy sme pôsobili kuoxamom ČSN 500276, zriedeným v pomere 1 : 1. Po 10 minútach sme vzorky podrobili mikroskopickému pozorovaniu. Okrem toho sme sledovali rozpúšťací proces týchto celulóz pri emulznej xantogenácii v 10%-nom NaOH, pričom vzorky na mikroskopické sledovanie sme odoberali po 120 minútach xantogenácie.

Formy napučania, pozorované pri rozpúšťaní celulózy, sme využili na posúdenie vplyvu morfológie na jej spracovateľnosť, podobne ako K. Heide [18] a J. Avisiers [19] na jej charakterizáciu. Počet foriem, ktorý uvedení autori používali, sme znížili na štyri typické formy, ktorými vlákno prechádza v procese rozpúšťania. Sú to:

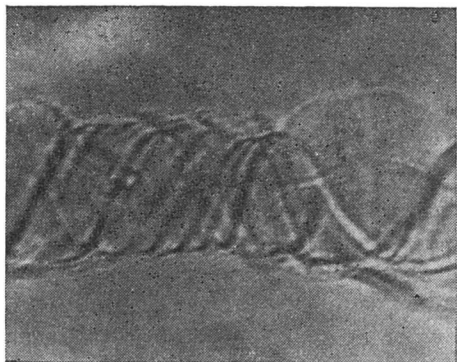
1. vlákna nenapučané, s obmedzene sa vyskytujúcimi balónikovitými útvarmi (obr. 1),
2. vlákna napučané po celej dĺžke ako súvislý rad balónikov, oddelených úzkymi manžetami (obr. 2),
3. vlákna rovnomerne napučané po celej dĺžke (obr. 3),
4. vlákna napučané po celej dĺžke, vykazujúce priečne pruhovanie, ktoré tesne pred rozpustením vedie k oddeľovaniu charakteristických kotúčov alebo k úplnému rozpadu (obr. 4).



Obr. 1. Formy napučania celulózy v priebehu jej rozpúšťacieho procesu.



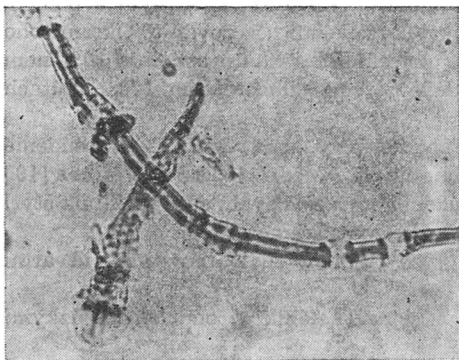
Obr. 2. Formy napučania celulózy v priebehu jej rozpúšťacieho procesu.



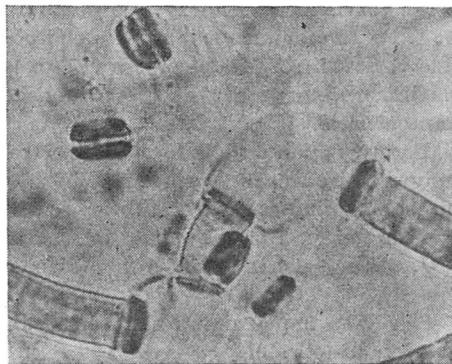
Obr. 3. Formy napučania celulózy v priebehu jej rozpúšťacieho procesu.



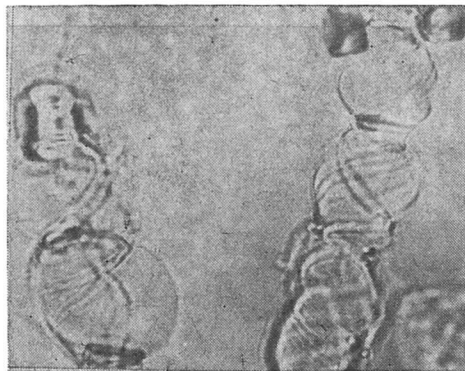
Obr. 4. Formy napučania celulózy v priebehu jej rozpúšťacieho procesu.



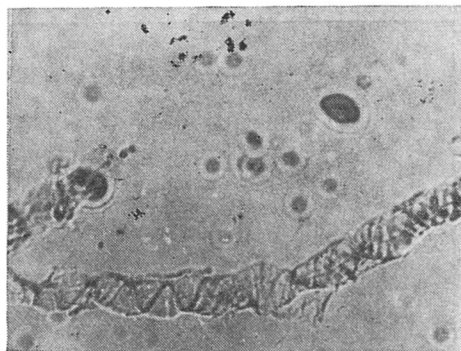
Obr. 5. Buková sulfátová celulóza po 10 minútovom rozpúšťaní v kuoxame zriedenom 1 : 1. Zväčšené 120 krát.



Obr. 6. Smreková sulfátová celulóza po 10 minútovom rozpúšťaní v kuoxame zriedenom 1 : 1. Zväčšené 120 krát.

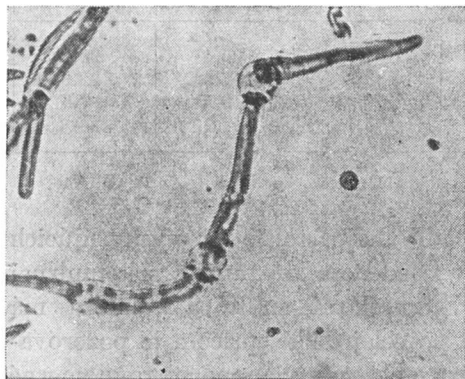


Obr. 7. Buková sulfítová celulóza po 10 minútovom rozpúšťaní v kuoxame zriedenom 1 : 1. Zväčšené 240 krát.

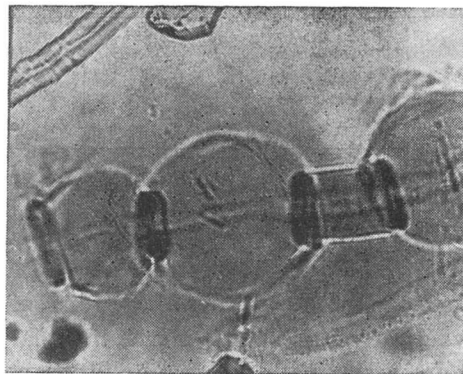


Obr. 8. Smreková sulfítová celulóza po 10 minútovom rozpúšťaní v kuoxame zriedenom 1 : 1. Zväčšené 60 krát.

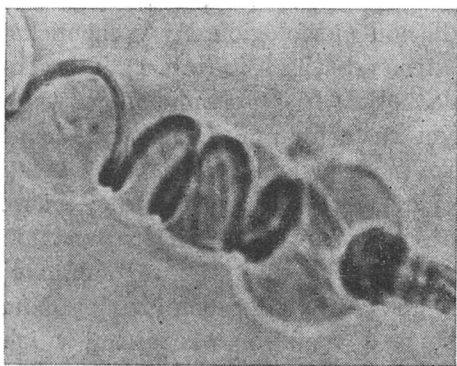
Na základe uvedených foriem napučania sme posudzovali vplyv morfológie celulóзовého vlákna tak, že sme pozorovaním stanovili tie formy, ktoré sa za uvedených podmienok rozpúšťania najčastejšie vyskytovali. Ukázalo sa, že ich možno prirovnať k niektorému zo zvolených štyroch typov. Podľa obr. 5 až 12, ktoré zodpovedajú početne



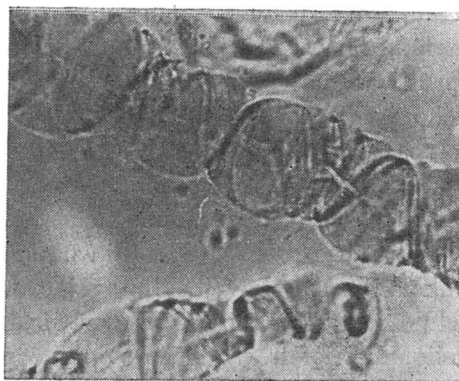
Obr. 9. Buková sulfátová celulóza po 120 minútovej emulznej xantogenácii v 10 %-nom NaOH. Zväčšené 120 krát.



Obr. 10. Smreková sulfátová celulóza po 120 minútovej emulznej xantogenácii v 10 %-nom NaOH. Zväčšené 120 krát.



Obr. 11. Buková sulfitová celulóza po 120 minútovej emulznej xantogenácii v 10 %-nom NaOH. Zväčšené 240 krát.



Obr. 12. Smreková sulfitová celulóza po 120 minútovej emulznej xantogenácii v 10 %-nom NaOH. Zväčšené 120 krát.

najčastejšie sa vyskytujúcim formám napučania za definovaných podmienok, dajú sa pozorované celulózy podľa vzrastajúcej ľahkosti napučania zoradiť do určitého poradia: buková sulfátová celulóza, smreková sulfátová celulóza, buková sulfitová celulóza a smreková sulfitová celulóza. Toto poradie dosť objektívne zodpovedá aj ich zaradeniu podľa reakčnej schopnosti, ktorú sme vyhodnotili metódou W. Focka [20] (tab. 1).

Tabuľka 1

Nerozpuštný podiel celulózy v percentách po emulznej xantogenácii v rôzne koncentrovaných roztokoch NaOH, stanovený podľa W. Focka [20]

Celulóza	60 g/l	70 g/l	90 g/l	100 g/l
smreková sulfátová	91,1	84,6	35,4	25,0
buková sulfátová	89,0	83,2	31,0	22,3
buková sulfitová	85,0	66,0	19,8	7,6
smreková sulfitová	82,3	51,7	11,2	—

Diskusia

Pri hodnotení jednotlivých celulóz podľa najčastejšie sa vyskytujúcich foriem napučania v procese rozpúšťania v zriedenom kuoxame a pri emulznej xantogenácii pozorovať určité rozdiely. Smreková sulfitová celulóza má väčšinu vlákien rovnomerne napučaných po celej dĺžke, pričom je pozorovateľný aj rozpad. Buková sulfitová celulóza vykazuje viac-menej rovnomerné napučanie vlákna popri tvorbe balónikov, navzájom oddelených úzkymi manžetami. U bukovej sulfátovej a smrekovej sulfátovej celulózy sa vyskytuje veľa nenapučaných vlákien vedľa vlákien s balónovitými útvarmi, medzi ktorými sú široké nenapučané úseky.

Ak porovnáme najčastejšie sa vyskytujúce formy napučania bukovej a smrekovej celulózy, delignifikované tým istým spôsobom, pozorujeme len malé rozdiely, ktoré sú spôsobené ich odlišnou morfológiou. Aj v chemickej spracovateľnosti sa tieto celulózy len nepatrne od seba líšia (tab. 1). Z uvedeného vyplýva, že morfológia celulózy málo vplyva na jej chemickú spracovateľnosť. Možno predpokladať, že vhodným zušľachtením celulózy je možné tento vplyv úplne vylúčiť. Z tohto hľadiska možno zhoršenie spracovateľnosti bukovej sulfátovej celulózy pripisovať jej morfológii len v nepatrnej miere.

Značnejšie rozdiely v štádiu napučania sú pozorovateľné pri prirovnávaní bukovej a smrekovej sulfátovej celulózy k bukovej a smrekovej sulfitovej celulóze, ktoré možno pripisovať vlastnostiam získaným rozdielnym spôsobom delignifikácie dreva. Pozorovateľné rozdiely sú v súlade s rozdielmi v ich chemickej spracovateľnosti, ktoré sú uvedené v tab. 1.

Záver

Spôsob delignifikácie drevnej suroviny má na spracovateľnosť celulózy podstatnejší vplyv než jej morfológia. Spôsob varenia dreva sa môže prejavíť na reakčnej schopnosti celulózy v dôsledku odstránenia necelulóзовých zložiek, ako aj v dôsledku zmien v jemnej štruktúre celulóзовého vlákna, pričom treba zdôrazniť, že obidva javy sú navzájom úzko späté. Na riešenie uvedených problémov sú však potrebné ďalšie sledovania.

Súhrn

Na vysvetlenie zhoršenej spracovateľnosti bukovej sulfátovej celulózy sme prešetrili vplyv morfológie na reakčnú schopnosť celulóз, pripravených z bukového a smrekového dreva sulfitovým a sulfátovým spôsobom, sledovaním ich foriem napučania v priebehu rozpúšťania v porovnaní s ich reakčnou schopnosťou. Ukázalo sa, že reakčná schopnosť celulóз je spôsobom delignifikácie ovplyvňovaná vo väčšej miere než morfológiou celulóзовého vlákna.

ЗАМЕТКА К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА НА ЕГО ХИМИЧЕСКУЮ ПЕРЕРАБОТКУ

А. КРАМАР, А. ЭБРИНГЕРОВА

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

Выводы

Для объяснения ухудшенной переработки буковой сульфатной целлюлозы, мы исследовали влияние морфологии на реакционную способность целлюлоз, приготовленных из букового и елового дерева сульфитным и сульфатным способом, исследованием их форм набухания в течении растворения в сравнении с их реакционной способностью. Оказалось, что реакционная способность целлюлоз в большей мере находится под влиянием способа делигнификации, чем морфологии целлюлозного волокна.

Поступило в редакцию 13. 10. 1960 г.

BEITRAG ZUM EINFLUSS DER MORPHOLOGIE DER CELLULOSEFASER AUF IHRE CHEMISCHE VERARBEITUNGSFÄHIGKEIT

A. KRAMÁR, A. EBRINGEROVÁ

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

Zusammenfassung

Zur Erklärung der verschlechterten Verarbeitungsfähigkeit des Buchen-Sulfatzellstoffs untersuchten die Autoren den Einfluss der Morphologie auf die Reaktionsfähigkeit der Buchen-Sulfatzellstoffe und Buchen-Sulfatzellstoffe, sowie der Fichten-Sulfatzellstoffe und Fichten-Sulfatzellstoffe, u. zw. durch die Untersuchung ihrer Quellungsformen im Verlauf des Lösungsvorganges im Vergleich zu deren Reaktionsfähigkeit. Es ergab sich, dass die Reaktionsfähigkeit der Cellulose in grösserem Masse von der Art des Aufschlussverfahrens als von der Morphologie der Cellulosefaser beeinflusst wird.

In die Redaktion eingelangt den 13. 10. 1960

LITERATÚRA

1. Korčemkin F. J., Žerebov L. P., *Ž. prikl. chim.* 28, 872 (1955). — 2. Hess K., Steurer E., Fromm H., *Kolloid-Z.* 98, 148 (1942). — 3. Staudinger M., Holz als Roh- u. Werkstoff 5, 193 (1942). — 4. Bartunek R., *Cellulosechemie* 22, 56 (1944). — 5. Haas H., *Das Papier* 2, 397 (1948). — 6. Bartunek R., Jancke W., *Holzforschung* 7, 71 (1953). — 7. Dolmetsch H., Franz E., Correns E., *Kolloid-Z.* 106, 174 (1944); Haas H., Battenberg E., Teves D., *Tappi* 35, 116 (1952); Wardrop A. B., *Holzforschung* 8, 12 (1954); Komagata O., Kimura R., Yamamoto T., *J. Japan Tappi* 8, 417 (1954); Jayme G., Harders-Steinhäuser M., *Das Papier* 10, 282 (1956); Bucher H., *Holzforschung* 11, 1 (1957). — 8. Jayme G., Hunger G., Holz als Roh- u. Werkstoff 13, 212 (1955); Jayme G., Hunger G., *Monatsh.* 87, 8 (1956); Kling W., Langner — Irlner M., Nemetschek T., *Melliand Textilber.* 39, 879 (1958). — 9. Hess K., Akim L., *Cellulosechemie* 12, 95 (1931). — 10. Schramek H., Stenzel L., *Cellulosechemie* 19, 85 (1941). — 11. Dolmetsch H., *Das Papier* 13, 37 (1959). — 12. Stawitz J., Kage M. P., *Das Papier* 13, 567 (1959). — 13. Bartunek R., *Das Papier* 12, 14 (1958). — 14. Höppler F., *Kolloid-Z.* 98, 354 (1942). — 15. Staudinger M., *Makromol. Chem.* 7, 70 (1950). — 16. Engelmann H., *Das Papier* 11, 287 (1957). — 17. Tokumi, Koshisawa, Sen-i-Gakkaishi 15, 95 (1959). — 18. Heide K., *Faserforsch. u. Textilt.* 3, 469 (1952). — 19. Avisiers J., Hess K., *Holzforschung* 10, 12 (1956). — 20. Fock W., *Das Papier* 13, 96 (1959).

Do redakcie došlo 13. 10. 1960

Adresa autorov:

Inž. Alojz Kramár, C. Sc., inž. Anna Ebringerová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.