

NIEKTORÉ VLASTNOSTI CELULÓZY LISOVANEJ VYSOKÝM TLAKOM

NIKOLAJ KARLINSKÝ

Grafoceľpap, n. p., oddelenie technickej kontroly v Ruřomberku

Ako je známe, steny sklerenchymatických buniek, ktoré tvoria hlavný podiel hmoty dreva, zložené sú z niekoľkých komponentov. Hlavnými komponentmi bunkovej steny sú: celulóza, hemicelulózy a lignín. Pri varení dreva po rozpustení lignínu strednej lamely varná kyselina dostáva prístup k bunkovej stene a začína pôsobiť bezprostredne na steny buniek. Bunková stena sa skladá z troch vrstiev. Ani jedna z týchto vrstiev nie je zložená výlučne z celulózy, ale z komplexu celulózy a hemicelulóz alebo z komplexu celulózy, hemicelulóz a lignínu [1]. Preto pri odstránení časti hemicelulóz a lignínu z bunkovej steny v procese varenia stena musí dostať submikroskopickú pórovitú štruktúru. Ako vieme, tento logický uzáver nebol ešte pokusne overený a otázka submikroskopickej pórovitosti steny celulóзовých vlákien nebola predmetom špeciálneho štúdia. Pre tento predpoklad hovorí však pozorovanie N. Rjuchina, že v stene vlákna sulfitovej celulózy boli pri 12 000-násobnom zväčšení v elektrónovom mikroskope zistené „mikroškáry“ [2]. Otázka pórovitosti steny, najmä nájdenie spôsobu stanovenia stupňa pórovitosti stien celulóзовých vlákien môže mať veľký praktický význam pre zdokonalenie technologického postupu výroby celulózy pre chemické účely. Je známe, aký veľký význam má *rovnomernosť* prevarenia dreva vôbec a osobitne pre bielenie viskózovej celulózy. Avšak rovnomernosť prevarenia dreva znamená aj rovnomernú submikroskopickú pórovitosť stien vlákien celulózy, a preto aj rovnomernú reaktivitu hmoty bunkových stien. Ak uvedená domnienka, že steny vlákien celulózy sú do určitej miery pórovité, je správna, potom vlákna nebielenej a bielenej látky, ktorá ešte nebola vysušená, musia mať póry zaplnené vodou. Z tohto predpokladu vznikla myšlienka zistiť stupeň pórovitosti stien vlákien vytlačením vody z kapilárnych priestorov predlisovaním koláča celulózy medzi hárkami filtračného papiera a vytlačením ostávajúcej vody, prítomnej najmä v póroch bunkovej steny, vysokým tlakom, prevyšujúcim tlak napučievania suchej hmoty vlákien vo vode. Tlak napučievania celulózy nebol ešte stanovený, ale je známe, že počiatočný tlak napučievania suchých gélov vo vode dosahuje výšku niekoľko tisíc atmosfér [3]. Preto sme použili konečný tlak až 10 000 kg/cm². Napokon lisovanie koláčov o priemere 15 mm sa vykonalo v hydraulickom lise celkovým tlakom 17 600 kg medzi ocelovými lisovacími telesami, ktoré mali formu useknutých kužeľov s lisovacou plochou 1,76 cm². Pretože lisovacie telesá boli zhotovené z mäkkej ocele, už pri štyroch lisovaniach sa natoľko zdeformovali, že sa v pokusoch nedalo pokračovať. Na vyriešenie otázky submikroskopickej pórovitosti sme začali hľadať inú metódu.

Výsledkom týchto neúspešných pokusov boli štyri koláčiky celulózy o hrúbke 0,36—0,38 mm, nie celkom rovnomerné, lisovaním odvodnené na 85—86% a. hmoty. Tým sme získali príležitosť zistiť chovanie celulózy, odvodnenej vysokým tlakom, pri namáčaní vo vode a v 17,5%-nom roztoku NaOH. Tri koláčiky boli vysušené do konštantnej váhy pri 105° C za účelom stanovenia sušiny. Štvrtý koláčik sme hneď po vylisovaní znova dali do vody. Po troch hodinách napučievania sa zistovalo, či možno koláč celulózy znova rozvlákniť vo vode. Ukázalo sa, že sa rozvlákniť nedá. Skúška sa robila opatrným škrabaním (pod vodou) povrchu koláčika tenkým ocelovým drôtom so zaobleným hrotom. Pri silnejšom tlaku sa z okraja koláčika vytrhovali drobné kúsky. Pri mikroskopickom skúmaní sa ukázalo, že tieto drobné kúsky sa skladajú z pevne spojených úlomkov vlákien. Pokus bol opakovaný po 24 a 48 hodinách napučievania, avšak ani po predĺženej dobe napučievania nebolo možné celulózu rozvlákniť. Tento výsledok jasne ukazuje, že lisovaním mokrej celulózy vysokým tlakom vznikajú medzimolekulové väzby neznámeho druhu. Nie je, pravda, vylúčené, že nerozvlákňiteľnosť bola v tomto prípade zapríčinená vznikom vodíkových mostíkov, avšak proti tomuto hovorí skutočnosť, že celulóza bola odvodnená len asi na 86% a. s. hmoty. Okrem toho je známe, že vodíkové väzby sa zrušujú hydrataciou, preto namáčaním koláčika priebehom 48 hodín vo vode vodíkové mostíky by sa mali zrušiť.

Jeden z vysušených koláčikov bol daný do vody za účelom zistenia rozdielu v rozvlákňiteľnosti sušeného a nesušeného koláčika, avšak v dôsledku nedokonalosti spôsobu skúšania rozvlákňiteľnosti nedal sa rozdiel s istotou zistiť.

Druhý vysušený koláčik bol po stanovení hrúbky mikrometrom daný do 17,5% roztoku NaOH. Asi po 1 hodine napučievania sa zistilo, že lineárne napučevanie celulózy bolo malé a *nerovnomerné*. Meraním hrúbky napučaného koláčika sa našlo maximálne lineárne napučevanie 270%. Uvedenú hodnotu môžeme pokladať za veľmi nízku z tohto dôvodu: V jednej z našich predchádzajúcich prác [4] sme zistili, že celulóza lisovaná za sucha napučeva do rovnakej hrúbky (desiatich krúžkov) ako celulóza nelisovaná, ale v dôsledku menšej pôvodnej hrúbky lisovanej celulózy nájde sa vyššie napučevanie lisovanej celulózy. Napríklad naša za mokra lisovaná viskózová celulóza mala (po vysušení) napučevanie 294%. Tá istá celulóza dodatočne lisovaná za sucha do hustoty hárku 0,825 vykazovala napučevanie 450%. Koláčik našej viskózovej celulózy lisovaný za mokra tlakom 10 000 kg/cm² mal hustotu 1,1. Preto ak by sa lisovaním za mokra napučevanie našej viskózovej celulózy nezmenilo, museli by sme nájsť (z uvedeného dôvodu) napučevanie väčšie ako 450%. Našli sme však len 270%.

Táto skutočnosť oprávňuje k domnienke, že v celulóze lisovanej za mokra tlakom 10 000 kg/cm² vznikli po vysušení medzimolekulové väzby, ktoré sa

celkom nezrušujú ani napučíavaním v 17,5% roztoku NaOH. Túto domnienku podporuje aj skutočnosť, ktorú sme zistili v spomenutej práci (tab. 7), že celulóza má tým nižšie lineárne napučíavanie a príjem líhu, čím vyšším tlakom bola lisovaná za mokra. Z prevádzkových skúseností je dobre známe aj to, že silnejším lisovaním celulózy na mokrých lisocho vysušovacieho stroja dostaneme celulózu, ktorá má nižšie lineárne napučíavanie a nižší príjem líhu.

Ďalej je známe, že pevnosť papiera za sucha a za vlhka závisí od stupňa lisovania papiera za mokra, pričom pevnosť papiera za sucha je priamo úmerná objemovej váhe papiera a pevnosť za mokra stúpa mnohonásobne so stúpajúcou objemovou váhou papiera [5].

Uvedené skutočnosti hovoria, že lisovaním celulózy za mokra s nasledujúcim vysušením (a v prípade lisovania veľmi vysokým tlakom do sušiny 86% aj bez vysušenia) vznikajú zvláštne medzimolekulové väzby, ktoré sotva možno pokladať za vodíkové väzby. Pre tieto väzby je charakteristické, že vznikajú stlačením vo vode napučaných vlákien.

Konečne musíme poukázať na nápadnú podobnosť vlastností vysušenej koloidnej mletej celulózy a celulózy lisovanej za mokra tlakom 10 000 kg/cm². Podobnosť sa javí v týchto bodoch:

	lisovaná celulóza	mletá celulóza
1. vzhľad	tmavšia farba polopriehľadná v tenkej vrstve	to isté to isté
2. stav	rozdrvené vlákna	fibrilované kúsky vlákien
3. rozvlákniteľnosť	nedá sa rozvlákniť	to isté
4. napučíavanie v 17,5% líhu		to isté

Tvrdu hmotu vznikajúcu vysušením koloidne mletej celulózy nazývame „zrohovatenou“ celulózu. Je známe, že táto hmota vzniká aj pomalým vysušením koloidne mletej celulózy na vzduchu za normálnej teploty. Z tejto skutočnosti vyplýva, že základnou príčinou rohovatenia vôbec je deformácia pod tlakom vo vode napučaných vlákien. Z tohto hľadiska k zjavom zrohovatenia patria:

1. zníženie napučíavania a príjmu líhu celulózy zvýšením tlaku na mokrých lisocho vysušovacieho stroja,

2. zvýšenie pevnosti papiera za sucha a za mokra zvýšením tlaku na mokrych lisoch papierenského stroja.

3. nerozvlákateľnosť celulózy, lisovanej za mokra vysokým tlakom, a znížené napučíavanie tejto celulózy vo vode a v roztoku NaOH,

4. rohovatenie koloídne mletej celulózy pri sušení za normálnej teploty a iné podobné zjavy.

Zdá sa, že sušenie celulózy za zvýšenej teploty podporuje rohovatenie, ale nie je základnou príčinou rohovatenia.

Otázka, či medzimolekulové väzby podmieniajúce rohovatenie celulózy vznikajú bezprostredne pri mechanickej deformácii napučaných vlákien alebo pri nasledujúcom vysušení, vyžaduje, pravda, špeciálne štúdium. Avšak nájdená skutočnosť, že lisovaním mokrej celulózy vysokým tlakom nastáva jej rohovatenie, svedčí o tom, že tieto väzby vznikajú bezprostredne pri mechanickej deformácii za mokra.

Súhrn

Tlakom asi 10 000 kg/cm² prechádza mokrá celulóza v látku o sušine 85—86%, ktorá sa nedá vo vode mechanicky rozvlákniť ani po dlhšej dobe napučíavania, rovnako ako po vysušení a novom pôsobení vody. Látka po vysušení javí znížené napučíavanie v 17,5% líhu sodnom. Chovanie látky ukazuje, že v celulóze vznikajú ďalšie medzimolekulové väzby odlišné od vodíkových mostíkov. Keďže sa látka podobá silne mletej celulóze, prechádzajúcej v sliz a vysušenej, môže byť vznik týchto väzieb prvotnou príčinou zrohovatenia celulózy.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРЕССОВАННОЙ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

НИКОЛАЙ КАРЛИНСКИЙ

Выводы

Мокрая целлюлоза переходит под давлением 10 000 кг/см² в вещество, которое в воде нельзя механическим путем дефибрировать ни после длительного набухания, ни после его высушения и вторичного действия воды. Сухое вещество составляет 85—86%. Вещество после высушивания отличается пониженной набухаемостью в 17,5%-ном растворе едкого натра. Эти свойства показывают, что в целлюлозе возникают дальнейшие межмолекулярные связи, которые не тождественны с водородной связью. Так как вещество похожее на сильно измельченную целлюлозу, переходящую в слизь и высушенную, можно образование этих связей считать основной причиной получения целлюлозы в виде рогового вещества.

Получено в редакции 3-го мая 1954 г.

EINIGE EIGENSCHAFTEN VON UNTER HOHEM DRUCK GEPRESSTER CELLULOSE

NIKOLAJ KARLINSKÝ

Grafoocelpap, VEB, Abteilung Technische Kontrolle in Ružomberok

Zusammenfassung

Wird nasse Cellulose unter einem Druck von 10 000 kg/cm² gepresst, so geht sie in einen Stoff mit einem Trockengehalt von 85—86% über, der sich in Wasser nicht mechanisch zerfasern lässt, auch nicht nach einer längeren Quellzeit, ebenso auch nicht nach einer Trocknung und neuerlichen Einwirkung von Wasser. Dieser Stoff weist eine erniedrigte Quellung in 17,5%-iger Natronlauge auf. Das Verhalten dieses Stoffes zeigt, dass in der Cellulose weitere zwischenmolekulare Bindungen auftreten, die unterschiedlich von den Wasserstoffbrücken sind. Nachdem dieser Stoff einer stark gemahlenden Cellulose ähnlich ist, die in den Zustand eines Schleims übergegangen ist und dann getrocknet wurde, ist es möglich, dass die Bildung dieser neuen zwischenmolekularen Bindungen die ursprüngliche Ursache der Verhornung der Cellulose ist.

In die Redaktion eingelangt den 3. V 1954

LITERATÚRA

1. Rogovin Z., Šorygina N., *Chimija cellulozy i jeje sputnikov*, Moskva 1953, 133.
2. Rjuchin N., *Bumažnaja promyšlennost*, č 1 (1953).
3. Kablukov J., Gapon E., Grindel M., *Fizičeskaja i kolloidnaja chimija*, Moskva 1937, 551.
4. Karlinský N., Chmelik B., *Papír a celuloza*, č. 2, 40 (1952).
5. Solečnik N., Natkina L., *Bumažnaja promyšlennost*, č. 4 (1953).

Došlo do redakcie 3. V. 1954