

SLEDOVANIE SULFIDÁCIE ALKALICELULÓZY V KAŠOVITOM STAVE

L. CHODÁK, A. KRAMÁR

Katedra chemickej technológie dreva a umelých vlákien Slovenskej vysokej školy
technickej v BratislaveLaboratórium dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu Slovenskej
akadémie vied v Bratislave

Problematika sulfidácie alkalixelulózy v kašovitom stave pri znížených koncentráciách NaOH vyžaduje si vzhľadom na jej progresívnosť pri príprave viskózy zvýšenú pozornosť. Sám proces prebieha za veľmi zložitých pomerov, čo značne sťažuje vyhodnotenie výsledkov pokusov. S a m u e l s o n [1, 2] a spolupracovníci poukázali na dosť charakteristické rozdiely v reaktivite rozličných celulóзовých materiálov za podmienok emulznej xantogenácie. R i c h t e r [3] vo svojich patentoch uvádza pracovné podmienky pre technickú prípravu viskózy, pričom alkalixelulózu pred pridaním sírouhlika zriedil na obsah 8—12 % NaOH. M a t t h a e s [4] vo svojich prácach ukázal, za akých podmienok možno pripraviť bezvláknité dobre filtrovatelné viskózy i pri nízkom obsahu NaOH. Zriedovanie alkalixelulózy na obsah líhu pod 10 % NaOH zvyšuje možnosť jej hydrolytického štiepenia, čím sa znižuje možnosť tvorby xantogenátu. I pri nižších koncentráciách NaOH 4—7 % za prítomnosti dostatočného množstva sírouhlika je možné získať bezvláknitú viskózu, pretože sulfidačná reakcia prebieha dosť rýchlo, takže sa zabráni hydrolytickému štiepeniu. Koncentrácia líhu vplyva na prechod vytvoreného xantogenátu do roztoku. Pri nižších koncentráciách líhu možno pripraviť bezvláknitú viskózu, ak alkalixelulóza pred zriedením bola už krátku dobu sulfidovaná a po zriedení bola sulfidovaná ďalej. Obsah celulózy v predsulfidovanej vláknitej alkalixelulóze nesmie byť nižší ako 20 %, lebo ináč sa nezíska bezvláknitá viskóza. G r o t j a h n [5] uvádza, že priberanie sírouhlika pri lisovom faktore vyššom ako 4 sa spomaľuje.

Nedostatkom prípravy viskózy sulfidáciou alkalixelulózy prevedenej do kašovitého stavu s roztokom zriedeného líhu sodného je pri nižších koncentráciách NaOH značná tvorba nežiadúcich vedľajších produktov v porovnaní s obvyklým postupom sulfidácie vláknitej alkalixelulózy. Množstvo vedľajších produktov viaže často viac ako 50 % celkove viazaného sírouhlika. Dalo sa očakávať, že úpravou koncentrácie líhu sodného bude možné usmerniť priebeh xantogenačnej reakcie v zmysle lepšieho využitia sírouhlika a získania kvalitnejšej viskózy obsahujúcej menej vedľajších produktov. Pozorovaním súvisu sulfidácie alkalixelulózy v zriedenom prostredí s koncentráciou líhu sodného sme zistili priaznivejšie podmienky zloženia sulfidačnej zmesi, pričom sme boli vedení snahou, aby sme sa priblížili pomerom pri príprave viskózy v prevádzke (pozri série pokusov v experimentálnej časti).

Experimentálna časť

Sulfidácia zriedenej alkaliceľulózy sa uskutočňovala v 300 ml hnedých prachovniciach v termostate vytemperovanom na požadovanú teplotu s presnosťou $\pm 0,1$ °C. Navážená alkaliceľulóza v prachovniciach sa zriedila lúhom určitej koncentrácie v takom množstve, aby odpovedala množstvu NaOH vo viskóze udaného zloženia po zriedení sulfidačnej zmesi. Po pridaní 125 % CS₂, počítané na alfa-celulózu, reakčná zmes sa pretrepala za účelom rovnomerného rozloženia sírouhlika. Vzorky sa odoberali v časových intervaloch a nadbytočný CS₂ sa odsával. Celkovo viazaná síra sa pri vzorkách stanovila metódou L. Williamsa a H. Barthelémyho [5], množstvo Na₂S a Na₂CS₃ sa určilo potenciometricky. Rozdiel medzi celkovou sírou a sírou viazanou vo vedľajších produktoch udáva v rámci požadovanej presnosti síru viazanú v xantogenáte. γ -hodnoty stanovené titráciou xantogenátu 0,1 N-H₂SO₄ po predchádzajúcom opatrnom rozložení všetkých vedľajších produktov 0,1 N-H₂SO₄ pri 0 °C na metylčerveň sú v priemere o 4 % nižšie ako γ -hodnoty určené z rozdielu medzi celkovou sírou a sírou viazanou vo vedľajších produktoch.

Takmer vo všetkých prípadoch po hodine sulfidovania celulóza prešla do roztoku, čím bolo umožnené vykonať potrebné analytické stanovenia bez osobitných úprav.

Z experimentálneho materiálu sme vybrali oblasť čo možno najbližšiu prevádzkovým pomerom. Výsledky pokusov sú uvedené v tab. 1.

Z meraní vyplýva, že zvyšovanie koncentrácie NaOH v reakčnom prostredí spôsobuje zníženie celkového príbratia CS₂, najmä na úkor vedľajších produktov. To jednoznačne súvisí so zníženou rozpustnosťou CS₂ v koncentrovanejšom lúhu (tab. 2).

Podobne ako pri sulfidácii vláknitej alkaliceľulózy aj pri sulfidácii alkaliceľulózy v kašovitom stave nastáva po určitej dobe pokles v γ -hodnotách. Takýto priebeh γ -hodnôt v súvislosti s veľkou tvorbou vedľajších produktov je tu charakteristický. Zvýšením teploty dosiahne sa maximálne získateľná γ -hodnota nižšia, a to po kratšej dobe, pretože rozkladná rýchlosť xantogenátu vzrastá s teplotou viac ako rýchlosť jeho tvorby. Tvorba a rozklad xantogenátu je zrejme ovplyvnený aj množstvom vznikajúcich vedľajších produktov, najmä Na₂CS₃ (tab. 3).

Aby prehľad o pomeroch spotreby CS₂ na tvorbu xantogenátu a vedľajších produktov bol lepší, zvolili sme namiesto údajov v percentách pomer CS₂ v g/g celulózy, spotrebovaného na tvorbu xantogenátu, ku CS₂ v g/g celulózy, viazanému vedľajšími produktmi, označovanému p_x . Ako vidieť z tabuliek, tento pomer sa znižuje so zvyšovaním teploty a zvýšením pomeru NaOH ku celulóze v reakčnej zmesi. Zvýšenie obsahu celulózy oproti NaOH sa prejaví pomerne väčším viazaním sírouhlika na xantogenát.

Pomer rozloženia CS₂ na hlavné a vedľajšie reakcie v závislosti od koncentrácie pridávaného lúhu a tým i percentuálneho obsahu zriedenej alkaliceľulózy ukázal, že sulfidácia najpriaznivejšie prebieha v oblasti koncentrácie 11—13 % NaOH. Súčasné porovnanie množstiev CS₂ viazaného na xantogenát v závislosti od obsahu NaOH v zriedenej alkaliceľulóze udáva v tej istej oblasti koncentrácie NaOH (11—13 %) väčšiu schopnosť viazať CS₂ na xantogenát než pri iných (nižších, prípadne vyšších) koncentráciách (graf 1).

Tabuľka 1

Sulfidácia alkaliceľulózy (alfa = 33,88 %, NaOH = 14,35 %, Na₂CO₃ = 1,76 %) v zriedenom prostredí pri rôznych koncentráciách NaOH, teplota sulfidácie (25±0,1 °C, CS₂ = 125 % na alfa-celulózu)

Konc. NaOH pridaného k alkaliceľulóze pred sulfidáciou g/l	Zloženie sulfidačnej zmesi po pridaní NaOH %	Doba sulfidácie hod.	Celková S g CS ₂ /g celulózy	γ-hodnota	Síra viazaná vo forme xantogenátu g CS ₂ /g celulózy	Síra viazaná vo vedľajších produktoch g CS ₂ /g celulózy	$P_x = \frac{CS_2 \text{ v xantogenáte}}{CS_2 \text{ vo vedľajších produktoch}}$
65,2	α = 7,87 % NaOH = 8,03 % Na ₂ CO ₃ = 0,53 %	1	0,4440	50,0	0,2354	0,2086	1,128
		2	0,6072	59,0	0,2815	0,3257	0,864
		3	0,7051	64,7	0,3045	0,4006	0,760
		5	0,8052	56,4	0,2653	0,5399	0,491
102,4	α = 10,53 % NaOH = 10,70 % Na ₂ CO ₃ = 0,66 %	1	0,4366	54,0	0,2532	0,1834	1,380
		2	0,5883	64,9	0,3054	0,2829	1,079
		3	0,6973	73,5	0,3455	0,3518	0,982
		5	0,7938	71,9	0,3382	0,4556	0,589
132,8	α = 12,15 % NaOH = 12,53 % Na ₂ CO ₃ = 0,77 %	1	0,4177	59,1	0,2779	0,1398	1,989
		2	0,5795	73,5	0,3459	0,2336	1,481
		3	0,6322	75,5	0,3671	0,3051	1,203
		5	0,7123	67,9	0,3221	0,3702	0,924
168,8	α = 13,72 % NaOH = 14,32 % Na ₂ CO ₃ = 0,87 %	1	0,3262	45,5	0,2140	0,1122	1,910
		2	0,4391	53,9	0,2535	0,1856	1,367
		3	0,5492	59,1	0,2780	0,2342	1,187
		4	0,5945	64,4	0,3029	0,2916	1,040
		5	0,6396	59,7	0,2808	0,3588	0,782
Pôvodná alkaliceľulóza z prevádzky závodu sulfidovaná v pôvodnom stave	α = 33,88 % NaOH = 14,35 % Na ₂ CO ₃ = 1,76 %	1	0,1957	35,6	0,1677	0,0280	6,000
		3	0,3913	65,3	0,3071	0,0843	3,645
		5	0,4628	71,4	0,3356	0,1271	2,639

Tabuľka 2

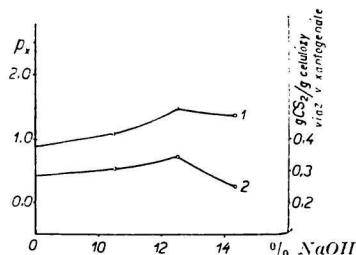
Sulfidácia alkalixelulózy (alfa = 36,00 %, NaOH = 14,70 %, Na₂CO₃ = 0,95 %) v zriedenom prostredí pri rôznych teplotách.
Alkalixelulóza sa zriedovala lúhom 102,4 g/l NaOH

Teplota sulfidácie °C	Zloženie sulfidačnej zmesi po pridaní NaOH %	Doba sulfidácie hod.	Celková S g CS ₂ /g celulózy	γ-hodnota	Síra viazaná vo forme xantogenátu g CS ₂ /g celulózy	Síra viazaná vo vedľajších produktoch g CS ₂ /g celulózy	$p_r = \frac{\text{CS}_2 \text{ v xantogenáte}}{\text{CS}_2 \text{ vo vedľajších produktoch}}$
20	α = 10,60 % NaOH = 10,65 % Na ₂ CO ₃ = 0,56 %	1/2	0,2243	37,2	0,1673	0,0570	2,933
		1	0,3502	56,1	0,2611	0,0889	2,937
		3	0,5983	77,6	0,3647	0,2335	1,562
		5	0,7093	85,5	0,4018	0,3075	1,307
25	α = 10,53 % NaOH = 10,70 % Na ₂ CO ₃ = 0,66 %	1	0,4366	54,0	0,2532	0,1834	1,380
		2	0,5383	64,9	0,3054	0,2829	1,079
		3	0,6973	73,5	0,3455	0,3518	0,982
		5	0,7938	71,9	0,3382	0,4556	0,589
35	α = 10,53 % NaOH = 10,70 % Na ₂ CO ₃ = 0,67 %	1	0,6396	60,7	0,2854	0,3542	0,806
		2	0,7939	60,8	0,2857	0,5082	0,562
		4	0,8165	39,7	0,1865	0,6299	0,296

Tabuľka 3

Sulfidácia alkaliceľulózy (alfa = 33,88 %, NaOH = 14,35 %, Na₂CO₃ = 1,76 %) v zriedenom prostredí pri rozdielnom pomere celulózy : NaOH, t = 25 °C, CS₂ = 125 % na alfa-celulózu

Konc. NaOH pridaného k alkaliceľulóze pred sulfidáciou g/l	Zloženie sulfidačnej zmesi po pridaní NaOH %	Doba sulfidácie hod.	Celková S g CS ₂ /g celulózy	γ-hodnota	Síra viazaná vo forme xantogenátu g CS ₂ /g celulózy	Síra viazaná vo vedľajších produktoch g CS ₂ /g celulózy	$p_r = \frac{\text{CS}_2 \text{ v xantogenáte}}{\text{CS}_2 \text{ vo vedľajších produktoch}}$
102,4	α = 14,80 % NaOH = 11,25 % Na ₂ CO ₃ = 0,36 % zriedením vodou pripraví sa viskóza o zložení α = 8 %, NaOH = 6 %	1/2	0,2333	41,8	0,1849	0,0484	3,820
		1	0,4177	61,7	0,2899	0,1278	2,271
		2	0,5117	69,4	0,3262	0,1855	1,760
		4	0,5983	77,9	0,3664	0,2319	1,580
168,8	α = 9,39 % NaOH = 14,42 % Na ₂ CO ₃ = 0,40 % na viskózu o zložení α = 6 %, NaOH = 9 %	1	0,4327	55,2	0,2594	0,1733	1,497
		2	0,5569	68,04	0,3197	0,2372	1,348
		3	0,6360	73,06	0,3434	0,2926	1,174
		5	0,6923	61,50	0,2888	0,4035	0,716



Graf 1. Závislosť pomeru CS₂ v xantogenáte ku CS₂ vo vedľajších produktoch od koncentrácie NaOH v reakčnej zmesi.

Krivka 1: $p_x = \frac{\text{CS}_2 \text{ v xantogenáte}}{\text{CS}_2 \text{ vo vedľajších produktoch}}$ po 2 hod. sulfidácii.

Krivka 2: CS₂ viazaný ako xantogenát po 2 hod. sulfidácii.

Pri nízkych koncentráciách NaOH vzhľadom na hydrolytické štiepenie alkalixelulózy znižuje sa možnosť tvorby xantogenátu. Prítomná nižšia koncentrácia NaOH umožňuje vznik väčšieho množstva vedľajších produktov. Napriek tomu pri vysokej koncentrácii alkálie, ako vidieť z grafu 1, príčina menšieho viazania CS₂ na xantogenát je v tom, že vysokou koncentráciou alkálie počas sulfidácie sú uprednostňované vedľajšie reakcie (tvorba sulfidu, tritiouhlčitanu a uhlčitanu) oproti xantogenátu, ako súhlasne s týmto pozorovaním zistili G ä r t n e r a S a m u e l s o n [1].

Ďalším priaznivým činiteľom je napučíavanie celulózy v lúhu, ktoré dosahuje maximum pri koncentrácii 11–13 % NaOH. Za uvedených podmienok sú hydroxylové skupiny celulózy dostupnejšie xantogenačnému činidlu a vzniknutý xantogenát priebehom tejto koncentrácie ľahšie prechádza do roztoku.

Zvýšenie teploty má za následok zmenšenie napučíavania. Táto okolnosť tak isto prispieva k zníženej tvorbe xantogenátu, vyjadrenej pomerom p_x (tab. 2).

Súhrn

Sulfidácia alkalixelulózy v kašovitom stave v roztokoch NaOH je výhodnejšia pri koncentrácii 11–13 % NaOH. Pri nižších koncentráciách, než aké sa uvádzajú, v dôsledku zvýšenej rozpustnosti CS₂ vzniká veľké množstvo vedľajších produktov. Tvorba xantogenátu je obmedzovaná v dôsledku hydrolyzy alkalixelulózy. Pri vyšších koncentráciách tvorba xantogenátu je spomalená uplatňovaním zmydelnenia xantátových skupín a podmienky pre tvorbu vedľajších produktov sú priaznivejšie. Priaznivo sa prejavuje aj maximálne napučíavanie celulózy pri koncentrácii 11–13 % NaOH, čo je potvrdené i sledovaním vplyvu teploty.

СЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДАЦИИ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В КАШЕВИТОМ СОСТОЯНИИ

Л. ХОДАК, А. КРАМАР

Кафедра химической технологии дерева и искусственных волокон Словацкой
высшей технической школы в БратиславеЛаборатория дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Сульфидация щелочной целлюлозы в кашевитом состоянии в растворах NaOH является выгодным при концентрации 11—13 % NaOH. При меньших концентрациях, о которых было упомянуто, получается большее количество побочных продуктов, вследствие повышенной растворимости CS₂. Возникновение ксантогената является ограниченным вследствие гидролиза щелочной целлюлозы. При высших концентрациях возникновение ксантогената является опоздненным, вследствие отщепления ксантатовых групп и условия возникновения побочных продуктов являются более благоприятными. Также самое и максимальное набухание целлюлозы при концентрации 11—13 % NaOH является благоприятным, что было подтверждено и следованием влияния температуры.

Поступило в редакцию 24. 8. 1957 г.

VERFOLGUNG DER SULFIDIERUNG VON ALKALIZELLULOSE
IN BREIFÖRMIGEM ZUSTAND

L. CHODÁK, A. KRAMÁR

Lehrstuhl für chemische Technologie von Holz und Kunstfasern an der
Slowakischen Technischen Hochschule in BratislavaLaboratorium für Holz, Zellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts an der
Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Sulfidierung von Alkalizellulose in breiförmigem Zustand in NaOH-Lösungen wird vorteilhafter bei einer Konzentration von 11—13 % NaOH durchgeführt. Bei niedrigen Konzentrationen, wie sie sonst angegeben werden, entsteht eine grosse Menge von Nebenprodukten als Folge einer erhöhten Löslichkeit von CS₂. Die Bildung des Xanthogenats wird durch die Hydrolyse der Alkalizellulose beschränkt. Bei höheren Konzentrationen wird die Bildung des Xanthogenats verlangsamt, u. zw. deshalb, weil dann bereits die Verseifung der Xanthatgruppen zur Geltung kommt und die Bedingungen für die Bildung von Nebenprodukten günstiger liegen. Gleicherweise äussert sich bei einer Konzentration von 11—13 % NaOH in günstiger Weise das maximale Aufquellen der Zellulose, was auch durch Beobachtung des Einflusses der Temperatur bestätigt wird.

In die Redaktion eingelangt den 24. 8. 1957

LITERATÚRA

1. Gärtner F., Samuelson O., *Svensk Papperstidn.* 52, 805 (1950). — 2. Samuelson O., Anderson R., Gärtner F., *Tappi* 37, 236 (1954). — 3. Richter, *USP* 2 068 631, 2 076 594, 2 076 595, 2 106 812, 2 126 976. — 4. Matthaes W., *Faserforschung und Textiltechnik* 5, 285 (1954). — 5. Grotjahn H., *Z. Elektrochem.* 57, 305 (1953). — 6. Barthelémy H., Williams L., *Ind. Eng. Chem.* 17, 624 (1945).

Došlo do redakcie 24. 8. 1957