

POSÚDENIE DREVNÝCH CELULÓZ SLEDOVANÍM PRIEBEHU ACETYLÁCIE

A. PIKLER, Š. POLAKOVIČOVÁ, L. CHODÁK

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

Esterifikácia celulózy sa od esterifikácie nižších alkoholov líši po stránke chemickej i po stránke fyzikálno-chemickej. Pri posudzovaní esterifikácie celulózy po stránke chemickej sa dosiaľ jednoznačne nedokázalo, ktoré hydroxylové skupiny pri celulóze sú reaktívnejšie [1]. Z fyzikálno-chemického hľadiska esterifikácia celulózy prebieha v heterogénnom prostredí. Je to výlučne topochemická reakcia [2].

Rýchlosť acetylácie celulózy sa udáva rýchlosťou difúzie činidla. Na rýchlosť difúzie esterifikačného činidla k jednotlivým makromolekulám celulózy vplyva množstvo použitého esterifikačného činidla, teplota, polymerizačný stupeň celulózy, katalyzátor a reakčná schopnosť celulózy [3, 4]. Pri konštantnej teplote a koncentrácii acetyláčného činidla, ako aj polymerizačného stupňa použitej celulózy a katalyzátora rýchlosť difúzie, teda i rýchlosť acetylácie priamo závisí od reakčnej schopnosti celulózy. Pre hodnotenie tejto závislosti je výhodné sledovať celkovú rýchlosť acetylácie pri konštantných parametroch. Za uvedených podmienok rýchlosť acetylácie je funkciou reakčnej schopnosti celulózy. Na riešenie tejto funkcie sa použije diferenciálna rovnica:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^n,$$

kde c = koncentrácia anhydridu kyseliny octovej,

n = poriadok reakcie,

k = rýchlostná konštanta.

Po stanovení poriadku reakcie [5] a sledovaní jej rýchlosti môže sa rovnica matematicky vyčísliť. Tým sa pre rozličné druhy celulóz získajú rozdielne hodnoty rýchlostných konštánt, ktoré sú potom v priamom vzťahu s reakčnou schopnosťou celulózy.

Experimentálna časť

V tejto časti práce sme sa zamerali na vyšetrovanie vzájomného vzťahu tých nezávisle premenných, ktoré sú spoločné pre sledovanie rýchlosti chemickej reakcie, ako aj pre difúzne procesy. Na vyšetrovanie vplyvu teploty, množstva anhydridu, priemerného

Tabuľka 1

Úbytok koncentrácie anhydridu a hodnoty rýchlostných konštant

		Množstvo použitého katalyzátora v %																										
		10				10				5																		
		Množstvo použitého anhydridu v %																										
		250				300				350																		
		Priemerný polymerizačný stupeň celulózy																										
		678			790			678			790																	
Čas acetylácie v hod.	Teplota acetylácie v °C	ml 0,5 N-NaOH		$k \cdot 10^4$ s ⁻¹		ml 0,5 N-NaOH		$k \cdot 10^4$ s ⁻¹		ml 0,5 N-NaOH		$k \cdot 10^4$ s ⁻¹		ml 0,5 N-NaOH		$k \cdot 10^4$ s ⁻¹												
		0	20	50,0	37,1	11,9	50,0	37,51	12,0	50,0	38,23	11,0	50,0	35,54	12,9	50,0	38,2	11,3	50,0	36,7	13,4	50,0	39,6	10,7	50,0	39,2	36,5	11,1
2		34,2	35,4		34,8	32,0		34,8	31,5		32,5		33,5		31,9		31,9		30,6		34,8		37,3		34,1		34,1	
4		31,8			31,7			31,5			30,4		31,9		29,9		29,9		29,9		34,8		34,8		32,7		32,7	
6																												
8																												
0	25	50,0	37,1	12,5	50,0	34,2	13,1	50,0	38,8	12,2	50,0	36,6	12,2	50,0	37,0	13,1	50,0	34,1	14,1	50,0	39,8	10,5	50,0	39,7	34,3	35,4	11,5	
2		32,9	32,9		34,5	31,0		33,7	31,6		34,9		30,4		31,9		31,8		31,8		35,8		37,6		35,8		35,4	
4		31,4			31,0			31,6			30,2		30,4		29,7		29,9		29,5		34,9		35,8		34,9		35,4	
6		30,7			30,5			30,4					29,7		29,7		29,7		29,5		34,9		35,8		34,9		30,0	
8																												
0	30	50,0	37,6	11,7	50,0	32,5	14,3	50,0	38,9	11,3	50,0	32,5	14,7	50,0	35,7	13,6	50,0	31,0	15,4	50,0	40,0	10,4	50,0	39,0	35,9	35,9	11,4	
2		34,6			31,8			34,6			32,1		31,6		31,6		30,4		30,4		36,8		36,8		34,9		32,1	
4		31,9			31,4			31,9			30,5		29,7		29,7		29,4		30,0		34,9		34,9		33,7		32,1	
6		31,4			31,0			31,0			28,2		29,7		29,7		29,4		29,4		33,7		33,7		33,7		31,4	
8																												

polymerizačného stupňa a množstva katalyzátora sme použili sulfitovú bukovú celulózu o týchto hodnotách:

Vzorka	<i>I</i>	<i>II</i>
α -celulóza	94,3 %	96,6 %
strata máčaním	2,3 %	1,6 %
priemerný polymerizačný stupeň	790	678

Acetyláciu sme uskutočňovali v sklenej aparatúre v termostate za konštantného miešania. Návažok celulózy sme volili 20 g a. s. Vzájomný pomer komponentov sme volili takto:

$C_6H_{10}O_5$	$(CH_3CO)_2O$	CH_3COOH	H_2SO_4
1	2,5; 3,0; 3,5	4	0,05; 0,1

Rýchlosť acetylácie sme sledovali úbytkom koncentrácie anhydridu kyseliny octovej v dvojhodinových intervaloch i podľa Ostovej metódy. Experimentálne výsledky podávame v tab. 1.

V tab. 1 uvedené spotreby 0,5 N-NaOH sme počítali na 1 g a. s. acetátu celulózy.

Z nameraných výsledkov vyplýva, že hodnota rýchlostnej konštanty so stúpajúcim množstvom katalyzátora stúpa. Tak isto v každom prípade stúpa rýchlostná konštantka so zvyšujúcou sa teplotou pri celulóze s vyšším polymerizačným stupňom. Pri celulóze s nižším polymerizačným stupňom je tá istá závislosť len pri použití 350 % anhydridu. V ostatných prípadoch je rýchlostná konštantka pri 30 °C nižšia, a to z toho dôvodu, že pri tejto teplote a pri nižšom polymerizačnom stupni dochádza k zmene reakčného mechanizmu v dôsledku zvýšenia rýchlosti paralelne prebiehajúcej hydrolyzy. Z posúdenia vzťahu premenných môžeme konštatovať, že optimálne podmienky pre drevnú celulózu sú 350 % anhydridu a 10 % katalyzátora.

Na základe týchto poznatkov sme v ďalšej časti práce prešetrili vhodnosť celulózy pre ich použitie na prípravu technického acetátu. Hodnoty použitých celulózy uvádzame v tab. 2. Metodika acetylácie bola obdobná ako pri predchádzajúcich pokusoch. Úbytok

Tabuľka 2
Analýzy použitých celulózy

Druh celulózy	α -celulóza (%)	Strata máčaním (%)
lintry	97,36	1,80
sulfátová buková celulóza	93,04	4,79
viskózová celulóza		
Ružomberok (ihličnatá)	89,98	7,98
fínska celulóza ihličnatá	92,90	5,49

koncentrácie anhydridu kyseliny octovej sme sledovali priamo titráciou acetylačnej zmesi s 0,5 N-NaOH. Návažok acetylačnej zmesi bol 1 g. Zároveň sme v triacetáte stanovili i zvyškové acetylhemielulózy, pričom sme postupovali takto: Získaný triacetát sme vyzrážali vodou tak, aby výsledná koncentrácia kyseliny octovej bola 20 %. Triacetát sme premyli, stabilizovali a vysušili. Na vysušený triacetát sme pôsobili 45 % kyselinou octovou o hydromodule 1 : 10 pri teplote miestnosti. Po 24 hodinovom intervale sme zmes

prefiltrovali a vo filtráte sme stanovili rozpustené acetylhemiceľulózy oxydáciou $K_2Cr_2O_7$. Paralelne sme stanovili spotrebu $K_2Cr_2O_7$ na slepý pokus. Namerané výsledky uvádzame v tab. 3.

Tabuľka 3
Spotreba 0,5 N-NaOH a hodnoty rýchlostných konštánt

Čas v hod.	Lintry			Viskózová celulóza Ružomberok			Sulfátová buková celulóza			Fínska celulóza		
	ml 0,5 N-NaOH	$k \cdot 10^4$ s^{-1}	% acetylhemiceľulózy	ml 0,5 N-NaOH	$k \cdot 10^4$ s^{-1}	% acetylhemiceľulózy	ml 0,5 N-NaOH	$k \cdot 10^4$ s^{-1}	% acetylhemiceľulózy	ml 0,5 N-NaOH	$k \cdot 10^4$ s^{-1}	% acetylhemiceľulózy
0	32,3			32,3			32,3			32,3		
2	28,8			28,5			28,0			28,0		
4	28,1			28,4			27,9			28,0		
6	27,9			28,4			27,7			27,9		
8	27,2	28,8	—	28,3	27,3	7,5	27,3	32,3	7,1	27,8	31,8	8,6

Z nameraných výsledkov môžeme usúdiť na vhodnosť celulózy na prípravu technického acetátu celulózy tak, že vhodnosť celulózy stúpa jednoznačne so zvyšujúcou sa hodnotou rýchlostnej konštanty acetylácie celulózy a so znižujúcou sa hodnotou množstva acetylhemiceľulózy. Prakticky vhodnosť (V) celulózy na acetyláciu získame tak, že hodnotu k dáme do priameho vzťahu s koncentráciou acetylhemiceľulózy (c):

$$k \sim Vc$$

Acetylhemiceľulózy sa do 1 % neberú do úvahy, pretože v takomto množstve zásadne neovplyvňujú ani hodnoty rýchlostných konštánt ani kvalitu technického acetátu.

Podľa tohto kritéria určili sme z výsledkov poradie skúšaných celulóz čo do ich vhodnosti (V) na prípravu technického acetátu:

1. lintry,
2. sulfátová buková celulóza,
3. fínska celulóza,
4. viskózová celulóza Ružomberok.

Diskusia

Výsledky poukazujú na to, že pri acetylácii sulfitovej bukovej celulózy treba voliť minimum 350 % a teplotu 25 °C. Z hodnôt rýchlostných konštánt pri dvoch koncentráciách katalyzátora možno usúdiť, že pre sulfitovú bukovú celulózu nie je účelné použiť menšie množstvo než 10 % katalyzátora. Prípadné kompenzovanie zníženého množstva zvyšovaním teplôt prehlbuje nerovnomernosť hotového produktu. Na celkový proces acetylácie vplýva i hodnota polymerizačného stupňa v tom zmysle, že pri vyššom polymerizačnom stupni prebieha acetylácia rovnomernejšie.

Pre posúdenie vhodnosti celulózy na acetyláciu nestačí brať ako kritérium len hodnoty rýchlostných konštánt, ale tieto treba prepočítať s ohľadom na nízkomolekulový podiel v hotovom produkte. Tento bol prítomný už v pôvodnej surovine alebo vznikol pri daných podmienkach acetylácie.

Súhrn

Vyšetril sa vplyv množstva anhydridu, teploty, katalyzátora a polymerizačného stupňa na rýchlosť acetylácie. Prišlo sa k záveru, že na acetyláciu sulfitovej bukovej celulózy možno použiť 350 % anhydridu kyseliny octovej a 10 % katalyzátora vo forme kyseliny sírovej pri teplote 25 °C.

Pri použití vyššieho polymerizačného stupňa je priebeh acetylácie rovnomernejší. Na určenie vhodnosti použitia celulóz na prípravu technického acetátu sa usudzuje z hodnôt rýchlostných konštánt a z množstva zvyškových acetylhemielulóz v hotovom produkte.

ОБСУЖДЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗ ДЕРЕВА ИССЛЕДОВАНИЕМ ХОДА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

A. ПИКЛЕР, Ш. ПОЛАКОВИЧОВА, Л. ХОДАК

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

Выводы

Было исследовано влияние количества ангидрида, температуры, катализатора и степени полимеризации на скорость ацетилирования. В заключении оказалось, что на ацетилирование сульфитной буковой целлюлозы можно применить 350 % ангидрида уксусной кислоты, 10 % катализатора, серной кислоты при температуре 25 °C.

При применении высшей степени полимеризации ход ацетилирования является более равномерным. На определение пригодности применения целлюлоз для приготовления технического ацетата можно судить на основании скоростных констант и количества остаточных ацетилгемиецеллюлоз в готовом продукте.

Поступило в редакцию 6. 1. 1958 г.

BEURTEILUNG VON HOLZCELLULOSEN DURCH UNTERSUCHUNG
DES VERLAUFS DER ACETYLIERUNG

A. PIKLER, Š. POLAKOVIČOVÁ, L. CHODÁK

Lehrstuhl für chemische Technologie von Holz und chemischen Fasern
an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der Anhydridmenge, der Temperatur, des Katalysators und des Polymerisationsgrads auf die Geschwindigkeit der Acetylierung untersucht. Dabei gelangte man zur Schlussfolgerung, dass man für die Acetylierung von Sulfitcellulose aus Buchenholz 350 % Essigsäureanhydrid, 10 % Katalysator, Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 °C verwenden kann.

Bei Verwendung eines höheren Polymerisationsgrads ist der Verlauf der Acetylierung regelmässiger. Zur Bestimmung der Eignung zur Verwendung von Cellulosen für die Herstellung technischen Acetats zieht man aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten und der Menge der restlichen Acetylhemicellulosen im Fertigprodukte die entsprechenden Schlussfolgerungen.

In die Redaktion eingelangt den 6. 1. 1958

LITERATÚRA

1. Rogovin Z. A., Šorygina N. N., *Chimija celulozy i jejo sputnikov*, Moskva 1953, 343. — 2. Rogovin Z. A., Šorygina N. N., *Chimija celulozy i jejo sputnikov*, Moskva 1953, 339. — 3. Jayme G., *Dis Papier I*, 133—140 (1947). — 4. Jayme G., *Méliand Textilberichte 31*, 153—156 (1950). — 5. Ríša V., Jambrich M., Pikler A., *Chem. zvesti 6*, 356—365 (1954).

Do redakcie došlo 6. 1. 1958

Adresa autorov:

Inž. Alexander Pikler, inž. Štefánia Polakovičová, doc. dr. Ladislav Chodák, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.