

# HODNOTENIE ALKALICELULÓZ POMOCOU REOLOGICKÝCH MERANÍ

VLADIMÍR MAŠURA

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

## Úvod

Dokonalý obraz o kvalite alkalixelulózy dostaneme určením jej polymolekularity. Pretože stanovenie polymolekularity je zdĺhavou analytickou metódou, E. Husemanová a G. V. Schulz [1] navrhli charakterizovať nerovnomernosť, t. j. polymolekularitu celulózy  $U$ -hodnotou, pričom  $U = P_v/P_o - 1$ , kde  $P_v$  je polymerizačný stupeň váhový (zistený viskozimetricky) a  $P_o$  je polymerizačný stupeň číselný (zistený osmoticky). C. B. Purves [2] ukázal, že  $U$ -hodnotu podľa Schulza možno zistiť aj z hodnôt polydisperznej krivky. Podľa tohto autora váhový a číselný polymerizačný stupeň sa vypočíta z rovníc:

$$P_v = \frac{\Sigma(W \times PS)}{\Sigma W}; \quad P_o = \frac{\Sigma W}{\Sigma(W/PS)},$$

kde  $W$  je váha frakcie a  $PS$  polymerizačný stupeň frakcie.

K. Edelmann [3] dokázal, že  $U$ -hodnota podľa Schulza dobre súhlasí s  $U$ -hodnotou získanou reologickým meraním. Cieľom tejto práce bolo zistiť, či  $U$ -hodnota získaná z reologických meraní je v určitej korelácii s  $U$ -hodnotou získanou z hodnôt polydisperznej krivky pri alkalixelulózach odbúranych na určitý polymerizačný stupeň.

## Experimentálna časť

Ako vzorku sme použili alkalixelulózu pripravenú z buničiny zn. MODOCORD Extra. Analytické hodnoty buničiny sú v tab. 1. Analytické hodnoty alkalixelulózy pripravenej z tejto buničiny boli:  $\alpha$ -celulóza 34,03 %, celkové alkálie 15,16 %,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,74 %. Z alkalixelulózy sa odoberali vzorky po 0, 24 a 48 hodinách predzrievania. Alkalixelulóza sa regenerovala 10 % kyselinou octovou schladenou na 0 °C. Regenerovaná celulóza sa vymyla na sklenom pórovitom filtri G 2 do neutrálnej reakcie a voda sa vytlačila metanolom a nakoniec éterom. Po vysušení vo vákuu pri 50 °C sa regenerovaná celulóza nitrovala nitračnou zmesou obsahujúcou

$\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5$  vo váhovom pomere 40 : 28 : 32 ( $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 100$  %) pri teplote 21 °C za použitia 100 ml nitračnej

zmesi na 1 g celulózy. Doba nitrácie bola 1 hod. Po ukončení nitrácie sa nadbytok nitračnej zmesi odsal na sklenom pórovitom filtri G 2, nitrocelulóza sa premyla 50 % kyselinou octovou schladenou pod 5 °C, potom ľadovou vodou, 0,5 % roztokom sódy a nakoniec sa nechala dlhšiu dobu premývať pretekajúcou vodou. Nitrocelulóza sa stabilizovala

Tabuľka 1

Niektoré analytické hodnoty buničiny  
MODOCORD Extra podľa ČSN

$\alpha$ -celulóza	95,54 %
Cu-viskozita	58,5 cP
PPS v Cuoxame	1190
lineárna rozťažnosť	280,0 %
napučívanie	454,0 %
popol	0,05 %

dvojhodinovým máčaním v metanole a po vysušení sa rozpustila v acetóne na 05% roztok, ktorý sa prefiltraval cez sklený pórovitý filter G 3. Z takto prečisteného roztoku sa nitrocelulóza skoagulovala metanolom, vyžrážala sa vodou, načo sa prefiltrovala cez kvantitatívny filter. Po dokonalom vysušení pri 50 °C sa z tejto nitrocelulózy pripravil 2 % a 3 % roztok v octane butylnatom. Obidva roztoky sa merali v kapilárnom výtokovom viskozimetri podľa Umstättera a v štruktúrnom viskozimetri podľa Umstättera pri 20 °C. Opis uvedených viskozimetrov a prácu s nimi uvádza K. Edelmann [4, 5]. Viskozimetre slúžia na sledovanie vzťahu gradienta rýchlosti  $G$  na dotyčnicovom (resp. tangenciálnom) napätí  $P$  roztokov vysokomolekulových polymérov.

#### Vyhodnotenie reologických meraní

Keďže vyhodnocovanie reologických meraní nebolo v našej literatúre dosiaľ opísané, v krátkosti uvediem, ako sa takéto vyhodnocovanie robí.

Vypočítaním hodnôt gradienta rýchlosti  $G$  (resp. rýchlosti v strihu) a dotyčnicového napätia  $P$  (resp. sily v strihu) podľa rovníc

$$P = \frac{R p}{2 L} \quad (1)$$

$$G = \frac{4 V}{\pi R^3 t}, \quad (2)$$

kde  $R$  = polomer kapiláry v cm,  
 $p$  = pracovný tlak v dyn/cm<sup>2</sup>,  
 $L$  = dĺžka kapiláry v cm,  
 $V$  = objem vytečeného roztoku v ml,  
 $t$  = čas toku objemu  $V$  v sekundách

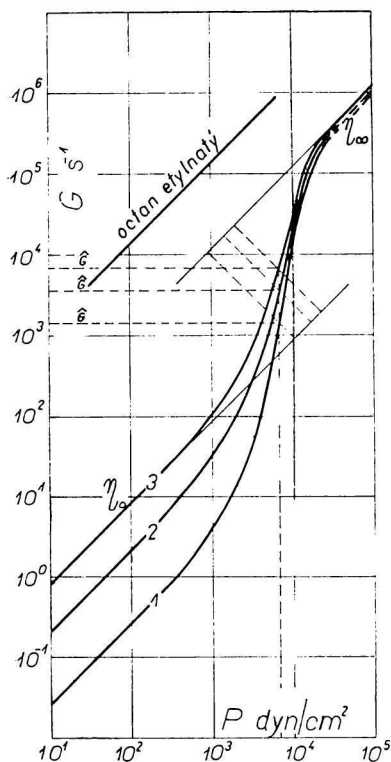
a zanesením vypočítaných hodnôt do celologaritmickej závislosti, kde na os úsečiek sa naniesie dotyčnicové napätie  $P$  v dyn/cm<sup>2</sup> a na os poradníc gradient rýchlosti  $G$  v s<sup>-1</sup>, získajú sa tzv. krivky toku (Fließkurven, Stress-strain curves), znázornené na obr. 1.

Tabuľka 2

Viskozita a polymerizačný stupeň alkaliceľulóz.  $U$ -hodnoty alkaliceľulóz zistené z polydisperzných kriviek nitrocelulózy v acetóne a z reologických meraní nitrocelulózy v octane butylnatom

Vzorka alkaliceľulózy	Analytické hodnoty alkaliceľulózy				2 % roztok nitrocelulózy v octane butylnatom				3 % roztok nitrocelulózy v octane butylnatom			
	celulóza v Cuoxame		nitrocelulóza v acetóne		$\eta_0$ v P	$\eta_\infty$ v P	$\bar{G} \cdot 10^3$ v s <sup>-1</sup>	$U$ -hodnota zistená z reologických meraní v beloch	$\eta_0$ v P	$\eta_\infty$ v P	$\bar{G} \cdot 10^3$ v s <sup>-1</sup>	$U$ -hodnota zistená z reologických meraní v beloch
	$\eta$ v cP	PS	PS	$U$ -hodnota vypočítaná z hodnôt polydisperznej krivky								
odbúraná 0 hod.	19,76	960	1050	0,841	102,0	0,075	1,1	2,20	400,0	0,095	1,1	2,11
odbúraná 24 hod.	7,60	528	690	0,710	16,0	0,070	3,2	1,81	47,5	0,090	3,2	1,87
odbúraná 48 hod.	4,72	383	500	0,792	4,2	0,065	7,0	1,54	12,5	0,085	7,0	1,74

Obraz ukazuje krivky toku roztoku nitrocelulózy troch rozdielnych molekulových váh uvedených v tab. 2. Spodná krivka predstavuje krivku toku alkaliceľulózy ihneď po mercerácii, stredná krivka po 24 hodinovom odbúrání alkaliceľulózy a horná krivka po 48 hodinovom odbúrání alkaliceľulózy vo forme nitroderivátu rozpusteného v octane butylnatom. Na obr. 1 je znázornená aj krivka toku čistého octanu butylnatého, ktorá v celom rozsahu dotyčnicového napätia prebieha po priamke ležiacej pod uhlom 45° vzhľadom na obidve osi. Z obrazu vidieť, že krivky toku majú tri dôležité oblasti. V prvej oblasti gradient rýchlosti  $G$  v závislosti od dotyčnicového napätia  $P$  prebieha po priamke, ktorá leží pod uhlom 45° vzhľadom na obidve osi. To znamená, že prvá časť krivky toku predstavuje roztok, pre ktorý platia Newtonove zákony, t. j. roztok nitrocelulózy v tejto oblasti gradienta rýchlosti, resp. dotyčnicového napätia sa chová ako pravý roztok. Viskozita, ktorá zodpovedá tejto oblasti, nazýva sa „kludová“ a označuje sa  $\eta_0$ . Tie isté charakteristické vlastnosti vykazujú krivky toku v oblasti vysokých hodnôt gradienta rýchlosti, resp. dotyčnicového napätia. Viskozita v tejto oblasti sa nazýva „minimálnou“ a označuje sa  $\eta_\infty$ . Stredná časť krivky toku prechádza inflexným bodom a je charakteristická pre polymérne látky. Pri polymérnych látkach rôznej molekulovej váhy, ale rovnakej koncentrácie v roztoku inflexné body ležia na priamke paralelnej s osou poradníc, t. j. v jednom a v tom istom bode dotyčnicového napätia, ale na rôznych hodnotách gradienta rýchlosti (pozri obr. 1). Hodnota gradienta rýchlosti, ktorá zodpovedá inflexnému bodu, nazýva sa „kritickým gradientom rýchlosti“ a označuje sa  $\bar{G}$ .



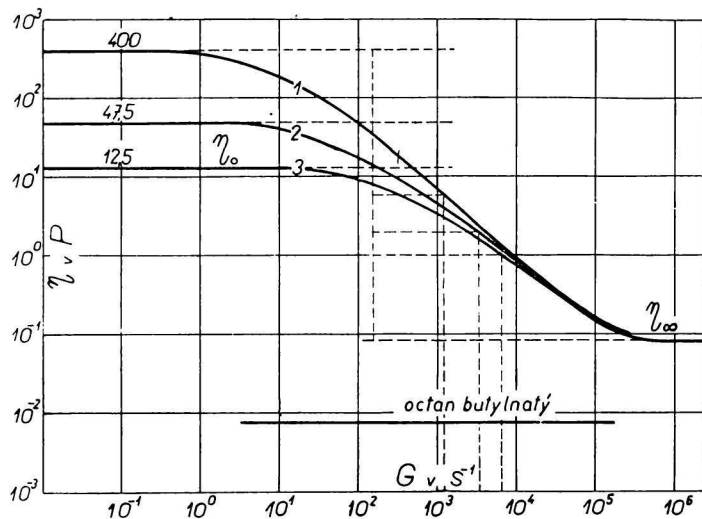
Obr. 1. Krivky toku 3 %-ného roztoku nitrocelulózy v octane butylnatom.

Krivka 1.  $PPS_{\text{nitro}} = 1050$ ,  
 krivka 2.  $PPS_{\text{nitro}} = 690$ ,  
 krivka 3.  $PPS_{\text{nitro}} = 500$ .

paralelnej s osou úsečiek, t. j. pri tej istej hodnote gradienta rýchlosti, ale pri rôznych hodnotách dotyčnicového napätia. Preto hodnoty kritického gradienta rýchlosti sú charakteristické aj pre stav polyméru v roztoku.

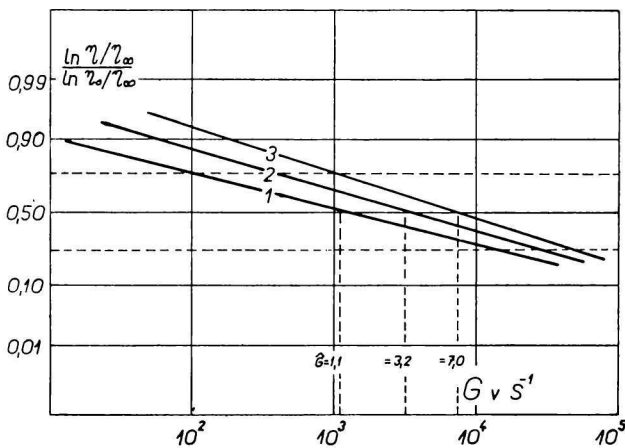
Nenewtonovské chovanie disperzného systému vysvetľuje sa skutočnosťou, že suspen-dované častice interferujú s disperzným médiom, pričom vzrastom gradienta rýchlosti

sa znižuje interferencia medzi dispergovanou fázou a disperzným prostredím, čo sa prejaví markantným poklesom viskozity (obr. 2). Interferencia dispergovanej fázy a disperzného prostredia sa podrobne opisuje v klasických knihách o reológii [7—10].



Obr. 2. Vztah medzi viskozitou 3 %-ného roztoku nitrocelulózy v octane butylatnom a gradientom rýchlosti.

Označenie kriviek a hodnoty polymerizačného stupňa zodpovedajú údajom uvedeným na obr. 1.



Obr. 3. Priamková závislosť kriviek toku 3 %-ného roztoku nitrocelulózy v octane butylatnom.

Označenie kriviek a hodnoty polymerizačného stupňa zodpovedajú údajom uvedeným na obr. 1.

Ak znázorníme vzťah  $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$  v závislosti od gradienta rýchlosti na grafe, kde os úsečiek je delená logaritmicky a os poradnic podľa Gaussovho integrálu (papier Nr. 485 Verlag Schäfers Feinpapier, Plauen i. Vogtl., alebo papier Nr. 297 1/2 A<sub>3</sub> Schleicher und Schüll), dostaneme priamky prebiehajúce pod určitým uhlom (obr. 3). Poloha týchto priamok v diagrame závisí od molekulevej váhy celulózy, resp. od polyméru v roztoku. Priamky na obr. 3 sa vypočítali pomocou hodnôt  $\eta$ ,  $\eta_0$  a  $\eta_\infty$  zodpovedajúcich jednotlivým krivkám na obr. 1. Tieto priamky vyhodnotíme tak, že rozdiel vzdialenosti (v cm) na osi úsečiek pri hodnote 75 % a 25 % Gaussovho integrálu vydáme jednotkovou vzdialenosťou gradienta rýchlosti (v cm) na osi úsečiek. Dostaneme tak hodnotu nerovnomernosti danej buničiny vyjadrenú v beloch [5]. Z obr. 3 pri hodnote 50 % Gaussovho integrálu možno veľmi pohodlne určiť hodnotu „kritického gradienta rýchlosti“  $\bar{G}$ .

## Výsledky a diskusia

Typický priebeh závislosti gradienta rýchlosti od dotyčnicového napätia v celologaritmickej závislosti pre roztok nitrocelulózy a vysokomolekulových polymérov je znázornený na obr. 1. Pre priebeh kriviek gradienta rýchlosti  $G$  na dotyčnicovom napätí  $P$  3 %-ného roztoku nitrocelulózy v octane butylna-  
tom platí všetko to, čo sa o tomto vzťahu povedalo vyššie. Na obr. 2 znázor-  
nený vzťah viskozity  $\eta$  v závislosti od gradienta rýchlosti jasne demonštruje,  
aký veľký vplyv má hodnota gradienta rýchlosti na viskozitu roztokov  
celulózy a lineárnych polymérov vo všeobecnosti. Pri 3 %-nom roztoku nitro-  
celulózy a  $PS = 1050^*$  je pri hodnote gradienta rýchlosti  $G = 10^0 \text{ s}^{-1}$   
 $\eta = 400 P$ . Vzrastom gradienta rýchlosti na  $G = 10^5$  až  $10^6 \text{ s}^{-1}$  poklesne  
viskozita na  $\eta = 0,095 P$ . Pri 2 %-nom roztoku nitrocelulózy o  $PS = 1050$   
poklesne hodnota viskozity  $\eta = 102 P$  na hodnotu  $\eta = 0,075 P$ .

Krivky vzťahu  $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$  v závislosti od  $\log G$ , z ktorých sa počíta  $U$ -hodnota,

majú lineárny priebeh; s poklesom priemerného polymerizačného stupňa pred-  
zrievaním alkaliceľulózy mení sa ich smernica a poloha. Z týchto dvoch fak-  
torov len zmena smernice vplýva na výšku  $U$ -hodnoty. S klesaním molekulo-  
vej váhy alkaliceľulózy  $U$ -hodnoty získané z reologických meraní roztokov  
nitrocelulózy klesajú (tab. 2). Je to spôsobené tým, že krivky závislosti gra-  
dienta rýchlosti od dotyčnicového napätia (t. j. krivky toku) s klesajúcou  
molekulovou váhou celulózy sa blížia k priamke predstavujúcej tento vzťah  
pri čistom rozpúšťadle.

Odbúraním alkaliceľulózy polymerizačný stupeň váhový prebieha po expo-  
nenciálnej funkcii v závislosti od doby predzrievania, kým priebeh polymeri-  
začného stupňa číselného je viac alebo menej lineárny. Táto skutočnosť spô-  
sobuje, že  $U$ -hodnoty zistené z hodnôt polydisperznej krivky v závislosti od  
priemerného polymerizačného stupňa najprv klesajú, dosahujú určité mini-  
mum a potom znova rastú, ako sme už o tom podrobnejšie referovali [11].  
Priebeh  $U$ -hodnoty, zistený z hodnôt polydisperzných kriviek alkaliceľulózy  
skúmanej buničiny MODOCORD Extra, nie je taký markantný v dôsledku  
rovnomernej polymolekularity alkaliceľulózy už po mercerácii. Absolútne  
hodnoty  $U$ -hodnôt nie je možné porovnať preto, lebo nerovnomernosť podľa  
Schulza je bezrozmerná a nerovnomernosť z reologického merania má rozmer  
v beloch. Porovnávať možno len celkový priebeh  $U$ -hodnoty. Z celkového

---

\* Polymerizačný stupeň nitrocelulózy rozpustenej v acetóne sa vypočítal podľa rovnice  
 $PS = K \cdot [\eta]$ , kde  $K = 100$ .

priebehu  $U$ -hodnôt možno konštatovať, že  $U$ -hodnoty získané z reologických meraní a  $U$ -hodnoty získané z hodnôt polydisperzných kriviek navzájom nekorelujú preto, lebo  $U$ -hodnoty získané zo závislosti priebehu  $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$  v súradniciach Gaussovho integrálu proti log gradienta rýchlosti idealizujú celkový priebeh polydisperznej krivky tým, že priamka vztahu  $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$  vyjadruje priebeh ideálne rovnomernej Gaussovej krivky. V praxi však distribučná krivka polydisperzity odbúranych alkalixelulóz obvykle nemá charakter ideálne rovnomernej Gaussovej krivky, ale vykazuje jedno alebo dve rôzne vysoké maximá distribučnej krivky s „chvostovým efektom“ [12]. Toto grafické zidealizovanie skutočného priebehu polydisperznej krivky spôsobuje potom viac-menej rovnomerný pokles  $U$ -hodnoty zistenej z reologických meraní postupným odbúraním a zrovnomenňovaním distribučnej krivky polymolekularity alkalixelulózy. Keďže však priebeh distribučnej krivky polymolekularity alkalixelulózy pred odbúraním a po odbúraní v procese predzrieovania sa odchyľuje od ideálnej Gaussovej krivky,  $U$ -hodnota zistená z hodnôt polydisperznej krivky neklesá rovnomerne, ale prebieha určitým minimom, ako sme to už uviedli vyššie.

Ďalej môžeme konštatovať, že viskozita nitrocelulózy a lineárnych polymérov vo všeobecnosti v súlade s literatúrou závisí od koncentrácie polyméru v roztoku, od molekulovej váhy polyméru a od gradienta rýchlosti, resp. dotyčnicového napätia použitého pri meraní. Čím väčšia je molekulová váha a koncentrácia nitrocelulózy, resp. polyméru v roztoku, tým väčší je pokles „minimálnej“ viskozity ( $\eta_\infty$ ) oproti viskozite „v klude“ ( $\eta_0$ ), t. j. tým väčší je vplyv gradienta rýchlosti na viskozitu celulózy a lineárnych polymérov vo všeobecnosti.

## Súhrn

Študovali sa krivky toku alkalixelulózy odbúranej na rôznych polymerizačných stupňoch vo forme nitroderivátu rozpusteného v octane butylnatom.  $U$ -hodnoty zistené z reologických meraní so znižujúcim sa priemerným polymerizačným stupňom alkalixelulózy klesajú.  $U$ -hodnoty zistené z hodnôt polydisperzných kriviek nezodpovedajú tomuto priebehu, ale prechádzajú určitým minimom, lebo distribučné krivky odbúranych a neodbúranych alkalixelulóz sa odchyľujú od ideálnych Gaussových kriviek.

Opísali sme vplyv molekulovej váhy, koncentrácie a gradienta rýchlosti na viskozitu roztokov nitrocelulózy v octane butylnatom.

## ОЦЕНКА ЩЕЛОЧНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ НА ОСНОВАНИИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ВЛАДИМИР МАШУРА

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

Были исследованы ход кривых щелочной целлюлозы разрушенной до разной полимеризационной степени в форме нитродериватов растворенных в бутиловом эфире уксусной кислоты.  $U$ -значения, полученные из реологических измерений с уменьшающейся средней полимеризационной степенью щелочной целлюлозы — уменьшаются.  $U$ -значения, найденные со значений полимеризационных кривых не отвечают этому ходу, но проходят определенным минимумом, потому что дистрибуционные кривые разрушенных и неразрушенных щелочных целлюлоз отклоняются от Гауссовых кривых.

Мы описали влияние молекулярного веса, концентрации и градиента скорости на вязкость растворов нитроцеллюлозы в бутиловом эфире уксусной кислоты.

Поступило в редакцию 12. 6. 1961 г.

## BEWERTUNG VON ALKALICELLULOSEN AUS RHEOLOGISCHEN MESSUNGEN

VLADIMÍR MAŠURA

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

Der Autor unterwarf die Fließkurven der auf einen verschiedenen Polymerisationsgrad abgebauten Alkalicellulose in Form des in Essigsäurebutylesters gelösten Nitroderivats einem Studium. Die aus rheologischen Messungen ermittelten  $U$ -Werte sinken mit dem sich erniedrigenden Durchschnittspolymerisationsgrad der Alkalicellulose. Die aus den Werten der polydispersen Kurven ermittelten  $U$ -Werte entsprechen nicht diesem Verlauf, sondern sie durchlaufen ein bestimmtes Minimum, denn die Distributionskurven abgebauter und nichtabgebauter Alkalicellulosen weichen von idealen Gausschen Kurven ab.

Der Autor beschrieb den Einfluss des Molekulargewichts, der Konzentration und des Geschwindigkeitsgradienten auf die Viskosität der Lösungen von Nitrocellulose in Essigsäurebutylester.

In die Redaktion eingelangt den 12. 6. 1961

### LITERATÚRA

1. Huseman E., Schulz G. V., Z. physik. Chem. B52, 1 (1941). — 2. Purves C. B., v knihe: Ott E., Spurlin H. M., *Cellulose and Celulose Derivatives I*, New York 1954 54—98. — 3. Edelmann K., Faserforsch. u. Textiltechn. 5, 59 (1954). — 4. Edelmann K., Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 195 (1960). — 5. Edelmann K., Horn E., Plaste u. Kautschuk 4, 84 (1957). — 6. Edelmann K., Faserforsch. u. Textiltechn. 3, 344 (1952). — 7. Merrington A. C., *Viscometry*, London 1949. — 8. Hatschek E., *The Viscometry of Liquids*, London 1928. — 9. Reiner M., *Deformation and Flow, an Elementary Introduction to Theoretical Rheology*, London 1949. — 10. Philippoff W., *Viskosität der Kolloide*, Dresden 1942.

11. Mašura V., Chem. zvesti 15, 668 (1961). — 12. Mašura V., pripravené do tlače.

Do redakcie došlo 12. 6. 1961

Adresa autora:

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