

HYDROLÝZA CELULÓZOVÉHO PODIELU DREVA*

VOJTECH KOTTLER

1. Hoci postup predhydrolyzy nezapadá presne do rámca tejto práce, predsa sa o nej aspoň stručne zmienim.

Predhydrolyza, ktorá sa robí pred odstránením inkrustačných látok dreva, často sa používa v priemysle. Jej cieľom je odstrániť časť hemi-celulózu, ktorých charakteristickou vlastnosťou je schopnosť tvoriť cukry pri hydrolyze s kyselinami a konečne schopnosť ľahšie sa hydrolyzovať ako celulóza.

Hemicelulózy majú pri stavbe kostry v rastlinách len sekundárnu funkciu, a to najmä ako zahusťovacie a stmelovacie látky, pričom azda niektoré z nich môžeme pokladať za predstupeň celulózy.

Hemicelulózy jednotlivých drevín nie sú rovnakého zloženia, a preto sa aj pri hydrolyze rozlične chovajú. Uloženie hemicelulózu vo vlákne dreva si môžeme podľa J a y m e h o predstaviť takto: Celulóзовые micely sa skladajú v podstate z čistej celulózy, na povrchu ktorej sú do reťazí pevne uložené ťažko rozpustné polysacharidy, ktoré môžeme odstrániť iba hydrolyzou. Ďalší podiel tvoria ľahko hydrolyzovateľné hemicelulózy, u ktorých sa so zväčšujúcou dĺžkou od osi vlákna skracaie dĺžka reťazí. Tento celok je zabalený a uložený v sieťovom trojrozmernom systéme tzv. protoligninov.

Špecifický účinok hydrolyzy značne závisí od voľby hydrolyzačných roztokov, od difúznej schopnosti kyselín a od mnohých iných faktorov. Preto je zrejmé, že výsledky dosiahnuté hydrolyzou nie sú také jednoznačné. Tento postup má národohospodársky význam, keďže na jednej strane je daná možnosť získať fural ako vedľajší produkt, na druhej strane možno zlepšiť takýmto procesom kvalitu celulózy. Hoci výsledky tejto práce nehovoria v prospech alebo v neprospech hydrolyzy, predsa však treba konštatovať, že celulózy, izolované predchádzajúcou predhydrolyzou, vykazujú veľký stupeň čistoty. Okrem toho tieto celulózy reagujú po prevedení na deriváty intenzívnejšie ako celulózy, vyrobené bez predhydrolyzy pri rovnakých špecifikáciách. Ako všetky makromolekulové látky aj celulóza a jej deriváty pozostávajú z nespočetných homológov rôznej molekulovej váhy. Na tieto homológy môžeme pôsobiť tak hydrolyzou, ako aj oxydačne. Výsledné reakčné produkty sú takmer rovnaké, t. j. nízkomolekulové látky koloidnej povahy. Vplyvom hydrolyzačných činidiel odbúrava sa celulóza, pričom nastáva štiepenie kyslíkových mostíkov. Reakciu môžeme viesť tak ďaleko, že v konečnej fáze dostaneme glukózu, prípadne môžeme ísť ešte ďalej. Keď sledujeme nastávajúce zmeny v látke, zistíme, že celulózy oxydačne odbúrané vykazujú inú reakčnú schopnosť ako celulózy podrobené hydrolyze. Novšie laboratórne práce na poli hydrolyzy celulózy dokazujú, že napr. extrakciou

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

pektínovými rozpúšťadlami alebo kyselinami možno ovplyvniť kryštalickú štruktúru celulózy. Hydrolyzačné pokusy vodou, ako ich napr. urobil Kiesig [1] z celulózy typu I a II, ukazovali, že zmeny v kryštálovej štruktúre sú malé.

2. Je známe, že celulóza pozostáva z kryštalického a amorfného podielu. Zatiaľ však nie je presne objasnený pomer a obsah podielu u hemielulóz, ktoré za určitých podmienok tiež môžu vykazovať kryštalovú štruktúru. Ako ukázali laboratórne pokusy Th. Svedberga [2] a Hermansa [3], hydrolýzou možno odstrániť časť amorfného podielu, pričom títo autori konštatovali, že pomocou hydrolýzy kyselinou sírovou stúpa kryštalický podiel za 0,5 hod. o 10% a ostáva do ďalšieho účinku rovnaký. Pri štúdiu štruktúry celulózy sa výskumné práce zamerávali najmä na zachytenie spektra röntgenových lúčov. S celulózou ako mriežkou sú dnes už známe i chemické metódy i metódy nové, ktoré sú predmetom nášho skúmania. Pokusy u nás urobené tak isto dokázali, že možno štruktúru v tomto smere ovplyvniť. Naše práce boli súčasne zamierené na úpravu rovnomernosti s dobrým výsledkom. O týchto prácach sa zmienim ešte v ďalšej časti. Celulózy a regenerované celulózy majú tendenciu za určitých podmienok meniť svoju kryštalovú štruktúru.

3. Rekryštalizačné pokusy s hydrátovou celulózou urobil aj Hermans [4], ktorý zistil, že celulóza, vysrážaná z veľmi zriedenej viskózy, má značne vyšší kryštalický stupeň ako pôvodná. Účinok je stupňovaný srážaním pri bode varu. Maximálne dosiahol 13% zvýšenia oproti pôvodnému podielu (40 na 53%) v umelom vlákne. Zaujímavý je aj pokus mletia úplne suchých umelých vlákien, ktoré dávajú hmotu takmer amorfnú, ktorá pri navlhčení rekryštaluje. V našom laboratóriu urobené pokusy ukázali, že celulóza, preparovaná vodou za tepla, vykazuje mierne zvýšenie kryštalického podielu celulózy. Pravdepodobne tu ide tiež o rekryštalizačný proces, ale len toho podielu celulózy, ktorý sa pri výrobnom procese zmenil v štruktúre. K otázke rekryštalizácie pomocou vody sa môže povedať, že kryštalové mriežky možno ovplyvniť vodou, čím nastáva väčšie alebo menšie zhustenie mriežkových útvarov. Ináč hydrolyzujúca voda má len odstrániť inkrušťačné látky, pochádzajúce ešte z výroby. Pri regenerácii celulózy, keď sa pracuje v kyslom prostredí, prebehne tiež určitá rekryštalizácia. Ak by sme z týchto prác chceli urobiť záver, môžeme povedať, že najmä u regenerátov prítomnosť vody, ako aj zvýšená teplota vyvolá rekryštalizáciu. Tým sa čiastočne dá niektorými úpravami vysvetliť možnosť zvýšenia kryštalického podielu celulózy.

4. Priemyslom požadovaná rovnomernosť celulózy má svoje opodstatnenie, i keď sa príčina tejto požiadavky nemohla s vedeckej stránky presne doložiť. Pod rovnomernosťou sa v chemickom smysle predovšetkým rozumie ďalekosiachle urovanenie reťazových molekúl, ako aj dosiahnutie určitého základného pomeru amorfného a kryštalického podielu celulózy. Tento pomer, ako sme už spomenuli, dá sa ovplyvniť. Nebolo by napríklad účelné previesť celulózu s vysokým

kryštalickým podielom na xantát, bez toho že by bola rovnomerná. Týmto by sa nezískala lepšia spracovateľnosť, iba prípadné zaťaženie sulfidačných procesov. Toto je zrejmé, lebo sulfidácia nastáva najmä v amorfných pásmach, teda blízko povrchu kryštalického materiálu.

Pri sledovaní týchto reakcií sme sa zamerali na úpravu spoločných základných vlastností rovnomernosti. Nechcem sa tu podrobnejšie rozširovať o týchto postupoch, ale sa obmedzím len na účinok a výsledok. Laboratórne a poloprevádzkové pokusy ukázali, že tento spôsob je prístupný, pretože výsledky boli kladné. Dosiahli sme napr. úpravu čo do rovnomernosti a 40% zvýšenia strednej frakcie oproti pôvodnej látke, pričom boli straty takmer nepatrné. Takto upravená celulóza vykazovala zvýšenie kryštalického podielu, pričom pri prevedení na xantát reagovala veľmi intenzívne. To sa dá vysvetliť tak, že pri hydrolýze za určitých podmienok sú nápadné najmä tzv. slabé miesta, ktoré sú v oblasti medzi 500 a 600 molekulami. Ak je hydrolýza správne urobená, súčasne prebehne aj extrakcia amorfného podielu celulózy.

5. Sledovali sme aj poloprevádzkovo vyrobenú viskózu z tejto zošľachtenej látky za rôznych predzrievacích podmienok. Pri týchto pokusoch sme zistili, že pevnosť regenerátov bola asi o 9—10% vyššia ako u regenerátov, vyrobených za tých istých podmienok z normálnej látky, bez ohľadu na to, či xantogenátové viskozity pri konečnej fáze prevedenia na regeneráty boli krajne nízke, alebo či zodpovedali normálnym prevádzkovým podmienkam. Bolo nápadné, že percentuálne stúpanie na pevnosti regenerátov zodpovedá zhruba zvýšeniu kryštalického podielu podľa uvedených údajov v literatúre. Pri týchto pokusoch sme ďalej konštatovali, že napínanie vlákien (štrekovanie) sa môže zdvojnásobiť až stonásobiť. Teoreticky sa tento fakt dá podložiť tým, že rovnomerné molekulové refazce majú možnosť lepšej aglomerácie, pričom majú úlohu aj vedľajšie valenčné sily oproti regenerátom, v ktorých sú uložené molekuly rôznej dĺžky. Musíme tu vyzdvihnúť práce sovietskych bádateľov A. Pakšvera a S. Frolova [5], ktorí tvrdia, že intenzívnosť medzimolekulových väzieb v celulóze závisí jednak od dĺžky celulóзовých molekúl (polymeračného stupňa), jednak od umiestenia molekúl v regenerovanej celulóze. Napnutie (štrekovanie) celulóзовých vlákien zvyšuje medzimolekulové väzby a snižuje rozpustnosť v lúhu. Rozpustnosť v 10% lúhu ďalej považujú za hodnotiacu metódu intenzívnosti medzimolekulových väzieb v celulóze.

Z toho vidno, že polymeračný stupeň pôvodnej celulózy nemá taký prevažný vplyv na pevnosť vlákien, ako to niektorí predpokladali. K reakcii, ktorá sa odohráva pri úprave celulózy, treba poznamenať, že za určitých podmienok v kyslom prostredí, kde nastáva úprava rovnomernosti a súčasne zvýšenie kryštaličnosti, prebehne veľmi ľahko, pričom sa niektoré chem. hodnoty celulózy značne zlepšujú. Keď prirátame na požiadavky, ktoré doteraz všeobecne kladli výrobcovia umelých vlákien, t. j. aby na spracovanie podľa možnosti bola dodaná vysokomolekulová celulóza, musíme konštatovať, že táto požiadavka podľa dnešného stavu vedy nie je opodstatnená, a to preto, lebo vo výrobe sa

v každom prípade látka podrobí depolymeračným procesom, ktoré ako sa to v našich laboratóriách dokázalo pri sulfidácii, nevhodným spôsobom ovplyvňujú reakčnú schopnosť celulózy.

6. Napokon sa chcem ešte zmieniť o možnosti spracovania depolymerovanej celulózy. I keď nie v tomto smere, ale aspoň v podobnom sa už pred viacerými rokmi urobili pokusy spracúvať celulózu bez predzrievania. Týmto pokusmi sa zaoberali svetové koncerny, ako IG Farben a podobné, ale pri týchto pokusoch dospeli rovnako k poznatku, že nemôžno vynechať postup predzrievania, keďže viskóza pripravená bez predzrievania by ne zodpovedala kladným požiadavkám, najmä čo sa týka filtrácie a viskozity xantogenátových roztokov. Preto sa v prevádzke zaviedla urýchlená príprava viskózy, t. j. postup urýchleného predzrievania za zvýšenej teploty. Hoci sa aj podarilo takto skrátiť čas prípravy viskózy, predsa sa týmto postupom nemohol z prevádzkového cyklu odstrániť depolymeračný proces predzrievania. Poznamenávam, že mechanické vlastnosti regenerátov sa týmto postupom nijako nezlepšujú.

Ak sledujeme spracovanie hydrolýzou depolymerovanej celulózy, dostaneme iný obraz. Ako naše pokusy ukázali, možno vhodnou úpravou získať depolymerovanú celulózu, ktorá má ďalekosiahlu rovnomernosť v chemickom smysle a vykazuje vždy ten istý kryštalický podiel. Takáto látka pri spracovaní vykazuje podstatne nižšiu viskozitu, pri prevedení na deriváty reaguje intenzívne a dáva možnosť spracúvania v emulzii bez predzrievania. Mechanické vlastnosti regenerátov sú pritom vyššie ako z normálnej celulózy. Keď sledujeme polymeračný stupeň takejto celulózy, zistíme, že je nižší ako pri pôvodnej celulóze. Týmto sa potvrdzuje spomínaný fakt, že polymeračný stupeň nemá na pevnosť regenerátov rozhodujúci vplyv.

Všetky tieto pokusy naznačujú, že vhodnou úpravou možno vyrobiť celulózu, ktorá pri prevedení na xantát nebude chýlostivá na presnosť jednotlivých pracovných postupov, pričom jej spracovateľnosť, najmä jej filtrácia bude veľmi dobrá. Je to perspektíva do budúcnosti, ktorá by nám mohla po systematickej práci na tomto poli usmerniť výrobu.

Podal som tu stručne teoretický prehľad, ako aj prehľad vykonaných prác a náčrt o možnosti praktického využitia hydrolýzy celulózy určenej na chemické spracovanie. Pritom som si vedomý, že som naznačil iba čiastku možnosti použitia hydrolýzy.

LITERATÚRA

1. Kiesig H., *Kunstseide u. Zellwolle* 28, 424 (1951).
2. Svedberg Ph., *Svensk Papperstidn* 52, 154 (1949).
3. Hermans Ph., *J. Polymer Sci.* 4, 317 (1949).
4. Hermans Ph., *J. Polymer Sci.* 5, 565 (1950).
5. Paškvér A., Frolov S., *Žurnal prikladnoj chimii* 23, 530 (1950).