

PRÍSPEVOK K ACETYLÁCI DREVNEJ CELULÓZY

V RÍŠA, M. JAMBRICH, A. PIKLER

Katedra chemickej technológie dreva Slovenskej vysokej školy technickej Bratislava

Výroba acetylcelulózy vďaka jej špecifickým vlastnostiam sa ustavične rozširuje. Len pre výrobu umelých vlákien sa odhaduje svetová produkcia acetylcelulózy na 385 miliónov kg ročne [1]. Veľké množstvo acetylcelulózy sa spotrebúva aj na výrobu lakov, filmov, priesvitných blán, plastických látok a na elektrické izolácie. Upotrebitelnosť acetylcelulózy stúpla najmä odvtedy, keď sa zistilo, že čiastočným zmydlením triacetátu celulózy vznikne tzv. sekundárny acetát, ktorý je rozpustný v acetóne.

Normálne acetylcelulóзовé umelé vlákna vytvorené z esteru celulózy majú v suchom stave v dôsledku nižšej kryštalizácie a orientácie molekúl nižšiu pevnosť ako ostatné umelé vlákna s celulóзовým základom. Naproti tomu majú vyššiu elasticnosť a javia menšiu schopnosť absorbovať vodu, preto v mokrom stave strácajú na pevnosti menej ako ostatné umelé vlákna, vyrobené z regenerovanej celulózy. Ak sa však normálne acetátové vlákna v napučanom stave vyťahujú a súčasne aj zmydelňujú, vznikne vysoká orientácia a kryštalizácia molekúl, na ktorých sa regenerujú hydroxylové skupiny, schopné vytvoriť vzájomné medzimolekulové väzby. Podľa stupňa zmydlenia a vyťahovania dajú sa týmto spôsobom vyrobiť umelé vlákna s vysokou pevnosťou pri zachovaní dobrých elastických vlastností. Úplným zmydlením a súčasným vyťahovaním acetátových vlákien vyrábajú sa umelé vlákna *fortisan*, ktoré majú pevnosť 7—7,5 g/denier. Pevnosť *fortisanu* dosiahnutá zámerne a jednostranne na úkor ťažnosti je vôbec z najvyšších pevností, aké doteraz vykazujú či už prírodné alebo umelé vlákna.

Príprava acetylcelulózy pozostáva z týchto operácií:

1. napučiavanie celulózy,
2. esterifikácia (príprava triacetátu),
3. čiastočné zmydlenie triacetátu (príprava sekundárneho acetátu),
4. vyzrážanie acetylcelulózy,
5. premývanie,
6. stabilizácia acetylcelulózy,
sušenie.

Najdôležitejšou operáciou pri výrobe acetylcelulózy je sama esterifikácia. Esterifikácia musí prebehnúť za optimálnych podmienok (zloženie acetylačnej zmesi, teplota a čas), vhodných pre vytvorenie acetátu s vlastnosťami požadovanými pre ten-ktorý špeciálny účel. Pri rovnakom stupni esterifikácie môžu vzniknúť produkty s rozdielnymi vlastnosťami, spôsobené rozdielnymi podmienkami pri esterifikácii.

Pri acetylácii prebiehajú tieto reakcie [2]:

1. $C_6H_{10}O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow C_6H_7O_2(OSO_3H)_3 + 3H_2O$.
2. $C_6H_{10}O_5 + 3(CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + 3CH_3COOH$.
3. $C_6H_7O_2(OSO_3H)_3 + 3CH_3COOH \rightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + 3H_2SO_4$.
4. $3(CH_3CO)_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOSO_3H + 3CH_3COOH$.
5. $C_6H_{10}O_5 + 3CH_3COOSO_3H \rightarrow C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3 + 3H_2SO_4$.
6. $3(CH_3CO)_2O + 3H_2O \rightarrow 6CH_3COOH$.

Sčítaním týchto rovníc dostaneme výslednú rovnicu:



Výsledná rovnica je trojnásobkom druhej rovnice. Rýchlosť acetylácie charakterizuje druhá rovnica, lebo táto reakcia prebieha z uvedených reakcií najpomalšie.

Pri sledovaní reakčnej kinetiky treba v určitých časových intervaloch presne zisťovať koncentráciu jednotlivých zložiek. Zatiaľ však nepoznáme metódu, ktorou by bolo možné kvantitatívne zisťovať všetky zložky, nachádzajúce sa vedľa seba pri acetylácii celulózy. Autori sa preto zamerali na sledovanie rýchlosti reakcie z úbytku acidity v určitých časových intervaloch. Predpokladali, že po určitú dobu prebieha pri acetylácii ekvivalentné zmydelňovanie sulfoesteru celulózy kyselinou octovou (podľa grafu 1), takže zmena acidity zodpovedá úbytku anhydridu kyseliny octovej.

Experimentálna časť

Acetylácia prebiehala v ultratermostate pri teplote $35^\circ C$ v sklených ampulách. Vzorky sa nasadzovali v hodinových intervaloch za sebou.

Pre acetyláciu sa použili rôzne druhy celulózy s rôznym obsahom α -celulózy a s rôznym obsahom nižších polymérov (rozpusťný podiel celulózy v 18% NaOH) pri udržiavaní konštantnej vlhkosti vzoriek. Acetylácia prebiehala v acetylačnej zmesi, zostavenej v takomto relatívnom zložení v pomere k celulóze:

$$A \quad B \quad C \quad D = 1 \quad 3,5 \quad 4 \quad 0,1,$$

kde A = celulóza,

B = anhydrid kyseliny octovej,

C = kyselina octová,

D = kyselina sírová.

Acetylácia všetkých vzoriek prebiehala za rovnakých pomerov. Pre každý pokus sa použilo 0,5 g celulózy, počítané na absolútne suchú váhu, ktorá sa acetylovala s 3,56 ml acetylačnej zmesi. Po hodinových intervaloch sa odoberala vždy jedna vzorka. Vzniknutá acetylcelulóza sa rozpúšťala v acetóne a nezreagovaná acetylačná zmes sa vytrepávala. Z tejto sa vodou previedol

anhydrid kyseliny octovej na kyselinu octovú a acetylcelulóza sa vyžrážala. Vyžrážaná acetylcelulóza a nezreagované celulózové vlákna sa sfiltrovali a z filtrátu sa titráciou s 0,1 N NaOH stanovila celková acidita.

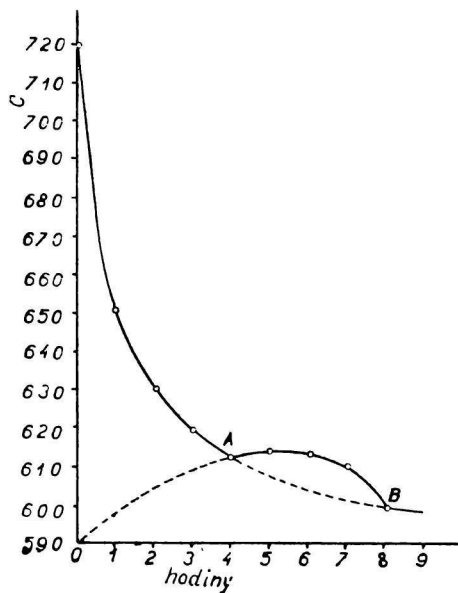
Tab. 1. Zmena koncentrácie acetylačnej zmesi v závislosti od doby acetylácie

vzorka č.	doba acetylácie	ml 0,1 N NaOH na celkový objem	dc/dt	$C_0 - C$
1	0	720,5	0	0
2	1	650	69,5	69,5
3	2	630,5	20,5	90,5
4	3	619,7	10,8	100,8
5	4	613	6,7	107,5
6	5	614	—,1	106,5
7	6	613,8	0,2	106,7
8	7	611,3	2,5	109,2
9	8	597	14,3	113,5

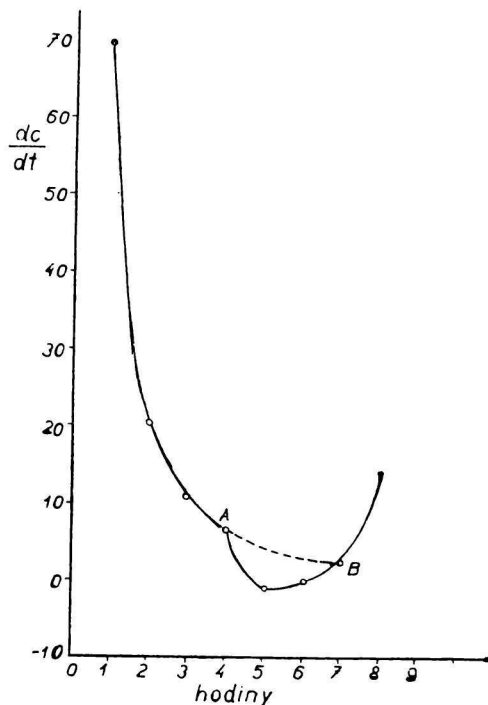
dc/dt = rýchlosť reakcie vyjadrená v ml 0,1 N NaOH za hodinu,

C_0 = celková acidita na začiatku reakcie,

C = acidita v určitom čase.



Graf 1.



Graf 2.

Rýchlosť reakcie je najväčšia v prvej hodine, čo je zrejmé z úbytku acidity. Acidita klesá až po štvrtú hodinu. V štvrtej hodine dochádza k anomálii, keď acidita zasa stúpne (graf 1).

Acidita po piatej hodine zasa mierne klesá a v ôsmej hodine dosahuje hodnotu, ktorá vyhovuje rovnici krivky do štvrtej hodiny. Rýchlosť reakcie, vyjadrená úbytkom acidity po šiestej hodine, nadobudne kladnú hodnotu v porovnaní s rýchlosťou v šiestej hodine. Ak vyjadríme rýchlosť reakcie v závislosti od času, dostaneme krivku uvedenú na grafe 2.

Krivka od bodu *A* do bodu *B* má zvláštny priebeh. Hodnoty namerané v tomto úseku krivky sú výslednicou dvoch vedľa seba prebiehajúcich reakcií.

Stanovenie poriadku reakcie

Faktory, s ktorými sa pri acetylácii drevnej celulózy musí počítať, sú:

1. koncentrácia nižších polymérov celulózy (η),
2. teplota pri acetylácii (T),
3. polymeračný stupeň celulózy (P),
4. čas (t),
5. katalyzátor (ν).

Konštanta rýchlosti matematicky vyjadrená bude funkciou týchto premenných:

$$K = F(\eta, T, P, t, \nu).$$

Pre výpočet sa použili namerané hodnoty.

A = reakčná doba v minútach,

B = množstvo celulózy v g,

C = množstvo acetylačnej zmesi v ml,

D = celková acidita v ml 0,1 N NaOH,

$$E = \frac{dc}{dt}.$$

Výpočet poriadku reakcie

$$V_1 = k c_1^n$$

$$V_2 = k c_2^n$$

$$n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

Dosadením nameraných hodnôt zistil sa priemerný poriadok reakcie 1,732;

$$\frac{dc}{C^{1,732}} = -k dt.$$

Integráciou danej diferenciálnej rovnice vypočíta sa rovnica pre rýchlostnú konštantu:

$$k = 1,369 \frac{C_0^{0,73} - C^{0,73}}{(C_0 C)^{0,73} \cdot \Delta t}.$$

Tab. 2. Zmena rýchlosti reakcie v závislosti od koncentrácie acetylačnej zmesi

bod.	A	B	C	D	E
1	0	0,5374	1,5	294,8	6,5
	15	0,5374	1,5	288,3	
3	0	0,5374	1	194	3
4	15	0,5374	1	191	
6	0	0,5374	3,56	718	28
	15	0,5374	3,56	690	

Tab. 3. Vypočítané hodnoty k

čas v hodinách	k
1	$85,26 \cdot 10^{-5}$
2	$56,42 \cdot 10^{-5}$
	$42,4 \cdot 10^{-5}$
4	$34,56 \cdot 10^{-5}$

Z vypočítaných hodnôt je zrejmé, že priebehom acetylácie dochádza k zmene reakčného mechanizmu. Aby sa mohla vyjadriť všeobecná rovnica, platná aj pri zmene reakčného mechanizmu, musí sa upraviť rýchlostná konštanta.

Výpočet konštanty v závislosti od času $K = f(t)$ sa vykonal graficky. Smernice dotyčníc ku krivke časového priebehu reakcie udávajú okamžitú rýchlosť v danom čase alebo pre danú koncentráciu. Na krivke dostávame sled bodov $k = f(t)$. K týmto bodom treba nájsť takú rovnicu priamky, aby smernica dotyčnice pre každý bod vyhovovala.

$$K = \frac{k_1 - k_2}{t_1 - t_2}.$$

Takáto rovnica je:

$$\log k = K t,$$

$$K = \frac{\log k}{t}.$$

Po úprave nadobúda rovnica tento tvar:

$$K = \frac{\ln k}{\varepsilon \cdot t} = \frac{2,303 \log k}{\varepsilon \cdot t},$$

$$K = \frac{2,303}{\varepsilon \cdot t} \log 1,369 \frac{C_0^{0,73} - C}{(C_0 \cdot C)^{0,73}} \quad (1)$$

K = konštanta rýchlosti,
 $\Delta t = t_0 - t_1$,
 ε = graficky nájdená konštanta (21,9),
 C_0 = počiatočná koncentrácia činidla,
 C = koncentrácia v príslušnom časovom intervale.

Hodnota rýchlostnej konštanty drevnej celulózy (91,7% α -celulózy, 8,3% nižších polymérov pri 35° C) je $K = 1,627 \cdot 10^{-6}$.

Mikroskopické sledovanie acetylácie

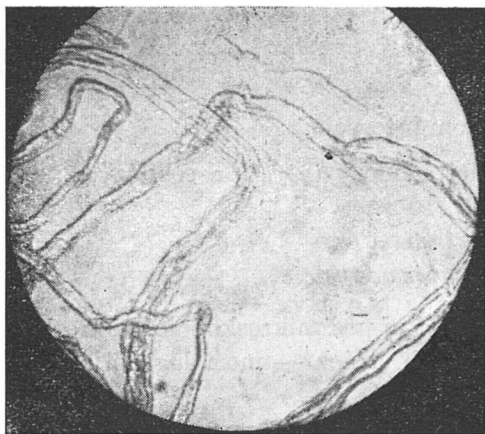
Časový priebeh acetylácie sa môže sledovať aj pod mikroskopom. Mikroskop sa môže pozorovať — hoci aj v hrubých črtách — morfológická zmena celulóзовých vlákien v časových intervaloch.

Po pridaní acetylačného činidla k celulóзовým vláknám nastáva hneď v prvých fázach reakcie medzimicelové vnikanie činidla. V dôsledku napučiania a pri tom vyvinutého osmotického tlaku dochádza k rozrušovaniu van der Waalsových spojovacích síl. Nižšie polyméry sa ihneď acetyľujú a rozpúšťajú sa v kyseline octovej. Acetylácia nižších polymérov sa skončí priebehom 10—20 minút. Po 60 minútach sú na mikroskopickej snímke viditeľné ešte vlákenká, ktoré sú však na rôznych miestach natrhnuté (mikroskopická snímka po prvej hodine). Toto natrhnutie nastáva v dôsledku zväčšenia objemu vlákna.

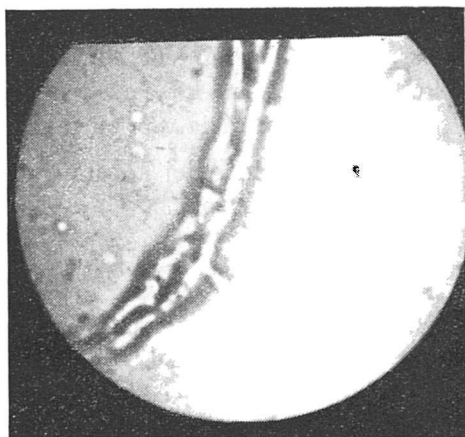
Ro zpúšťanie napučaných vlákien prebieha v dvoch stupňoch:

1. vlastné rozpúšťanie,
2. difúzia rozpustenej acetylcelulózy z reakčného prostredia do roztoku.

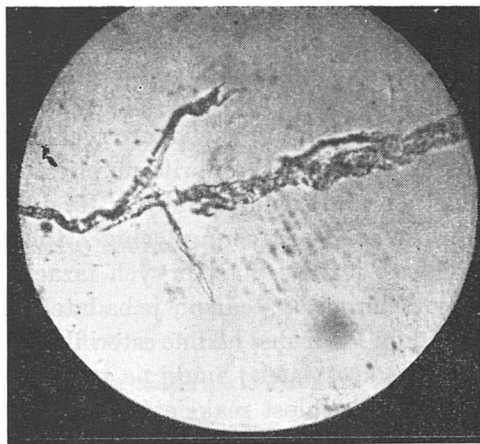
Výsledná rýchlosť závisí od oboch stupňov. Rýchlosť celého deja sa bude riadiť rýchlosťou difúzie acetylcelulózy k fázovému rozhraniu, lebo táto rýchlosť je najpomalšia. Difúziou nižších polymérov sa uvoľnia makrofibrilárne priestory, čím sa urýchľuje prenikanie acetylačnej zmesi do vnútra vlákien. Rýchly priebeh reakcie nižších polymérov a ich difúzia zväčší reakčnú plochu. Z toho plynie, že ich koncentrácia je úmerná rýchlosti reakcie v jej prvých fázach. V ďalších fázach sa rýchlosť reakcie stáva rovnomernejšou, teda nie je badateľný prechod z topochemickej reakcie na permutoidnú. Po druhej hodine esterifikácie pozorovať na mikroskopickej snímke pôsobenie acetylačnej zmesi na povrchu vlákna a jej prenikanie do fibrilovej štruktúry. Rýchlosť reakcie sa ušľahuje, nastáva prechod z makrotopochemickej reakcie na mikrotopochemickú. (Rozhranie ťažko určiť.) Mikroskopická snímka po tretej hodine acetylácie ukazuje na rovnomerný priebeh reakcie. V tomto časovom úseku prebieha reakcia permutoidne. Celulóзовé vlákenká sa rovnomerne rozdrobujú a pomaly



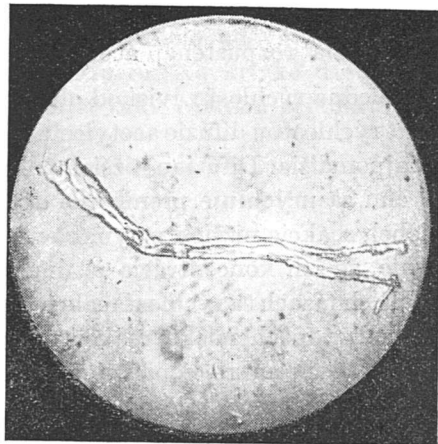
Obr. 1.



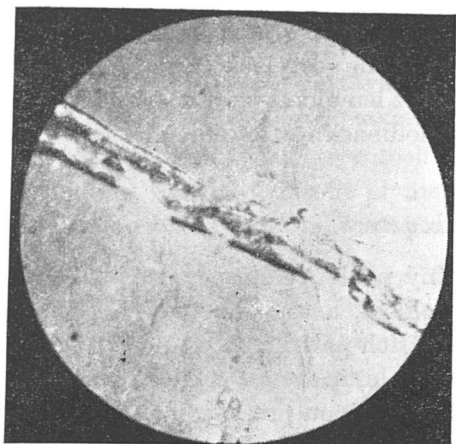
Obr.



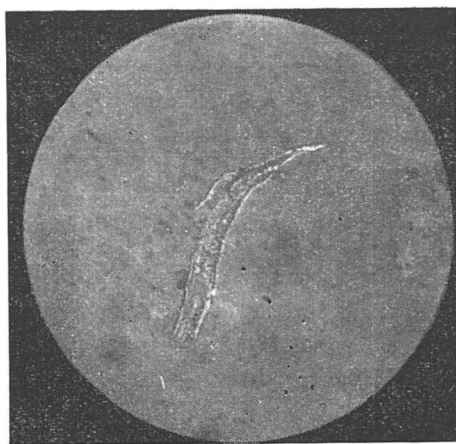
Obr. 3.



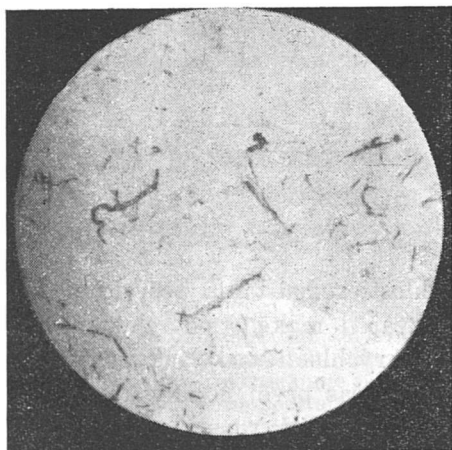
Obr. 4.



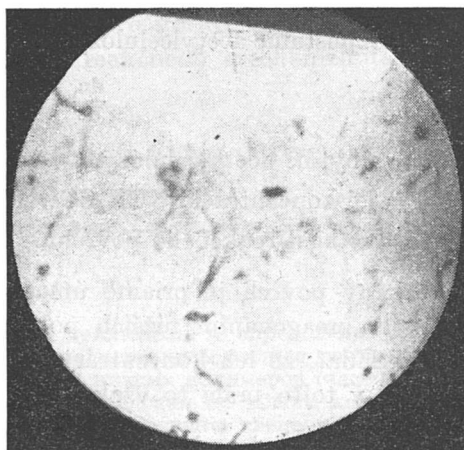
Obr.



Obr. 6.



Obr.



Obr. 8.

sa rozpadávajú. Po štvrtej hodine acetylácie nastáva rozrušenie prevažnej časti celulózy (mikroskopická snímka pri štvrtej hodine) a na mikroskopicknej snímke sa objavujú väčšie úlomky. Po ďalšej hodine acetylácie (v piatej hodine) dajú sa na mikroskopicknej snímke pozorovať už len úlomky celulózy, na ktorej acetylácia nepokročila ku koncu. V ďalších hodinách sa tieto úlomky strácajú a celulóza prechádza úplne do roztoku.

Vyhodnotenie výsledkov merania

Nižšie polyméry a hemicelulózy (rozpuštný podiel celulózy v 18% NaOH) do značnej miery ovplyvňujú reakčnú rýchlosť, a to v jej prvých fázach. V literatúre sa hovorí o brzdiacom vplyve nižších polymérov celulózy na acetyláciu. Tomuto brzdiacemu vplyvu sa pripisovalo, že drevná celulóza s bežným obsahom nižších polymérov nie je vhodnou surovinou pre výrobu acetylcelulózy. Naproti tomu však poznatky, ktoré autori získali pri acetylácii drevnej celulózy, poukazujú na takýto priebeh:

I. Nižšie homológy celulózy a hemicelulózy sa acetylujú hneď v prvých fázach reakcie (acidita silne klesá) a rozpúšťajú sa v kyseline octovej. Týmto sa uvoľňujú medzimidcelové priestory a rýchlosť difúzie anhydridu smerom k fibrilám sa zvyšuje, čo plynie z Fickovho zákona pre difúziu:

$$dn = -Dq \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t dt,$$

kde dn je množstvo predifundovanej látky.

V tomto štádiu sa zisťuje značný úbytok anhydridu.

II. Rozpúšťanie acetylcelulózy sa môže vyjadriť takto:

$$\frac{dc}{dt} = kO (C_s - C).$$

C_s = úbytok acetylcelulózy,

C = jej koncentrácia v CH_3COOH ,

O = veľkosť reakčného povrchu.

Reakčný povrch je priamo úmerný rýchlosti rozpúšťania acetylcelulózy. Keďže sa zreagovaním nižších polymérov zväčšil reakčný povrch, môže sa predpokladať, že ich koncentrácia je úmerná rýchlosti acetylácie. Výsledky uvedené v tejto práci to však dokazujú len počas prvej hodiny acetylácie.

V ďalších hodinách sa koncentračný spád anhydridu $\left(\frac{dc}{dx} \right)$ znižuje v takej miere, v akej pribúda acetylcelulóza v acetylačnej zmesi. Až po prvej hodine acetylácie sa môže hovoriť o brzdiacom vplyve nižších polymérov.

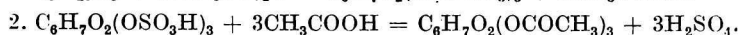
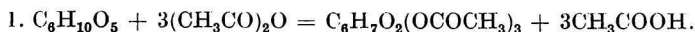
III Autori zistili poriadok reakcie za daných podmienok (1, 73), platný pre makrotopochemickú reakciu.

IV Vypočítala sa rýchlostná konštanta pre acetyláciu drevnej celulózy.

V V štvrtej hodine nastáva rýchle zmydelnenie sulfoesteru, ktorý vznikol hneď v prvých začiatkoch reakcie.

V ďalších časových intervaloch vznikajúci sulfoester sa ekvivalentne zmydelňuje s CH_3COOH . Z toho plynie, že aj po štvrtej hodine dochádza ku zmene reakčného mechanizmu. Rýchlosť zmydelnenia sulfoesteru je väčšia.

$$\frac{dc_2}{dt} > \frac{dc_1}{dt}.$$



$$\frac{dc_1}{dt} = \text{rýchlosť reakcie 1.}$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \text{rýchlosť reakcie 2.}$$

Súhrn

Hlbším poznaním priebehu acetylácie celulózy zisťovali sa v tejto práci výhodné podmienky pre acetyláciu domácej drevnej celulózy. Acetylácia sa robila s rôznymi drevnými celulózami, ktoré obsahovali rôzny podiel nižších polymérov (rozpusťný podiel v 18% lúhu). Pre acetyláciu drevnej celulózy sa zistili vhodné podmienky. Priebeh reakcie sa sledoval z úbytku acidity a mikroskopicky. V práci sú zhrnuté poznatky o vplyve nižších polymérov drevnej celulózy na acetyláciu a o zmene reakčného mechanizmu.

К АЦЕТИЛИРОВАНИЮ ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. РИША, М. ЯМБРИХ, А. ПИКЛЕР

Кафедра химической технологии дерева Словацкого ВТУЗа,
Братислава

Выводы

Исследован ход ацетилирования древесной целлюлозы и определены условия выгодного ацетилирования. Ацетилированию подвергались разные сорта древесной целлюлозы, содержащие разные доли более низких полимеров (часть растворимая в 18 % растворе NaOH). Ход реакции исследован по убыли кислотности, а также микроскопическим путём. В работе резюмированы сведения о влиянии более низких полимеров древесной целлюлозы на ацетилирование. Рассматривается изменение механизма реакции.

Получено в редакции 18-го марта 1954 г.

BETRAG ZUR AZETYLIERUNG VON HOLZZELULOSE

V RÍŠA, M. JAMBRICH, A. PIKLER

Lehrstuhl für die chemische Technologie des Holzes an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Durch gründlicheres Untersuchen des Verlaufes der Azetylierung der Holzzellulose erarbeiteten die Autoren die vorteilhaften Bedingungen für die Azetylierung. Dieser Azetylierung wurden die verschiedensten Holzzellulosen unterworfen, welche einen unterschiedlichen Anteil an niedrigeren Polymeren enthielten (bestimmt als in 18 % iger NaOH löslicher Anteil). Der Verlauf der Reaktion wurde aus der Abnahme der Azidität und mikroskopisch verfolgt. In der vorliegenden Arbeit werden die Erkenntnisse über den Einfluss der niedrigeren Polymeren der Holzzellulose auf den Azetylierungsprozess zusammengefasst, ebenso über die Änderung des Reaktionsmechanismus.

In die Redaktion eingelangt den 18. III. 1954

LITERATÚRA

1. Kürschner, *Technologia dreva II*, Bratislava 1952, 199—202, 204—206, 211.
2. Ott, *Cellulose and cellulose derivatives*, New York 1946, 675.
3. Sakurada, *Cellulosechemie* 14, 3, 17 (1934).
4. Heuser, *Cellulose chemistry*, New York 1946, 233—235, 244.

Došlo do redakcie 18. III. 1954