

# STANOVENÍ POLYDISPERSITY CELULOSY FRAKCIONOVANÝM SRÁŽENÍM JEJÍCH LOUHOVÝCH ROZTOKŮ

WOLFGANG BERNDT

*Spolana, n. p., Neratovice, Výzkumný poloprovoz celulosy*

## Úvod

Časté zmínky o závislosti mezi polydispersitou a zpracovatelností celulosy [1, 2, 3] daly podnět k tomu, že průmysl celulosu vyrábějící i zpracovávající věnoval této její vlastnosti v poslední době velkou pozornost. Tím vzrůstal i zájem o jednoduchou, avšak přesnou metodu na stanovení polydispersity celulosy.

Většina metod na stanovení polydispersity lineárních makromolekulárních látek se zakládá na poznatku, že v polymerhomologické řadě klesá rozpustnost molekul se stoupající jejich délkou [4]. Stanovení se proto provádí buď frakcionovaným rozpouštěním, nebo frakcionovaným srážením; to znamená, že působením stále lepších rozpouštědel na celulosový vzorek se uvádějí do roztoku stále delší molekuly anebo přidáváním stále většího množství srážedla k celulosovému roztoku se vysráží čím dále tím kratší řetězce.

Na tomto základě byla již vypracována celá řada pracovních postupů. Tyto metody, jejichž výhody a nedostatky nedávno prodiskutovali Berndt a Kubínek [3], mají však vesměs tu nevýhodu, že jsou příliš zdlouhavé a složité, takže se jako provozní metody nehodí.

Z tohoto důvodu byla vypracována jednoduchá metoda, která se zakládá na frakcionovaném srážení celulosy rozpouštěné v louhu sodném a kterou lze v poměrně krátké době stanovit polydispersitu celulosy.

O louhu sodném jako rozpouštědle pro stanovení polydispersity celulosy se uvažovalo ovšem již dříve, ale ani jednou se nepodařilo dospět k uspokojivé metodě. První louhový způsob vypracovali Neumann, Obogi a Rogovin [5], kteří stejně jako Dolmetsch a Reinecke [6, 7] používali 10%-ní louh sodný jako rozpouštědlo a získávali jednotlivé frakce tím, že měnili teplotu při rozpouštění. Dospěli však tak jako Schieber [1,8] k názoru, že frakcionace louhem sodným jako rozpouštědlem dává neuspokojivé výsledky. Touto metodou nemohli totiž frakcionovat dlouhé řetězce, jelikož se nativní celulosa o vyšším polymeračním stupni než 600 v louhu sodném již nerozpouští. Teprve Coppick, Battista a Lytton [9] vypracovali použitelnou metodu.

Tito autoři zvýšili totiž rozpustnost celulosy v louhu tím, že nativní celulosu nejdříve regenerovali z Cu-ethylendiaminu a teprve tento regenerát rozpouštěli. Tímto způsobem docílili, že se rozpouštěly i molekuly o polymerisačním stupni 2000 a více. Avšak i tato metoda je stále ještě příliš zdlouhavá a složitá a teprve dalšími dalekosáhlými změnami jejich pracovního postupu bylo možno vypracovat průmyslu vyhovující jednoduchou metodu na stanovení polydispersity celulosy.

## Pracovní postup

### a) Regenerace celulosy

Regenerace se provádí rozpouštěním celulosy v roztoku mědnato-amonném, ze kterého se po úplném rozpuštění vysráží zředěnou kyselinou octovou. Regenerace se musí provádět velmi opatrně, aby nenastalo odbourání celulosy v mědnatoamonném roztoku. Vhodný způsob rozpouštění vypracovali Launer a Wilson [10], kteří ukázali, že přidáním chloridu mědného anebo kovové mědi do mědnato-amonného roztoku se dá předejít odbourávání celulosy do té míry, že se rozpouštění může provádět za přístupu vzduchu v normální Erlenmeyerově baňce. Zjistilo se však, že je přesto lepší eliminovat přístup vzduchu a rozpouštění provádět v nádobě z tmavého skla, aby nemohlo dojít k fotochemickému odbourávání, na které poukázali Staudinger a Jurisch [11]. Regenerace se provádí proto takto:

Do tmavého zábrusového odměrného válce o obsahu 250 ml se naváží přibližně 3 g vzduchosuché celulosy. Pak se válec naplní až po okraj mědnato-amonným roztokem o přibližném složení 1,5% Cu, 20%-ní  $\text{NH}_3$  a 0,7%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Potom se válec zazátkuje gumovou zátkou opatřenou dirkou. Přebytek mědnato-amonného roztoku vyteče dirkou, která se pak ucpe tyčinkou, čímž se eliminuje vliv vzduchu. Za stálého třepání se pak celulosa rozpouští. Rozpuštěná celulosa se vleje do 2 litrů destilované vody chlazené ledem. Chlazení je velmi důležité, jelikož jinak by mohlo při vysrážení celulosy kyselinou octovou nastat příliš velké oteplení a tím dojít k thermickému odbourávání celulosy. K tomuto chlazenému a zředěnému roztoku se nyní přidá tolik 20%-ní kyseliny octové, až se charakteristická barva mědnato-amonného roztoku změní na světlemodrou barvu octanu mědnatého. Vysrážená celulosa se pak na Büchnerově nálevce odssaje přes plátěnou plachetku, promyje se 5%-ní kyselinou octovou, až se odstraní veškerá měď, a nakonec se promyje destilovanou vodou do neutrální reakce.

Provede-li se regenerace celulosy popsáním způsobem, pak nenastane, jak ukazuje tab. 1, žádné znatelné odbourávání. Polymerační stupně, uvedené v této tabulce, byly stanoveny viskosimetricky podle Staudingera [12].

Tab. 1. Polymerační stupně různých vzorků celulosy před i po regeneraci

vzorek č.	DP před regenerací	DP po regeneraci
1	675	655
2	820	830
3	910	895
4	1140	1135
5	1360	1340

Tab. 2. Změny viskosity celulosy v louhu sodném při stání v odměrných baňkách

doba stání v hodinách	viskositá v mP
1	76,0
2	76,0
3	76,0
4	75,9
5	75,8

### b) Rozpuštění celulosy

Celulosa na Büchnerově nálevce se neodssaže úplně, nýbrž se převede v mokřém stavu do 500 ml odměrné baňky. Toto převedení nemusí být provedeno kvantitativně. Po přidání 200 ml destilované vody se celulosa dokonale roztřepe, načež se přidá 250 ml NaOH o koncentraci 200 g/l. Obsah baňky se ochladí na  $-5^{\circ}\text{C}$  a ponechá se za občasného protřepání při této teplotě tak dlouho, dokud se celulosa nerozpustí na čirý roztok. Po vytemperování na  $20^{\circ}\text{C}$  se odměrná baňka doplní destilovanou vodou a oxydimetricky se stanoví obsah celulosy v louhu.

Obava, že celulosa rozpuštěná v louhu sodném podléhá velmi rychle oxyditavnímu odbourávání, je vyvrácena prací Schwarze a Zimmermanna [13], kteří dokázali, že ani několikahodinovým stáním tohoto roztoku na vzduchu, ani 10-minutovým probubláváním vzduchu se viskositá celulosových roztoků v louhu sodném nemění. Také výsledky v tab. 2 potvrzují, že znatelné odbourávání celulosy nastane až po několika hodinách. V tabulce uvedené výsledky byly získány měřením viskosity 10%-ního NaOH, který obsahoval 6 g celulosy v litru.

### c) Frakcionované srážení celulosového roztoku

Celulosový roztok se rozdělí byretou na podíly o obsahu 50 ml, které se pak za stálého míchání sráží pomocí  $2n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Přidávání kyseliny se musí dít velmi pomalu. Nejlépe se osvědčilo přidávat kyselinu sírovou rychlostí 15 ml během 20 minut.

Do prvního podílu se přidává tolik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dokud se neobjeví první zákal. Tento zákal se nyní odstředí, mateční luh se dekantací oddělí od sraženiny a oxydimetricky se v něm stanoví obsah celulosy. Zbytek matečního louhu se za chlazení vysráží 20%-ní kyselinou octovou a sraženina se odssaže a propláchně do neutrality podobným způsobem jako sraženina po regeneraci.

Další podíly se vysráží stále větším a větším množstvím kyseliny sírové, takže vypadáva stále větší množství celulosy. S matečním louhem každého podílu se provede stejná operace jako u podílu prvního.

#### d) Stanovení polymeračního stupně celulosy vysrážené z matečního louhu

Polymerační stupeň celulosy vysrážené z matečního louhu se stanovuje viskosimetricky podle Schwarze a Zimmermanna [13]. Část mokrésraženiny se vpraví do 100 ml odměrné baňky, roztřepe se v 40 ml destilované vody a po přidání 55,5 ml NaOH o koncentraci 200 g/l se ochladí na  $-5^{\circ}\text{C}$ . Po rozpuštění se obsah baňky vytemperuje na  $20^{\circ}\text{C}$  a doplní se destilovanou vodou. (Destilovaná voda jakož i NaOH používaný k této operaci nesmí obsahovat žádný  $\text{CO}_2$  anebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , jelikož přítomnost těchto látek zvyšuje viskozitu louhu.) Výtokovým viskosimetrem při teplotě  $20^{\circ}\text{C}$  ( $0,2^{\circ}$ ) se nyní měří viskozita těchto louhových roztoků a zároveň se v nich oxydimetricky stanoví obsah celulosy.

Z viskozity těchto roztoků se vypočítá polymerační stupeň podle známého Staudingerova zákona:

$$\frac{\eta_{\text{spec.}}}{c} = \text{Km} \cdot P,$$

při čemž:

$$\eta_{\text{spec.}} = \frac{\text{výtoková doba roztoku}}{\text{výtoková doba rozpouštědla}} - 1,$$

$c$  = koncentrace celulosy v g/l,

$\text{Km}$  = konstanta, která má pro celulosu v 10%-ním louhu sodném hodnotu  $7,0 \cdot 10^{-4}$ ,

$P$  = polymerační stupeň.

Tento zákon však platí pouze ve velmi zředěných roztocích. Všeobecně se dá říci, že platí jen v tom případě, když výtoková doba roztoku není o více než o 20% větší než výtoková doba rozpouštědla. Navážky celulosy musí být proto co nejmenší. Nejlépe se osvědčily takové viskosimetry, u nichž se pohybuje výtoková doba 10%-ního louhu sodného v rozmezí 100—150 vteřin.

#### e) Sestrojení sumativní křivky

Z množství celulosy zbylé po srážení kyselinou sírovou v matečním louhu a z polymeračního stupně těchto zbytků se sestrojí tak zvaná sumativní křivka (obr. 1), která ukazuje, jak klesá polymerační stupeň vzorku vysrážením stále většího množství dlouhých molekul.

Jako příklad slouží data frakcionace jedné sulfitové viskosové celulosy (tab. 3, obr. 1).

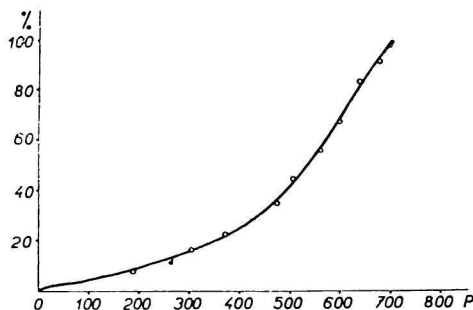
Tab. 3. Frakcionační data jedné sulfitové viskosové celulosy

číslo podílu	množství 2 n $H_2SO_4$ použité k vysrážení (v ml)	objem podílu po vysrážení (v ml)	množství celulosy zbylé v matečním louhu (v % původního obsahu)	polymerační stupeň celulosy zbylé v matečním louhu
1	0,0	50,0	100,0	712
2	14,0	64,0	91,2	683
3	16,0	66,0	83,1	642
4	18,0	68,0	68,0	602
5	20,0	70,0	57,5	564
6	22,0	72,0	44,6	512
7	24,0	74,0	35,0	475
8	26,0	76,0	22,7	372
9	28,0	78,0	16,6	307
10	30,0	80,0	8,3	188

Již tato sumativní křivka charakterisuje do určité míry polydispersitu celulosy a někteří autoři [14] ji dokonce doporučili k běžnému používání.

V praxi se však tento návrh neujal a oblíbenější jsou tak zvané schůdkové diagramy (viz obr. 2), z nichž se dá konstruovat integrální křivka, která znázorňuje, jak veliký je podíl látky mající polymerační stupeň, ležící v určité oblasti (např. od  $P = 0$  do  $P = 100$ ).

Z tohoto důvodu budiž ještě uveden přepočítaný sumativní křivku na schůdkový diagram, respektive na integrální křivku.



Obr. 1. Sumativní křivka jedné sulfitové viskosové celulosy. (Frakcionační data viz tab.3.)

#### f) Přepočítaný sumativní křivky na schůdkový diagram, respektive na integrální křivku

Aby bylo možno sestavit běžně používaný schůdkový diagram, dejme tomu o 20 frakcionačních datech, je nutno vypočítat, jaký polymerační stupeň mělo prvních vysrážených 5%, když jejich vysrážením klesl polymerační stupeň ze 712 na 693 (viz sumativní křivku). Dále, jaký mělo polymerační stupeň dalších 5%, když jejich vysrážením nastal pokles ze 693 na 673 atd.

K tomuto výpočtu je důležité podotknout, že průměrný polymerační stupeň (viskosimetrický) není aritmetickým průměrem z polymeračních stupňů všech jednotlivých molekul, nýbrž je dán výrazem:

$$DP = \frac{1}{c} \sum_{P=1}^{\infty} Pc.$$

Jde tedy o průměr, kde se každá molekula sečítá tolikrát, kolik má monomerních jednotek.

Konečný vzorec pro polymerační stupeň jednotlivých částí o velikosti 5% se snadno dokáže touto úvahou:

V soustavě musí být před i po srážení stejný počet glukosových zbytků. Je-li počet těchto zbytků v m gramech látky roven:

$$P \cdot \frac{m}{M},$$

kde M je molekulová váha glukosového zbytku, musí platit pro 100 gramů celulosového vzorku látková bilance:

$$\frac{DP_{100} \cdot 100}{M} = \frac{DP_{95} \cdot 95}{M} + \frac{DP_{100-95} \cdot (100-95)}{M},$$

při čemž:

$DP_{100}$	.....	DP celého vzorku, t. j. 100 g,
$DP_{95}$	.....	DP vzorku po vysrážení 5%,
$DP_{100-95}$	.....	DP vysrážených 5%.

Úpravou dostaneme:

$$DP_{100-95} = \frac{DP_{100} \cdot 100 - DP_{95} \cdot 95}{100 - 95}.$$

Zevšeobecněním této rovnice na libovolný počet dat dostaneme:

$$DP_{\Delta m} = \frac{DP_f \cdot m_f - DP_{f+1} \cdot m_{f+1}}{m_f - m_{f+1}},$$

při čemž:

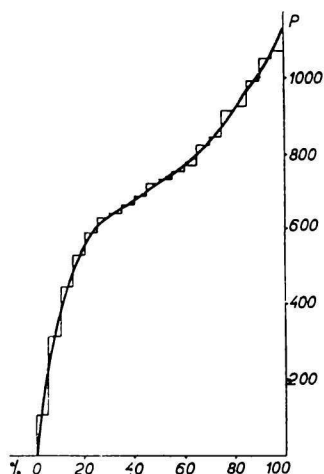
$\Delta m$	.....	váhový rozdíl dvou sousedních sumativních frakcí,
$f$	.....	pořadové číslo frakce,
$m$	.....	váha frakce.

V tab. 4 je jako příklad uveden přepočtení sumativní křivky znázorněné na obr. 1 na hodnoty, nutné k sestavení schůdkového diagramu.

Schůdkový diagram jakož i integrální křivka jsou znázorněny v obr. 2.

Tabulka 4

f	m	DP <sub>f</sub>	Δm	DP <sub>Δm</sub>
0	100	712	—	—
1	95	693	5	1073
2	90	673	5	1053
3	85	654	5	996
4	80	637	5	926
5	75	618	5	922
6	70	602	5	842
7	65	585	5	823
8	60	570	5	765
9	55	553	5	757
10	50	535	5	733
11	45	514	5	724
12	40	493	5	682
13	35	468	5	668
14	30	440	5	636
15	25	402	5	630
16	20	354	5	594
17	15	295	5	531
18	10	185	5	451
19	5	108	5	326
20	0	0	5	108



Obr. 2. Schůdkový diagram a integrální křivka jedné sulfitové viskosové celulosy.

Používá se ovšem ještě jiných grafických znázornění, která jsou však v praxi zřídka kdy užívána. V literatuře byl přepočten integrální křivky na jiná výše uvedená grafická znázornění již častokrát popsán [9,15], takže zájemce odkazujeme na tyto původní práce.

### Souhrn

Byla popsána metoda stanovení polydispersity celulosy, zakládající se na frakcionovaném srážení celulosy rozpuštěné v louhu sodném. Metoda sestává z těchto operací:

1. Regenerace nativní celulosy přesrážením ze Schweizerova činidla.
2. Rozpouštění regenerované celulosy v 10%-ním louhu sodném při  $-5^{\circ}\text{C}$ .
3. Frakcionované srážení alikvotních podílů tohoto roztoku pomocí  $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ .
4. Stanovení polymeračních stupňů nevysrážené celulosy měřením její viskosity v 10%-ním louhu sodném.

Byl popsán způsob grafického znázornění polydispersity sumativní křivkou a zároveň vysvětlen přepočet této křivky na běžně používaný schůdkový diagram a integrální křivku.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ФРАКЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ЕЕ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

ВОЛЬФГАНГ БЕРНДТ  
*Сполана, н. п., Нератовице*

### Выводы

Описан метод определения полидисперсности целлюлозы, основанный на фракционном осаждении целлюлозы растворенной в натронном щелоке. Метод состоит из этих операций:

1. Регенерация нативной целлюлозы пересажением из аммиачного раствора окиси меди.
2. Растворение регенерированной целлюлозы в 10%-ном натронном щелоке при  $-5^{\circ}$ .
3. Фракционное осаждение аликвотных деталей этого раствора с помощью  $2n$   $H_2SO_4$ .
4. Определение степеней полимеризации неосажденной целлюлозы измерением ее вязкости в 10%-ном натронном щелоке.

Описан способ графического изображения полидисперсности, суммативной кривой и одновременно объясняется перечисление этой кривой на обычно применяемую ступенчатую диаграмму и интегральную кривую.

Получено в редакции 6-го июня 1953 г.

## BESTIMMUNG DER POLYDISPERSITÄT VON CELLULOSE DURCH FRAKTIONIERTE AUSSCHIEDUNG IHRER LAUGENLÖSUNGEN

WOLFGANG BERNDT

*Spolana, VEB, Neratovice, Forschungsversuchsbetrieb für Cellulose*

### Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Polydispersität von Cellulose beschrieben, welche auf einer fraktionierten Ausscheidung der in Natriumlauge gelösten Cellulose beruht. Die Methode besteht aus diesen Operationen:

1. Regeneration von nativer Cellulose durch Überscheidung aus Schweizers Reagens.
2. Auflösung der regenerierten Cellulose in 10% Natriumlauge bei  $-5^{\circ} C$ .
3. Fraktionierte Ausscheidung der aliquoten Teile dieser Lösung mittels  $2n$   $H_2SO_4$ .
4. Bestimmung der Polymerisationsgrade der nicht ausgeschiedenen Cellulose durch Messung ihrer Viskosität in 10% Natriumlauge.

Es wurde die graphische Darstellung der Polydispersität durch eine summative Kurve beschrieben und gleichzeitig die Übertragung dieser Kurve auf das gangbar angewendete Stufendiagramm und die Integralkurve erklärt.

In die Redaktion eingelangt den 6. VI. 1953



## LITERATURA

1. Schieber W., *Papierfabrikant* 37, 245 (1939).
2. Kleinert T., *Das Papier* 3, 280 (1949).
3. Berndt W., Kubinek V., *Papir a celuloza* 7, 154 (1952).
4. Staudinger H., *Ber.* 59, 3019 (1926).
5. Neumann R., Obogi R., Rogovin S., *Cellulosechemie* 17, 87 (1936).
6. Dolmetsch H., Reinecke F., *Zellwolle u. Deutsch. Kunstseiden Ztg.* 5, 219 (1939).
7. Dolmetsch H., Reinecke F., *Zellwolle u. Deutsch. Kunstseiden Ztg.* 5, 299 (1939).
8. Schieber W., *Angew. Chem.* 52, 487 (1939).
9. Coppick S., Battista O. A., Lytton M. R., *Ind. Eng. Chem.* 42, 2533 (1950).
10. Launer H. F., Wilson W. K., *Analyt. Chem.* 22, 455 (1950).
11. Staudinger H., Jurisch J., *Papierfabrikant* 35, 469 (1937).
12. Staudinger H., *Prüfmethoden der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern*, F Chem. 2, 1940.
13. Schwarz E., Zimmermann W., *Melliand Textilber.* 22, 525 (1941).
14. Šuljatikova N. V., Mandelbaum D. I., *Ž. priklad. chim.* 24, 264 (1951).
15. Hermans P. H., *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, New York-Amsterdam-London-Brussel 1949, 94.

Došlo do redakcie 6. VI. 1953