

## RÓŻNICE W STRUKTURZE MIĘDZY MASAMI CELULOZOWYMI SIARCZYNOWYMI A SIARCZANOWYMI I ICH WPŁYW NA PRZEBIEG PROCESU WISKOZOWEGO

BURKART PHILIPP, TEODOR LUKANOFF

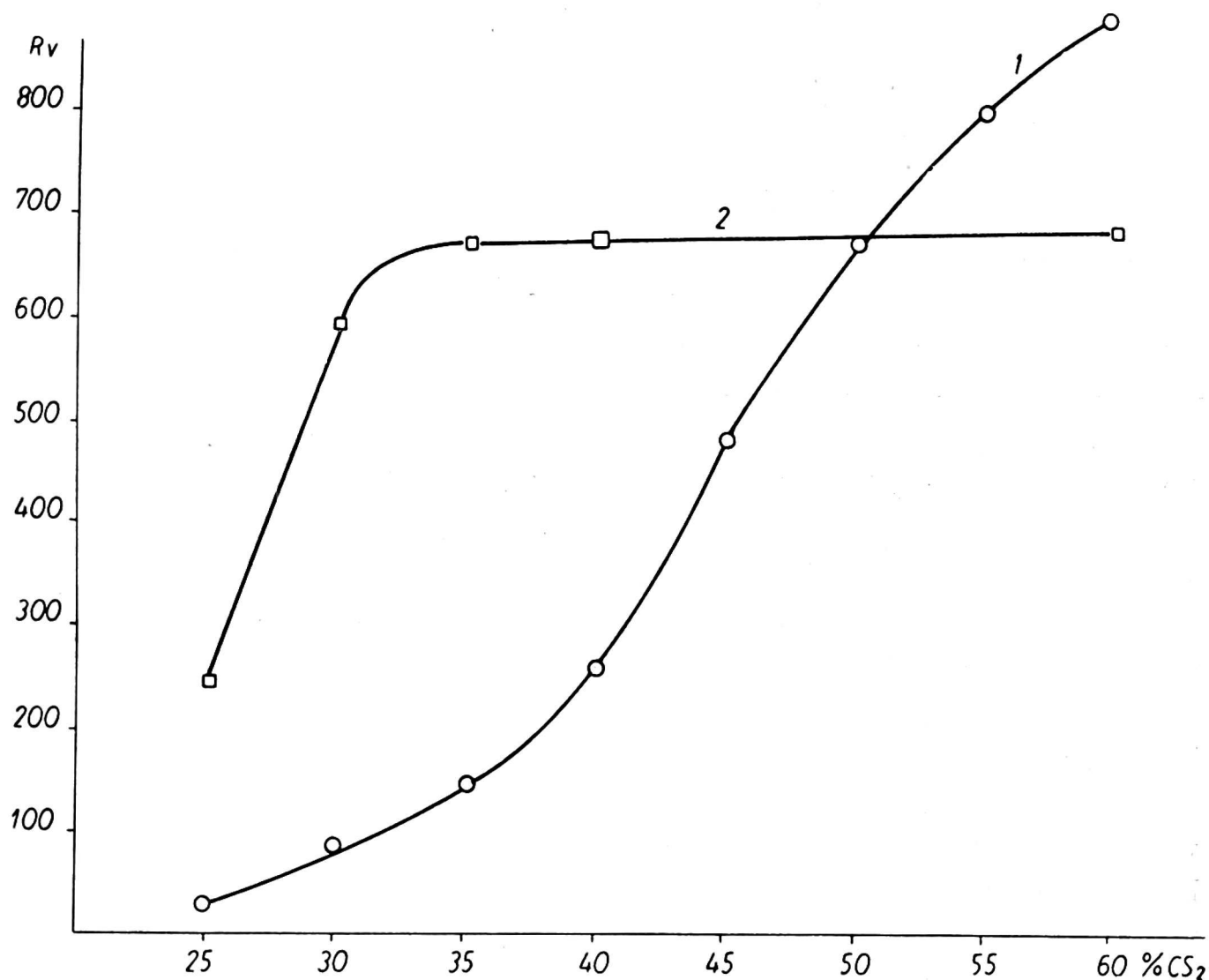
Instytut Badawczy Materiałów Włóknistych Niemieckiej Akademii Nauk  
w Berlinie, NRD

Między masami celulozowymi otrzymanymi metodą kwaśną i alkaliczną występują, jak wiadomo, poważne różnice zarówno pod względem przydatności tych mas do wyrobu papieru jak i do przeróbki chemicznej (np. w procesie wiskozowym), nawet wtedy, kiedy porównuje się próbki masy o tych samych danych analitycznych odnośnie zawartości alfa-celulozy i stopnia polimeryzacji.

Przyczyn tego różnego zachowania się należy szukać z jednej strony w różnorodnym składzie i rozdziale ligniny i hemiceluloz, pozostałych w obu rodzajach masy, z drugiej zaś strony — w niektórych ściśle z tym związanych charakterystycznych różnicach w morfologicznej i makrocząsteczkowej strukturze włókien. Różnice te występują przede wszystkim w procesach pęcznienia i rozpuszczania i w związku z tym powinny być bliżej rozpatrywane z punktu widzenia ich wpływu na techniczny proces wiskozowy.

Masy celulozowe siarczanowe, nie poddawane wstępnej hydrolizie, są bardzo trudne do przeprowadzenia w wiskozę tzn. przy tym samym stopniu polimeryzacji i tej samej zawartości alfa-celulozy oraz w identycznych warunkach procesu wiskozowego dają wiskozę filtrującą się znacznie trudniej niż odpowiednie nieuszlachetnione lub uszlachetnione na gorąco masy celulozowe siarczynowe. Stosowanie hydrolizy wstępnej przed alkalicznym roztwarzaniem umożliwia wprawdzie polepszenie filtracyjności próbnych wiskoz, wyprodukowanych z takich mas, mniej więcej do poziomu wiskozy z masy celulozowej siarczynowej, jednak nadal istnieją poważne różnice między obu rodzajami masy, np. z punktu widzenia wpływu ilości dodawanego  $CS_2$  (tzn. liczby celulozoksantogenu) na filtracyjność. Jak wykazuje rys. 1 „liczba  $R_v$ “ według Treiber'a

i Vosters'a, stanowiąca kryterium oceny filtracyjności z uwzględnieniem poprawki na lepkość i której wielkość liczbowa jest tym wyższa, im lepiej filtruje się wiskoza, jest dla masy celulozowej siarczynowej w zakresie między 30 a 70% ilości doprowadzanego  $CS_2$  (w odniesieniu do alfa celulozy) praktycznie biorąc stała, podczas gdy dla mas celulozowych siarczanowych wstępnie hydrolizowanych „ $R_v$ “ wzrasta w tym samym zakresie przeszło pięciokrotnie, a także dla mas celulozowych siarcza-



Rys. 1. Zależność  $R_v$  od ilości dodawanego  $CS_2$

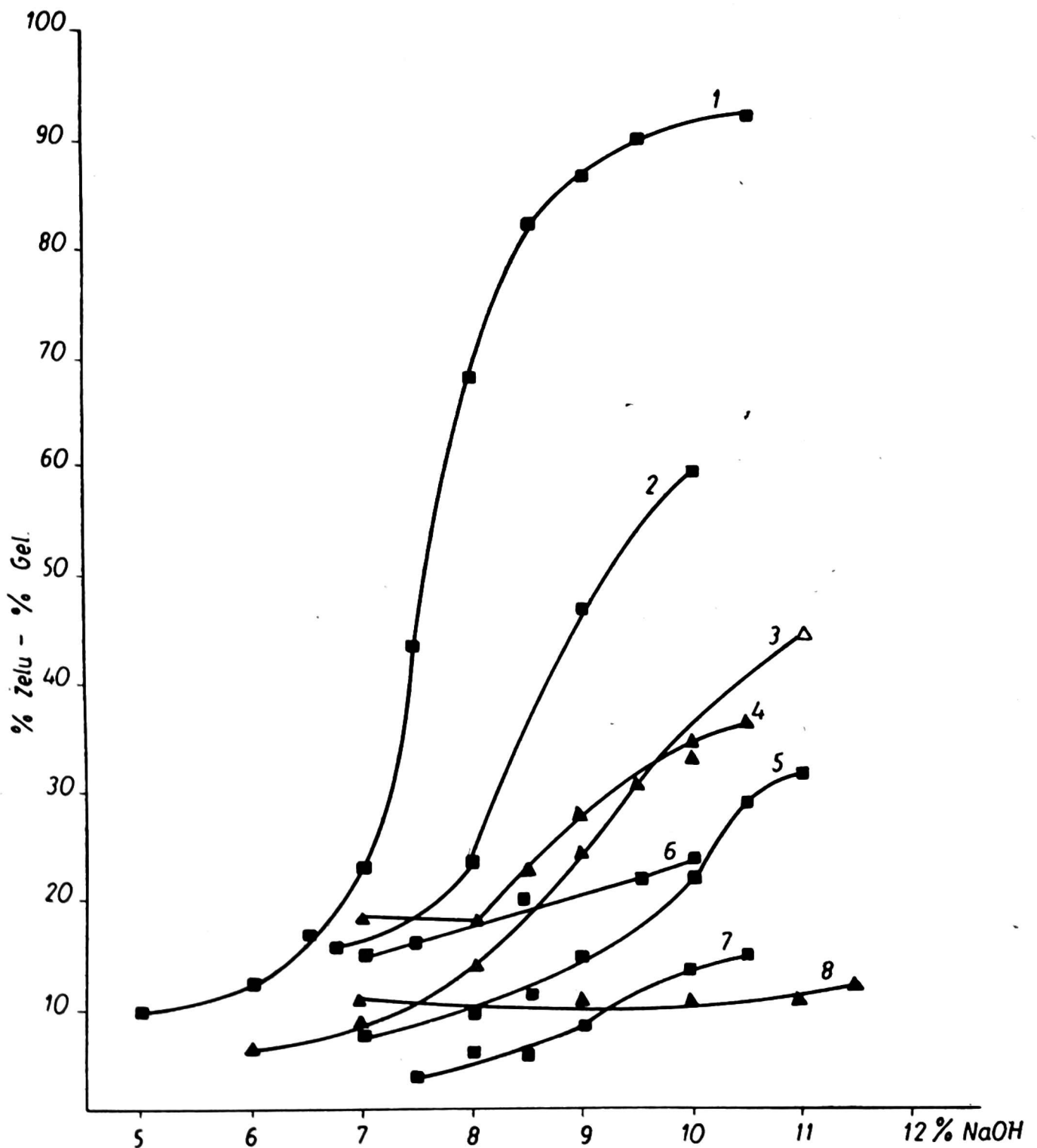
Fig. 1. Effect of carbon disulphide added on  $R_v$

1 — Masa świerkowa siarczanowa wstępnie hydrolizowana (Spruce sulfate pulp prehydrolysed)  
2 — Masa świerkowa siarczynowa (Spruce sulfite pulp)

nowych nie poddawanych wstępnej hydrolizie wartość ta wzrastała bardziej w miarę zwiększania ilości  $CS_2$ . Stwierdzono również godne uwagi różnice między masami celulozowymi siarczynowymi a wstępnie hydrolizowanymi siarczanowymi z drzew iglastych pod względem rozpuszczalności w alkaliach i zachowania się w czasie merceryzacji po hydrolytycznej degradacji odpowiednich mas celulozowych, włókienniczych bielonych. Podczas gdy przez to traktowanie rozpuszczalność w 10-procento-

wym NaOH mas celulozowych siarczynowych wzrasta znacznie więcej, niż mas celulozowych siarczanowych wstępnie hydrolizowanych oraz lintersów, a jednocześnie rentgenograficzna przemiana siatki krystalicznej na celulozę II po hydrolitycznej degradacji masy celulozowej siarczynowej następowała przy daleko niższych stężeniach NaOH, niż w nietraktowanej masie, to w przypadku mas siarczanowych i lintersów nie zauważono przesunięcia rentgenograficznej krzywej merceryzacji (1).

W ciągu ostatnich 5 lat w szeregu systematycznie prowadzonych prac zbadaliśmy, w którym stopniu procesu wiskozowego oczywiste różnice strukturalne między masami celulozowymi siarczynowymi a siarczanowymi ujawniają się i w ten sposób powodują różne zachowanie się tych mas w czasie filtracji. Nasze wyniki dotyczące wpływu czasu na przebieg alkalizowania i ksantogenowania włókien jak również skracania łańcuchów podczas wstępnego dojrzewania i siarczkowania różnorodnych mas celulozowych, zostały już opublikowane (2, 3). Tutaj wystarczy stwierdzenie, iż pobieranie alkaliów w 18-procentowym NaOH w przypadku mas celulozowych siarczanowych przebiega znacznie wolniej i osiąga po 1 godz. wartości od 0,8 do 0,9 mola NaOH/C<sub>6</sub>, w przeciwieństwie do 0,95 i wyżej — w przypadku mas celulozowych siarczynowych, podczas gdy w przebiegu tworzenia się ksantogenianów celulozy (w zazwyczaj stosowanych przemysłowych warunkach) w zależności od czasu nie zachodzą żadne istotne różnice między obu rodzajami mas celulozowych. Przyczyną tzw. „niskiej zdolności do tworzenia wiskozy“ mas celulozowych siarczanowych należałoby więc szukać głównie w odmiennym zachowaniu się ksantogenowych włókien w procesie rozpuszczania. Przebieg rozpuszczania ksantogenianu w zależności od czasu badano, ze względów metodycznych, najpierw za pomocą siarczkowania emulsyjnego (4), w którym analogicznie do oznaczania MW według Bartunka, 0,5 g masy celulozowej z 200% CS<sub>2</sub> i z 50 ml NaOH o wzrastającym stężeniu (5—12%) przeprowadzano w wiskozę i po różnym czasie trwania reakcji oznaczano miareczkowo rozpuszczoną ilość celulozy. Wyniki z kolei nasunęły pogląd, że o szybkości procesu rozpuszczania wyraźnie decyduje „przedyfundowanie“ dostatecznie sksantogenowanych łańcuchów lub wiązek łańcuchów celulozy. Rozpuszczanie mas celulozowych nie hydrolizowanych wstępnie było w stadium początkowym silnie hamowane; przez hydrolizę wstępną lub następczą można było znacznie temu zapobiec. Specjalnie pouczające było porównanie szybkości początkowej rozpuszczania różnych mas celulozowych w zależności od stężenia NaOH (rys. 2a i b); podczas gdy w przypadku mas celulozowych siarczynowych ilość substancji ulegających rozpuszczaniu w ciągu 30' silnie wzrastała przy stężeniach NaOH między 7% a 9%, to w przypadku mas celulozowych siarczanowych bez wstępnej hydrolizy, jak również lintersów — pozostawała ona praktycznie na sta-



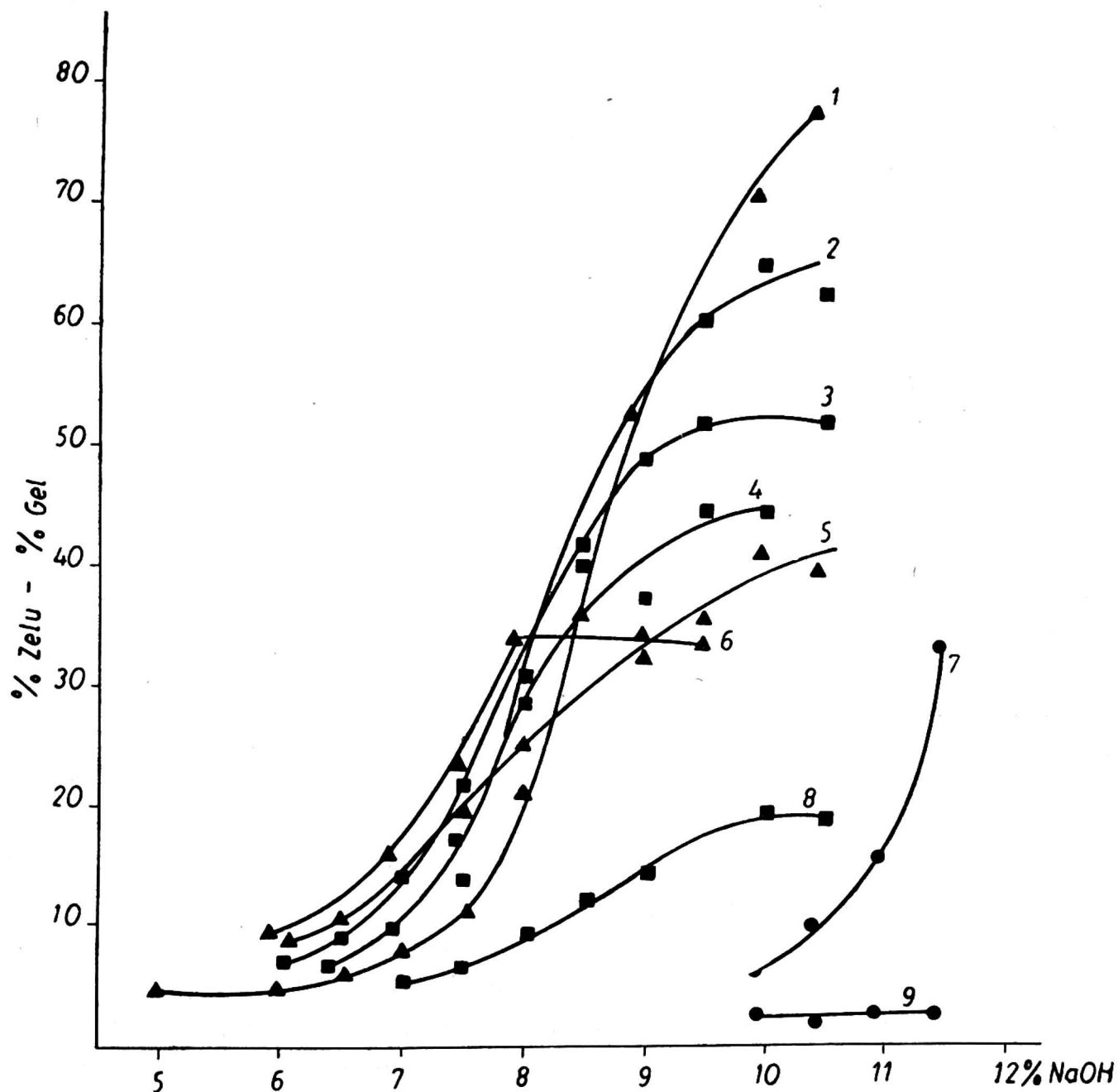
Rys. 2 a. Rozpuszczalność po 30 min. mas siarczanowych w zależności od stężenia NaOH

Fig. 2 a. Effect of NaOH concentration on solubility (after 30 min) of sulfate pulps

- 1 — Masa sosnowa siarczanowa (Wittenberge) (Pine sulfate pulp) (Wittenberge)
- 2 — Masa świerkowa siarczanowa następnie hydrolyzowana (Spruce sulfate pulp post hydrolysed)
- 3 — Masa bukowa siarczanowa wstępnie hydrolyzowana (Hencowce) (Beech sulfate pulp pre-hydrolysed) (Hencovce)
- 4 — Masa bukowa siarczanowa następnie hydrolyzowana (Beech sulfate pulp post hydrolyzed)
- 5 — Masa świerkowa siarczanowa wstępnie hydrolyzowana (Spruce sulfate pulp prehydrolysed)
- 6 — Masa świerkowa siarczanowa (Spruce sulfate pulp)
- 7 — Masa sosnowa siarczanowa (Pine sulfate pulp)
- 8 — Masa bukowa siarczanowa (Beech sulfate pulp)

łym poziomie. Masy celulozowe siarczanowe wstępnie hydrolizowane zajmowały miejsce pośrednie.

Dla jednoznacznego, eksperymentalnego udowodnienia uważaliśmy za celowe dokładniejsze zbadanie procesu rozpuszczania na samych włóknach ksantogenianowych, zwłaszcza, że dostępna nam literatura fachowa nie



Rys. 2 b. Rozpuszczalność po 30 min. mas siarczynowych i lintersów w zależności od stężenia NaOH

Fig. 2 b. Effect of NaOH concentration on solubility (after 30 min.) of sulfite pulps and cotton linters

- 1 — Masa bukowa obojętno-siarczynowa (Beech neutral-sulfite pulp)
- 2 — Masa świerkowa siarczynowa (Bengtforss) (Spruce sulfite pulp) (Bengtforss)
- 3 — Masa świerkowa siarczynowa (Pirna) (Spruce sulfite pulp) (Pirna)
- 4 — Masa świerkowa siarczynowa (Modosilk extra) (Spruce sulfite pulp) (Modosilk extra)
- 5 — Masa bukowa siarczynowa (Pirna) (Beech sulfite pulp) (Pirna)
- 6 — Masa bukowa siarczynowa (Lenzing) (Beech sulfite pulp) (Lenzing)
- 7 — Lintersy następczo hydrolizowane (Cotton linters post hydrolysed)
- 8 — Masa świerkowa siarczynowa (Modocord extra) (Spruce sulfite pulp) (Modocord extra)
- 9 — Lintersy (Temming) (Cotton linters) (Temming)

zawierała żadnych danych dotyczących tego zagadnienia. Dlatego też omówimy szczegółowiej wyniki otrzymane dla różnych mas celulozowych, aby następnie bliżej rozpatrzeć możliwe przyczyny zaobserwowanych przez nas różnic w zachowaniu się poszczególnych rodzajów mas celulozowych w czasie rozpuszczania.

Nasze badania przebiegu rozpuszczania ksantogenianów celulozy w zależności od czasu przeprowadziliśmy w oparciu o niedawno wydane, podstawowe prace Ueberreitera (5), dotyczące kinetyki rozpuszczania frakcjonowanych polistyrenów. Prace te doprowadziły do stwierdzenia zależności szybkości rozpuszczania od ciężaru cząsteczkowego, odpowiednio do równania

$$v = \frac{v_0}{M^A} \cdot e^{-E_A/RT}$$

w którym  $v$  oznacza zmierzoną szybkość rozpuszczania w g/min, otrzymaną z refraktometrycznych pomiarów stężenia substancji rozpuszczonej w odpowiednich odstępach czasu. Przy zastosowaniu podobnej metodyki do wyprasek celulozo-ksantogenianów należało się liczyć z całym szeregiem dodatkowych trudności (w porównaniu z użytymi przez Ueberreitera próbkami polistyrenu) spowodowanych: po pierwsze — polidispersją ksantogenianów, jeśli idzie o długość łańcuchów i stopień podstawienia, po drugie — możliwością silniejszego pęcznienia całości wyprasek w roztworze wodnym NaOH, służącym jako rozpuszczalnik, po trzecie — zawartością rozpuszczalnych w ksantogenianie produktów ubocznych (siarczek i trójtlen węgla), które mogą wywierać wpływ na rozpuszczanie i po czwarte — pozostałym jeszcze, być może, pomimo stosowania wysokich ciśnień, wpływem morfologicznej struktury włókien. Następujący sposób postępowania okazał się przydatny dla naszych celów, przy czym niezależne oznaczenia równoległe szybkości rozpuszczania ksantogenianów wykazywały powtarzalność  $\pm 10\%$  wzgl.: rozwłóknioną alkalicelulozę o zwykłym składzie, po odpowiednim dojrzewaniu, poddawano siarczkowaniu w kolbach kulistych o pojemności 100 ml w temp.  $35^\circ\text{C}$ , przy czym czas trwania reakcji zależny był od ilości dodanego  $\text{CS}_2$ . Dla serii pomiarów dotyczących wpływu różnych własności celulozy jak również stężenia i temperatury roztworu ługu sodowego, dodatek  $\text{CS}_2$  wynosił  $40\%$ , a czas trwania reakcji 60 min. Przed próbą rozpuszczania próbkę ksantogenianu w ilości około 5 g prasowano w ciągu 5 min. na tabletkę, w formie tłocznej ze stali V4A (średnica 45 mm, wysokość 60 mm), za pomocą prasy hydraulicznej, a następnie formę tłoczną wraz z tabletką wstawiano do króćca o objętości 1 ltr. z 750 ml roztworu NaOH o żądanej temperaturze. Próby rozpuszczania prowadziliśmy w ultratermostacie (stałość temperatury  $0,1^\circ\text{C}$ ), przy czym ogólny czas

trwania próby wynosił 180 min. a szybkość mieszania za pomocą szklanego mieszadła — 150 obr/min. W większości serii próbnych stężenie NaOH wynosiło 4%. Dla oznaczania rozpuszczonej ilości ksantogenu pobierano co 30 min. próbki roztworu, po 10 ml każda, w których po usunięciu CS<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S, oznaczano zawartość celulozy przez spalanie na mokro z dwuchromianem potasu.

Dane dotyczące użytych przez nas mas celulozowych, podaje tabela 1.

Tabela 1

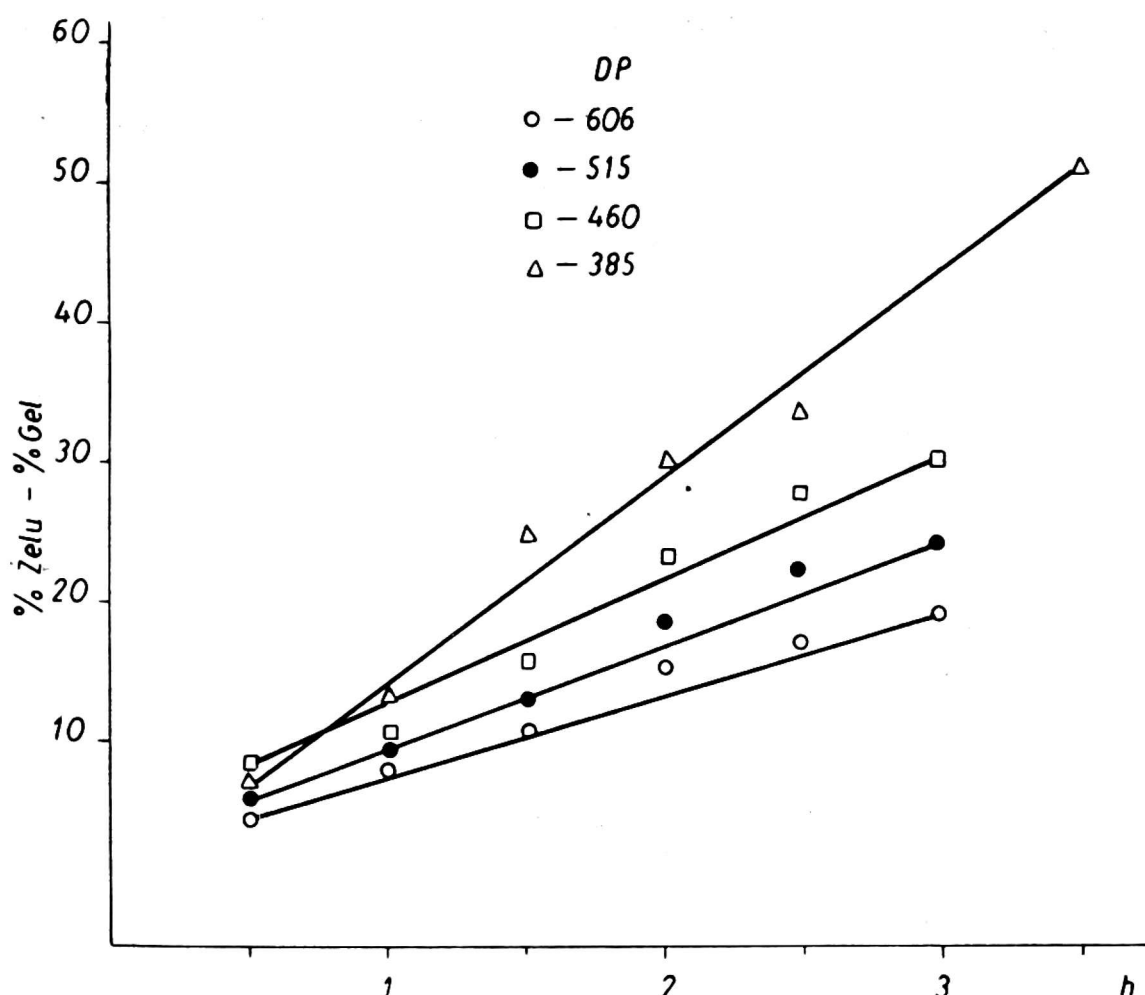
Masy celulozowe wyjściowe

Rodzaj masy celulozowej	Zawartość alfacelulozy %	Stop. polimery- zacji według DOERINGA'a	Zdolność do tworzenia wiskozy
Sw. Sy I	95,5	1200	dobra
Sw. Sy II	92,1	710	bardzo dobra
Sw. Sy III	89,1	770	średnia
Sw. Sa hydrolizowana wstępnie	96,5	720	dobra
Sw. Sa niehydrolizowana wstępnie	91,2	749	bardzo zła
Buk Sy	87,3	820	średnia
Buk Sa hydr. wstępnie	91,0	585	zła
Buk Sa niehydr. wstępnie	90,1	863	bardzo zła
Lintersy	99,5	1800	zła

Przez dobór odpowiednich warunków wstępnego dojrzewania utrzymywano stale w próbach ksantogenu i rozpuszczania, interesujący z punktu widzenia produkcji wiskozy, stopień polimeryzacji w zakresie między 350 i 600.

Jak pokazano na kilku przykładach na rys. 3, zachodziła we wszystkich wypadkach, przynajmniej dla czasu rozpuszczania do 120 min., liniowa zależność między rozpuszczoną ilością a czasem rozpuszczania.

W przeciwieństwie do danych Ueberreitera nie mogliśmy w żadnym przypadku zaobserwować okresu indukcyjnego, prawdopodobnie na skutek występującego na samym początku pęcznienia naszych ksantogenu włókien. Największy wpływ na szybkość rozpuszczania miał we wszystkich przypadkach stopień polimeryzacji alkalicelulozy względnie ksantogenu celulozy, przy czym szybkość rozpuszczania znacznie wzrastała wraz z postępującą degradacją. Zgodnie z Ueberreiterem okazało się, że odpowiednio do równania  $\log v = k - A \log DP$  zachodzi liniowa zależność między logarytmami średniej szybkości rozpuszczania i stopnia polimeryzacji dla określonej masy celulozowej, przy czym porównanie otrzymanych prostych (rys. 4) w skali podwójnie logarytmicznej pozwoliło wyraźnie rozpoznać wpływ różnych mas celulozowych, niezależnie

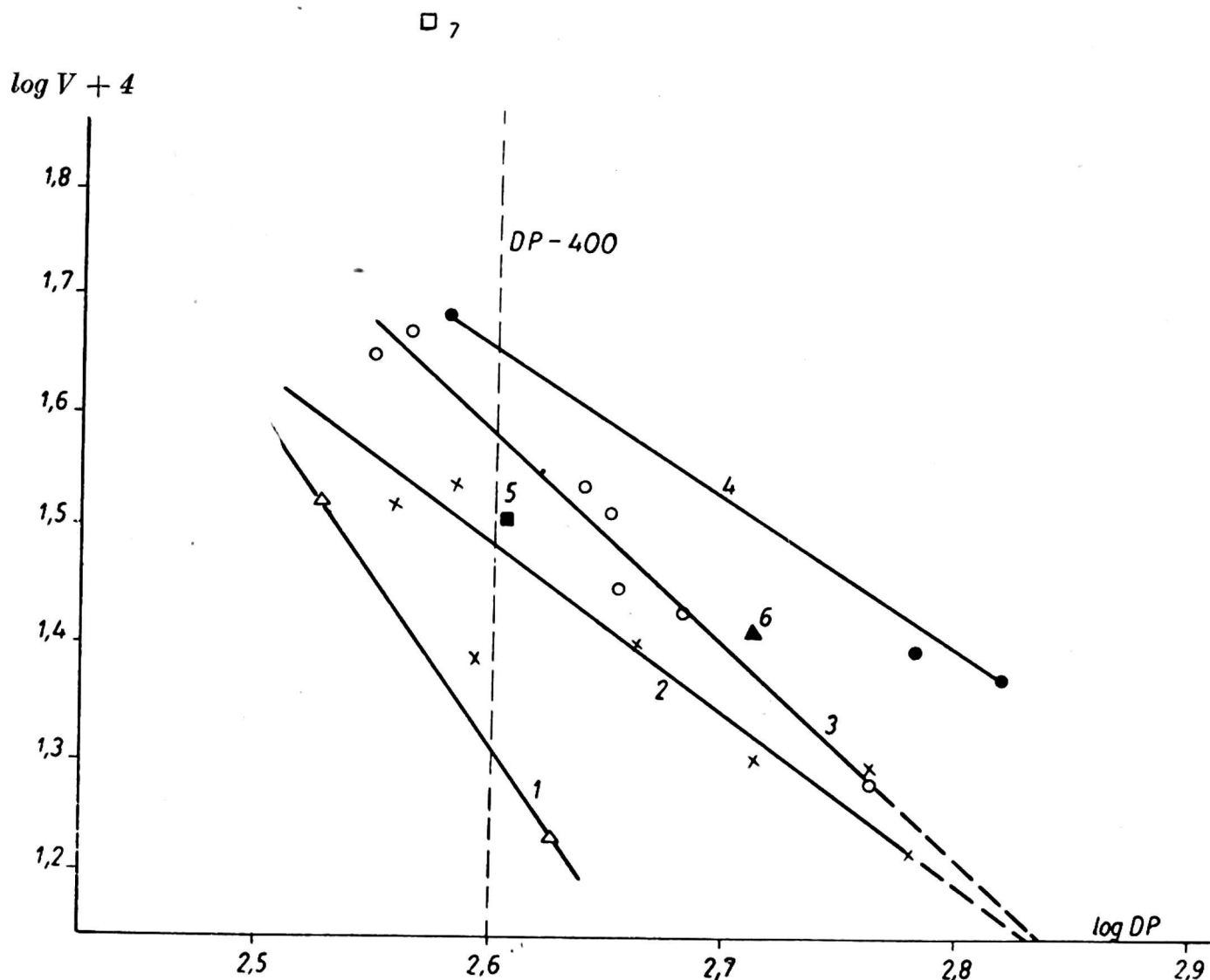


Rys. 3. Przebieg rozpuszczania celulozoksantogenianów z masy bukowej siarczynowej (Pirna) w zależności od czasu

Fig. 3. Dissolution of cellulose xanthates from beech sulfite pulp (Pirna) in dependence of time

od wpływu stopnia polimeryzacji. Szybkość rozpuszczania zmniejsza się (przy tym samym stopniu polimeryzacji) w następującej kolejności: św. sy — buk sy — św. sa bez hydr. wst. — buk sa bez hydr. wst. Oprócz wpływu metody gotowania występuje więc również pewna zależność szybkości rozpuszczania od rodzaju drewna, jednakże zależność ta — podobnie jak w przypadku ksantogenowania emulsyjnego — jest mniejsza niż wpływ metody gotowania, który jest decydujący. Hydroliza następcza masy roztworzonej w środowisku kwaśnym powoduje bardzo duży wzrost rozpuszczalności, podczas gdy między masami siarczynowymi a siarczanowymi hydrolizowanymi wstępnie, w stosowanych tutaj warunkach siarczkowania i rozpuszczania, nie daje się stwierdzić żadna istotna różnica. Również w obrębie grupy mas siarczynowych na szybkość rozpuszczania, którą oczywiście należy zawsze porównywać przy tym samym stopniu polimeryzacji, nie mają wpływu ani zawartość alfa-celulozy, a więc stopień uszlachetniania mas wyjściowych, ani określana przez wartość filtracyjną zdolność do tworzenia wiskozy. Wykorzystanie takich





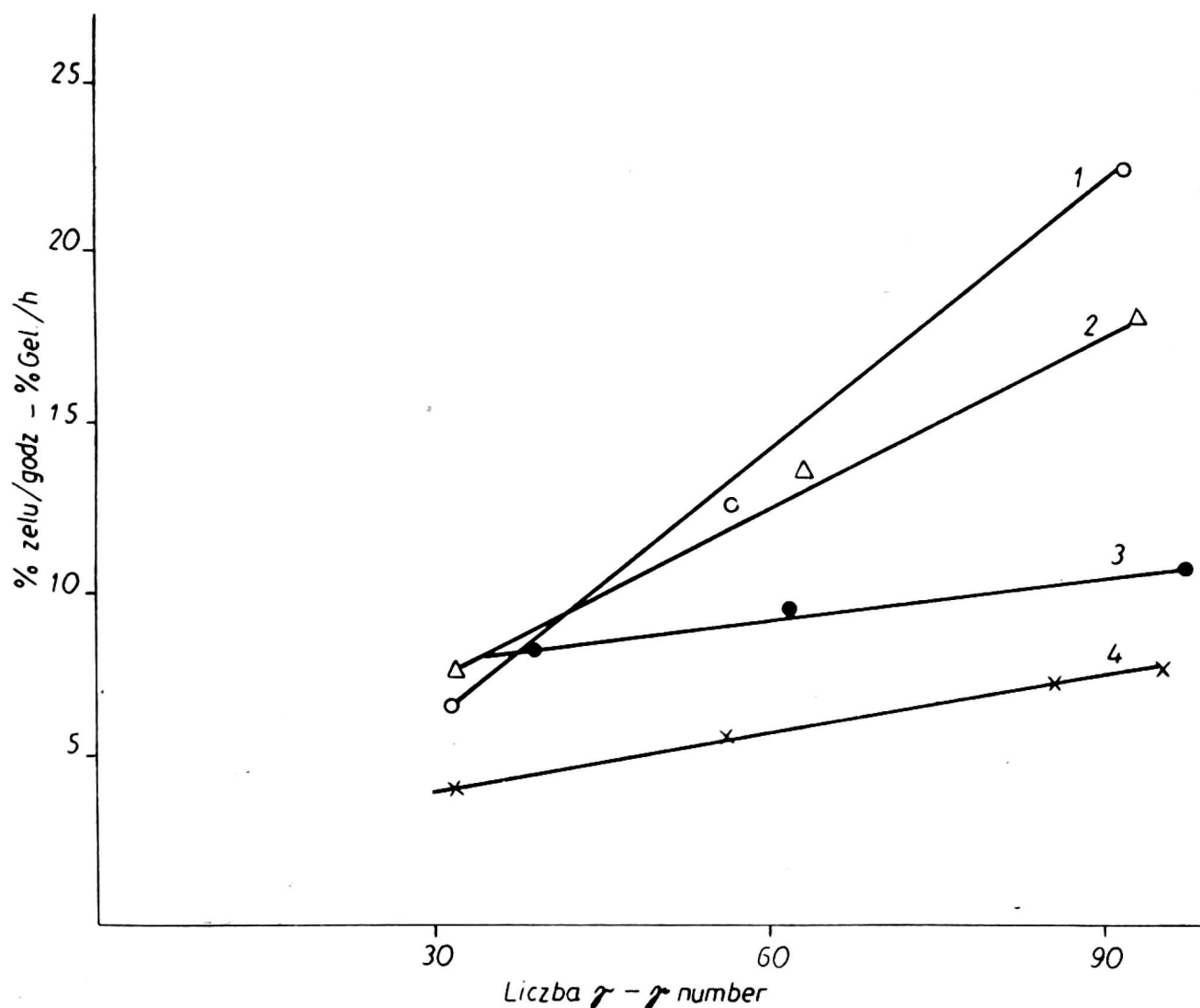
Rys. 4. Zależność szybkości rozpuszczania celulozoksantogenianów od rodzaju masy celulozowej i jej stopnia polimeryzacji

Fig. 4. Effect of pulp sort and its DR on the dissolution rate of cellulose xanthates

- 1 — Masa bukowa siarczanowa (Beech sulfate pulp)
- 2 — Masa bukowa siarczynowa (Beech sulfite pulp)
- 3 — Masa świerkowa siarczynowa (Spruce sulfite pulp)
- 4 — Lintersy (Cotton linters)
- 5 — Masa bukowa siarczanowa wstępnie hydrolizowana (Beech sulfate pulp prehydrolysed)
- 6 — Masa świerkowa siarczanowa wstępnie hydrolizowana (Spruce sulfate pulp prehydrolysed)
- 7 — Masa świerkowa siarczynowa następczo hydrolizowana (Spruce sulfite pulp post hydrolysed)

prób rozpuszczania ksantogenianów, jako kryterium przerabialności mas celulozowych włókienniczych, nie jest więc możliwe.

Dalsze znaczne różnice między masami celulozowymi siarczynowymi a siarczanowymi stwierdziliśmy zmieniając niektóre warunki produkcji wiskozy, a mianowicie stopień podstawienia (liczba gamma), temperatura rozpuszczania oraz stężenie roztworu ługu sodowego. Jak wykazuje rys. 5 dla szeregu ksantogenianów celulozy o różnych liczbach gamma: 30, 60 i 90, szybkość rozpuszczania na ogół zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia podstawienia i to znacznie silniej w przypadku mas celulozowych siarczynowych niż siarczanowych zwykłych i wstępnie hydrolizowanych. Również przez hydrolizę następczą nie osiąga się w przypadku mas siar-



Rys. 5. Wpływ „liczby gamma“ na szybkość rozpuszczania celulozoksantogenianów

Fig. 5. Effect of „gamma number“ on the solution rate of cellulose xanthates

- 1 — Masa świerkowa siarczynowa (Pirna), DP 480 (Spruce sulfite pulp) (Pirna) DP 480)  
 2 — Masa bukowa siarczynowa (Pirna), DP 550 (Beech sulfite pulp (Pirna), DP 550)  
 3 — Masa Cordicell następnie hydrolyzowana, DP 470 (Cordicell pulp post hydrolysed, DP 470)  
 4 — Masa Cordicell, DP 450 (Cordicell pulp, DP 450)

czanowych tego silnego wzrostu, obserwowanego w przypadku mas siarczynowych; roztwarzanie alkaliczne prowadzi, jak widać, do zmiany struktury celulozy — zmiany, która ma charakter nieodwracalny. Wpływ temperatury rozpuszczania badano na ksantogenianach z masy celulozowej siarczynowej świerkowej i bukowej, siarczanowej świerkowej hydrolyzowanej wstępnie i lintersach. Zależność szybkości rozpuszczania od temperatury była dla św. sy i buk sy z jednej strony, a dla św. sa hydr. wstęp. i lintersów z drugiej — bardzo różna; dla pozornej energii aktywacji procesu rozpuszczania otrzymaliśmy następujące wartości:

św. sy	14,7 kcal/mol	św. sa hydr. wst.	4,6 kcal/mol
buk sy	9,7 kcal/mol	lintersy	2,6 kcal/mol

Można stąd, z pewnym prawdopodobieństwem, wyciągnąć wniosek, że w przypadku lintersów i masy siarczanowej proces rozpuszczania jest

zależny tylko od dyfuzji, podczas gdy w przypadku masy siarczynowej bukowej, a przede wszystkim świerkowej, o szybkości przebiegu rozpuszczania decyduje głównie chemiczna przemiana. Kilka serii prób przy różnych stężeniach roztworu NaOH przemawiało również za takim ujęciem zagadnienia, podczas gdy przy przejściu z 2-procentowego na 4-procentowy roztwór szybkość rozpuszczania silnie wzrastała tylko w przypadku masy siarczynowej świerkowej, natomiast dla innych mas wzrost ten był znacznie słabszy.

Dla interpretacji naszych spostrzeżeń przyjmujemy, że w przypadku mas celulozowych siarczynowych świerkowych o szybkości rozpuszczania ksantogenianów celulozy decyduje głównie reakcja chemiczna, a mianowicie przeestryfikowanie grup ksantogenowych, co prowadzi do bardziej równomiernego rozdzielania tych grup między poszczególne reszty glikozowe cząsteczki celulozy, a tym samym do silnej i równomiernej solwatacji wzdłuż całego łańcucha, umożliwiającej proces rozpuszczania. Podczas rozpuszczania ksantogenianu masy celulozowej świerkowej siarczynowej, mechanizm przeksantogenowania może, jak widać, przebiegać w sposób niezakłócony, za czym przemawia również stwierdzona tutaj energia aktywacji 14,7 kcal/mol, która w przybliżeniu równa jest wartościom 13—16 kcal/mol, otrzymanym dla samego tworzenia się ksantogenianów. Ksantogenując masę siarczynową bukową, należy się natomiast liczyć z pewnym zwolnieniem reakcji na skutek większej grubości ścianek włókien sklerenchymatycznych buka. Na opóźniające działanie tych włókien w procesie alkalizowania i ksantogenowania emulsyjnego wskazywaliśmy już poprzednio (2,4). Natomiast w przypadku mas celulozowych siarczanowych i lintersów, o szybkości rozpuszczania decyduje w pierwszym rzędzie powolna dyfuzja solwatyzowanych łańcuchów celulozo-ksantogenianów z zespołu włókien. Podczas gdy w przypadku lintersów takie hamowanie dyfuzji, decydujące o szybkości, wydaje się poniekąd zrozumiałe, ze względu na bardzo wysokie boczne uporządkowanie łańcuchów, interpretacja analogicznego zachowania się mas siarczanowych jest bardziej skomplikowana, ponieważ — jak to wykazaliśmy m. in. za pomocą różnego rodzaju pomiarów dostępności (formylowanie, cyjanoetylowanie) — dostępność masy siarczanowej dla różnych chemicznych reakcji wymiany w zespole włókien nie jest mniejsza niż masy siarczynowej.

Na podstawie szeregu publikacji, które ukazały się w ostatnich 15 latach, a zwłaszcza na podstawie prac Giertza (6) i Jayme'a (7), należy raczej przyjąć, że w przypadku mas siarczanowych przyczyny hamowania dyfuzji w procesach rozpuszczania szukać należy głównie w jakichś usieciowaniach bocznych między łańcuchami celulozy. W sprawie tej rozważa się różne możliwości: według opinii podzielonej również przez Giertza,

chodzi tu o mostki wartościowości głównych, które znajdują się już w rodzimej strukturze drewna i które w toku roztwarzania siarczynowego z nadmiarem  $\text{SO}_2$  ulegają rozerwaniu, natomiast w gotowaniu alkalicznym mostki te zostają zachowane i one to wywołują znane już trudności podczas dalszego przerobu chemicznego tych mas. Jayme i szereg innych autorów przyjmuje natomiast, że różnice strukturalne między masami celulozowymi siarczynowymi a siarczanowymi powstają dopiero w toku samego roztwarzania alkalicznego względnie w toku następującego po nim procesu suszenia, gdy na skutek procesu pęcznienia w środowisku alkalicznym i następującego po tym odpęczniania tworzą się mostki wodorowe między łańcuchami celulozy. Objawia się to, z punktu widzenia morfologii włókien, w sposobie ułożenia się mikrofibryl w masie siarczanowej, podczas gdy w gotowej masie siarczynowej mikrofibryle znajdują się w stanie „zindywidualizowanym“, co powoduje powszechnie znaną lepszą mielność tych mas, tj. zdolność daleko szybszego podwyższania stopnia smarność. Wyniki osiągnięte przez szereg autorów, m. in. przez Yllnera, Hamiltona, Croona i Jacopiana prowadzą do wniosku, że dla wytworzenia wiązań poprzecznych w masach celulozowych siarczanowych istotne znaczenie ma zawartość hemiceluloz w drewnie. W czasie alkalicznego gotowania trzeba się liczyć zarówno z chemicznym przeobrażeniem tego materiału hemicelulozowego — tutaj przykładowo wchodziłoby w grę „uodpornianie się“ pentozanów na skutek oddzielenia się łańcuchów bocznych — jak i ze zmianą rozmieszczenia przestrzennego tego materiału w obrębie ścianek komórek roślinnych. Oba czynniki mogłyby sprzyjać roli osłony z hemiceluloz jako pewnego rodzaju „lepiszcza“ między mikrofibrylami, i jest już rzeczą jasną, że masy siarczanowe z hydrolizą wstępną, z których częściowo usunięto hemicelulozy przed gotowaniem, zajmują jakies pośrednie położenie między niepoddawanymi wstępnej hydrolizie masami siarczanowymi a masami siarczynowymi.

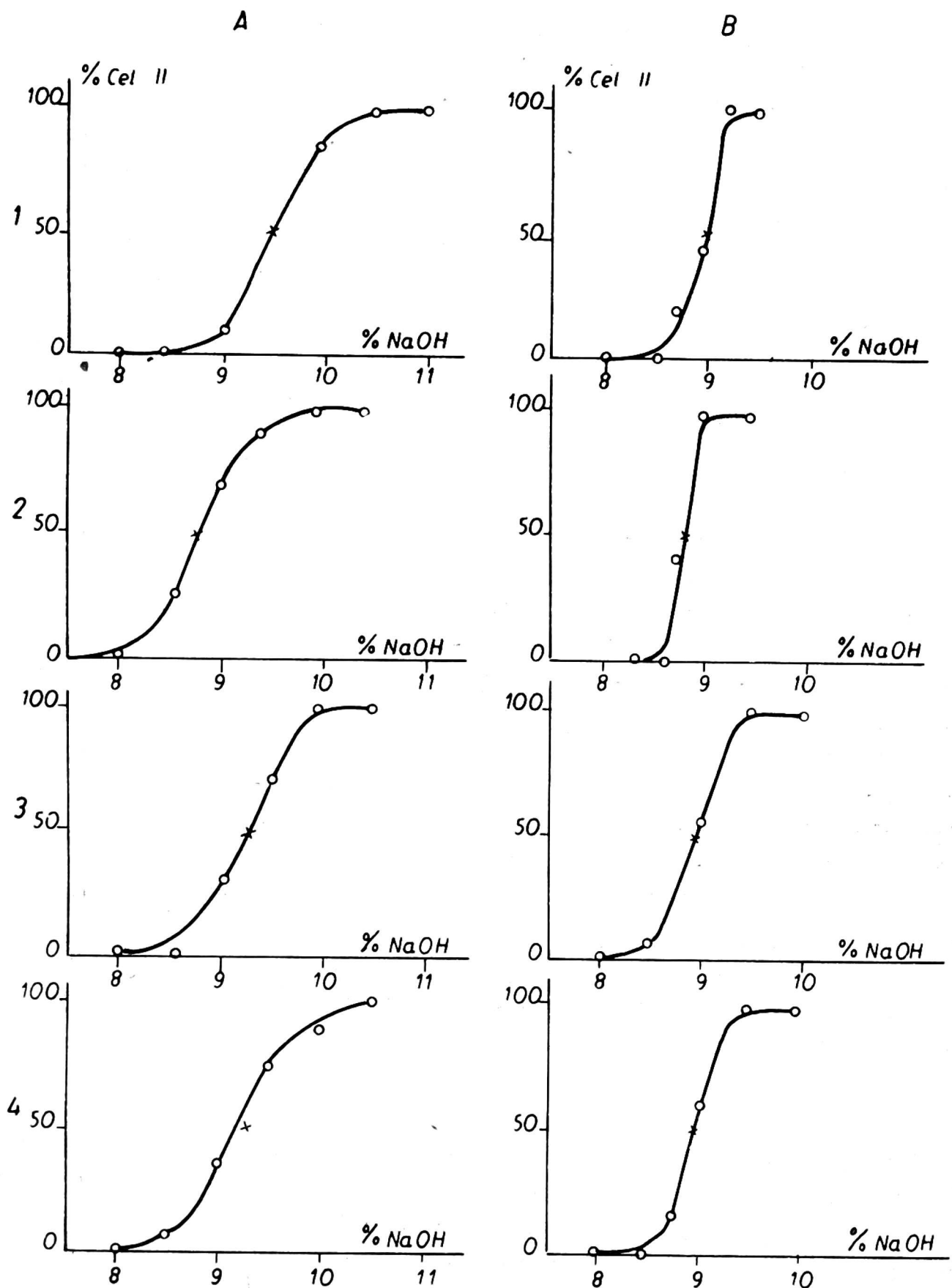
Zainteresowało nas następnie zagadnienie, czy i w jakim stopniu poszczególne rozważane czynniki jak:

- 1) rodzime usieciowanie wartościowości głównych (stabilne w alkaliach, lecz niestałe w kwasie),
- 2) procesy pęcznienia i odpęczniania łańcuchów celulozowych w czasie roztwarzania alkalicznego,
- 3) zjawiska rogowacenia w czasie suszenia,
- 4) współdziałanie odpornych hemiceluloz jako lepiszcza

są przyczyną wiadomych trudności przeprowadzania w wiskozę mas celulozowych siarczanowych. Jako doświadczalny przyczynek do tego zagadnienia, wykonaliśmy badania nad wpływem różnych sposobów suszenia na zdolność mas celulozowych siarczynowych i siarczanowych do tworzenia wiskozy, następnie — nad przydatnością holocelulozy z drewna

świerkowego, otrzymanej za pomocą chlorynu i w różny sposób następnie traktowanej do tworzenia wiskozy, a w końcu nad tym, czy i w jakim stopniu wybielona masa celulozowa siarczynowa włókiennicza ze świerku nabiera charakteru masy celulozowej siarczanowej przez dodatkowe gotowanie alkaliczne pod ciśnieniem z dodatkiem hemiceluloz i bez. Niektóre z uzyskanych wyników zostaną teraz omówione w drugiej części referatu. Jako kryteria zdolności do tworzenia wiskozy przyjęto: po pierwsze — rentgenograficzną krzywą merceryzacji tzn. przebieg przemiany siatki krystalicznej na Na — Cel. I (wzgl. na Cel. II po zobojętnieniu próbki), po drugie — krzywe wartości merceryzacji (MW) tzn. wzrost udziału frakcji rozpuszczalnych wraz ze wzrostem stężenia NaOH podczas ksantogenowania emulsyjnego z dużym nadmiarem CS<sub>2</sub>, przy czym badano zarówno wartości w stanie równowagi jak i szybkość początkową rozpuszczania.

Do badania wpływu suszenia na zdolność do tworzenia wiskozy służyły nigdy nie suszone masy: siarczynowa (87,5% alfacelulozy, stopień polimeryzacji 774) i siarczanowa nie hydrolizowana wstępnie (90,0% alfa-celulozy, stopień polimeryzacji 862), które badano każdorazowo w stanie wilgotnym (około 70% H<sub>2</sub>O), powietrzno-suchym (około 7% H<sub>2</sub>O), absolutnie suchym (około 0,1% H<sub>2</sub>O) i wysuszonym drogą zamrażania (około 0,4% H<sub>2</sub>O). Rentgenograficzne krzywe merceryzacji (rys. 6) przedstawiają przebieg znany już z innych prac (8, 9); szerokość interwału między 10-procentową a 90-procentową przemianą na Cel. II jest znacznie mniejsza dla masy siarczynowej (około 0,7% NaOH) niż dla masy siarczanowej (około 1,3% NaOH). Wpływ suszenia, przekraczający z pewnością granice błędu tej metody, występuje jedynie przy porównywaniu wilgotnych próbek z próbkami suszonymi w dowolny sposób, przy czym sposób suszenia nie ma tu widocznie istotnego wpływu. Dla obu mas stężenie c<sub>50</sub> NaOH, wymagane dla przemiany siatki krystalicznej w 50%, jest niższe dla mokrych próbek niż dla suchych, a mianowicie różnica ta wynosi w przypadku masy siarczanowej 0,7% NaOH, natomiast w przypadku masy siarczynowej — tylko 0,25% NaOH. Podczas gdy na podstawie krzywych równowagi MW (czas reakcji około 20 godz.) ksantogenowania emulsyjnego nie można było stwierdzić dla obu mas żadnego wpływu suszenia, wyłoniły się pewne różnice w szybkościach początkowych rozpuszczania (czas reakcji: 30 min.). W przypadkach masy siarczynowej rozpuszczalność w całym zakresie badanych stężeń NaOH była dla mokrej próbki nieco niższa niż dla powietrzno-suchej, prawdopodobnie na skutek opóźnionej dyfuzji mieszanki reakcyjnej do napęczniałych wodą włókien, podczas gdy mokra masa siarczanowa, przynajmniej w zakresie niższych stężeń NaOH, rozpuszczała się prędzej aniżeli powietrzno-sucha. Okazało się, że próbki obu mas, wysuszone drogą za-



Rys. 6. Przemiana siatki krystalicznej  $cel_I \rightarrow cel_{II}$  w zależności od stężenia NaOH

Fig. Effect of NaOH concentration on transformation of crystal lattice  $cel_I \rightarrow cel_{II}$ .

A — Masa świerkowa siarczanowa (Spruce sulfate)

1 — powietrznie sucha (air dry)

2 — mokra (wet)

3 — bezwzględnie sucha (bone dry)

4 — wysuszona przez zamrożenie (freeze dried)

B — Masa świerkowa siarczynowa (Spruce sulfite)

1 — powietrznie sucha (air dry)

2 — mokra (wet)

3 — bezwzględnie sucha (bone dry)

4 — wysuszona przez zamrożenie (freeze dried)

mrażania, wolniej się rozpuszczały niż analogiczne próbki powietrzno-suche lub absolutnie suche i wykazywały również wyraźnie niższą wartość  $L_{10}$ .

Nasze badania zdolności holocelulozy świerkowej, traktowanej następnie w różnorodny sposób, do tworzenia wiskozy mogą być omówione tylko z pewnymi zastrzeżeniami. Po pierwsze — ponieważ, ze względu na daleko mniej ostre rentgenogramy, ustalenie ilościowe rentgenograficznej krzywej merceryzacji nie mogło być dokonane w sposób równie pewny jak w przypadku mas celulozowych drzewnych, po drugie — ponieważ poszczególne preparaty wykazywały bardzo różną zawartość pozostałej ligniny, która to zawartość może mieć bez wątpienia wpływ na użyte kryteria zdolności do tworzenia wiskozy. Tabela 2 podaje kilka danych analitycznych dla naszych preparatów, które używaliśmy to w mokrym, to w powietrzno-suchym stanie.

Tabela 2

Rzut oka na użyte preparaty holocelulozy

Preparat	DP w roz- tworze amino- miedzio- wym	Lignina pozostała %	Pentozany %
Holoceluloza świerkowa	700	5,3	11,8
Holoceluloza ekstrahowana 8-procentowym NaOH/25° C	710	2,2	5,0
Holoceluloza hydrolizowana 0,5 normalnym HCl/80° C 15 godz.	700	4,1	7,1
Holoceluloza gotowana w ługu warz. Sa w 170° C	570	0,5	4,8

Bardzo duża szerokość interwału rentgenograficznej krzywej merceryzacji nietraktowanej holocelulozy uległa nieznacznemu zmniejszeniu na skutek alkalicznej ekstrakcji na zimno, a na skutek hydrolizy kwaśnej, a także następczego gotowania alkalicznego — uległa zmniejszeniu w większym stopniu. Najbardziej stromy przebieg wykazywała próbka hydrolizowana, pomimo, że charakteryzowała się stopniem polimeryzacji wyższym o 130 jednostek w stosunku do próbki następczo gotowanej alkalicznie i wyższą zawartością pozostałej ligniny.

Mokre i suche próbki nietraktowanej i następczo hydrolizowanej holocelulozy prawie się nie różniły wartością  $c_{50}$ , jednakże w przypadku wilgotnych próbek ekstrahowanych alkaliom lub następczo gotowanych alkalicznie wartości  $c_{50}$  były wyraźnie niższe niż w przypadku analogicznych suchych próbek. Krzywe MW wykazywały tę samą na ogół tendencję, co i rentgenograficzne krzywe merceryzacji, a mianowicie wzrastającą stromość krzywych rozpuszczania (wartości w stanie równowagi jak

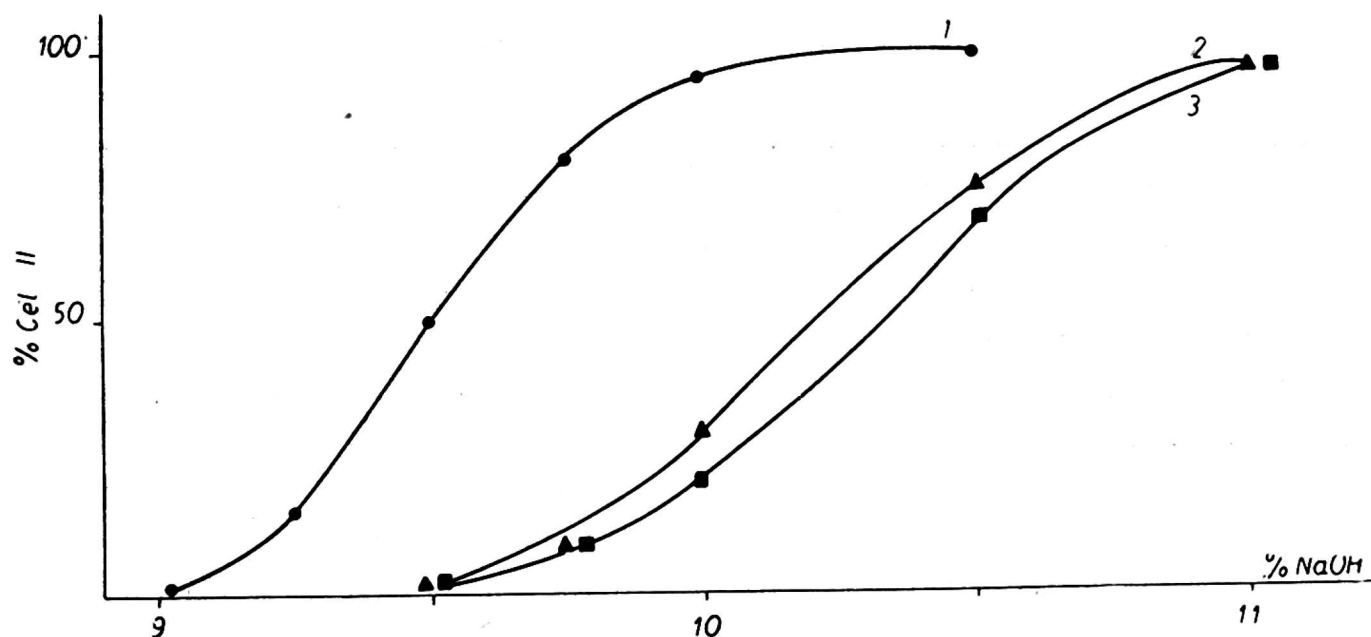
również szybkość początkowa) w kolejności: nietraktowana celuloza — próbka ekstrahowana alkaliem na zimno — próbka następnie gotowana alkalicznie — próbka hydrolizowana. Na ogół biorąc, można stwierdzić, że z holocelulozy świerkowej otrzymuje się, po dodatkowej hydrolizie kwaśnej, preparaty, które pod względem zachowania się podczas przeprowadzania w wiskozę są podobne do masy siarczynowej, podczas gdy w wyniku następczego gotowania alkalicznego pod ciśnieniem otrzymuje się próbki masy o charakterze bardziej zbliżonym do masy siarczanowej. Różnice w zdolności do tworzenia wiskozy między masami celulozowymi siarczynowymi a siarczanowymi można, jak widać, odtworzyć również przez odpowiednie traktowanie następcze już w wysokim stopniu zdelignifikowanego preparatu holocelulozy.

Bardzo pouczające dla wyjaśnienia „efektu masy siarczanowej“ występującego przy dalszej przeróbce chemicznej mas, roztwarzanych różnymi metodami, wydają nam się wyniki, które uzyskaliśmy używając mas celulozowych siarczynowych włókienniczych ze świerka, poddanych dodatkowo alkalicznemu gotowaniu pod ciśnieniem. Jako masy wyjściowe użyto wspomnianą już kilkakrotnie nieuszlachetnioną masę siarczynową ze świerka o zawartości 87,5% alfa-celulozy i uszlachetnioną na gorąco siarczynową masę celulozową kordową ze świerka o zawartości 95,5% alfa-celulozy i stopniu polimeryzacji w roztworze amino-miedziowym ok. 1200. Masy poddano jednogodzinnemu gotowaniu w temp. 160°C, stosując stężenie NaOH 4% lub też 3%, z dodatkiem lub bez dodatku hemiceluloz. W pierwszej próbie dodano bezpośrednio do ługu warzelnego hemicelulozy ze świerka, wyodrębnione z holocelulozy, w drugiej — jako źródło celuloz służyły zrębki, zawieszane w oddzielnym pojemniku sitowym w czasie gotowania w autoklawach. W obu masach celulozowych siarczynowych wywołano przez gotowanie następcze te same zmiany w zdolności do tworzenia wiskozy; wystarczy zatem omówić je na podstawie rys. 7 i 8, które przedstawiają wyniki dla „gotowanej następczo“ siarczynowej masy celulozowej kordowej ze świerka. Rentgenograficzna krzywa merceryzacji przesuwają się po alkalicznym gotowaniu następczym znacznie w kierunku wyższych stężeń NaOH i, poza tym, przebiega znacznie bardziej płasko niż dla masy celulozowej wyjściowej. Wpływ hemiceluloz, wprowadzonych w postaci zrębków do reakcji, można zauważyć tylko jako tendencję, gdy próbka gotowana następczo z dodatkiem drewna jeszcze nieco trudniej daje się merceryzować niż próbka bez dodatku drewna. Również krzywa równowagi MW dla mas następczo gotowanych podnosi się stromo dopiero przy wyższych stężeniach NaOH i przebiega nieco bardziej płasko niż dla masy wyjściowej, pomimo, że należałoby oczekiwać wręcz przeciwnego wyniku ze względu na związane z gotowaniem następczym obniżenie stopnia polimeryzacji z 1200 na 740. Nie można stwier-



dzić różnic w przebiegu MW między próbkami gotowanymi z dodatkiem i bez drewna.

Ażebym jak najbardziej się zbliżyć do warunków technicznego procesu wiskozowego, wytworzyliśmy z nietraktowanej oraz z gotowanej następczo masy próbne wiskozy zawierające 7% celulozy i 6% NaOH, które, przez



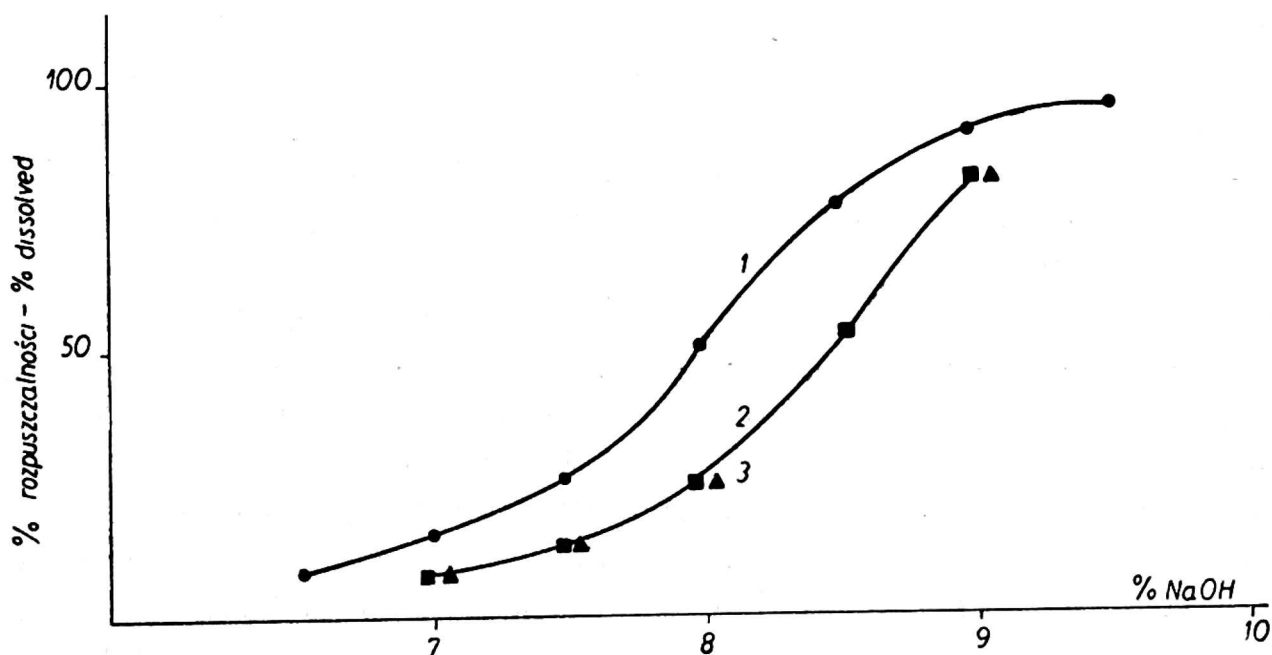
Rys. 7. Rentgenograficzne krzywe merceryzacji masy świerkowej siarczynowej Modocord extra

Fig. 7. Röntgenographic mercerization curves of spruce sulfite pulp (Modocord extra)

1 — Masa wyjściowa (Virgin pulp)

2 — Gotowana z 3% NaOH bez drewna (Cooked with 3% NaOH without wood chips)

3 — Gotowana z 4% NaOH z drewnem (Cooked with 4% NaOH with wood chips)



Rys. 8. Krzywe równowagi merceryzacji (MW) masy świerkowej siarczynowej Modocord extra

Fig. 8. MW — Mercerization equilibrium curves of spruce sulfite pulp (Modocord extra)

1, 2, 3 — jak na rys. 7 (as on fig. 7).

dobór odpowiednich warunków dojrzewania, miały ponadto ten sam stopień polimeryzacji — ok. 450; następnie badaliśmy ich filtracyjność przy dodatku różnej ilości CS<sub>2</sub>. Tabela 3 podaje (z uwzględnieniem poprawki na lepkość) wartości R<sub>v</sub>, które są tym wyższe, im lepsza jest filtracyjność.

Tabela 3

Wartości R<sub>v</sub> nietraktowanej oraz następnie gotowanej alkalicznie masy celulozowej siarczynowej ze świerka

Masa celulozowa	% CS <sub>2</sub>	Wartość R <sub>v</sub>
Masa św. sy nietraktowana	35	1500
	50	1500
Masa św. sy gotowana następnie w NaOH (bez dodatku drewna)	35	645
	50	875

Podczas gdy masa nietraktowana wykazuje doskonałe własności filtracyjne, a więc bardzo wysoką wartość R<sub>v</sub>, która, podobnie jak dla wszystkich mas celulozowych siarczynowych, przy dodatku CS<sub>2</sub> powyżej minimalnej granicy 30% jest niezależna od ilości CS<sub>2</sub>, to w próbce następnie gotowanej stwierdzono daleko niższe wartości R<sub>v</sub>, a więc gorszą zdolność tworzenia wiskozy, a poza tym, w pewnym zakresie, typowy dla mas cel. siarczanowych wzrost wartości R<sub>v</sub>, gdy podwyższa się ilość dodawanego CS<sub>2</sub> od 30 do 60%. Przez następnie gotowanie alkaliczne, w warunkach łagodnego roztwarzania siarczanowego, siarczynowa masa celulozowa włókiennicza uzyskała więc w daleko idącym stopniu własności masy siarczanowej tak, że biorąc pod uwagę szereg różnych kryteriów należy ją traktować jako trudniejszą do przeprowadzenia w wiskozę.

Jakie wnioski można wyciągnąć z opisanych tutaj wyników odnośnie przyczyn tzw. „efektu masy siarczanowej”? Opisane ostatnie próby wskazują całkiem wyraźnie na to, że typowej dla mas siarczanowych „powolności reakcji w procesie wiskozowym“ nie należy łączyć z rodzimymi, odpornymi na działanie alkaliów poprzecznymi wiązaniami pierwotnej struktury drewna, lecz że „powolność“ ta pojawia się dopiero w czasie procesu roztwarzania, który jest jej przyczyną. Podkreślone przede wszystkim przez Jayme'a daleko silniejsze rogowacenie mas siarczanowych w wyniku pierwszego suszenia ma widocznie duże znaczenie tylko dla papierotwórczych mas, podczas gdy dla dalszej przeróbki chemicznej w procesie wiskozowym czynnik ten ma mniejsze znaczenie, aczkolwiek wpływ suszenia na przebieg alkalizowania jest nieco większy w przypadku masy siarczanowej niż siarczynowej. Co się tyczy zmian w zdolności do tworzenia wiskozy na skutek chemicznego przeobrażenia i przestrzennego przemieszczania hemiceluloz w czasie gotowania alkalicznego, to nasze próby z dodawaniem hemiceluloz pozwalają stwierdzić najwyżej nieznaczną tendencję do pogarszania się zdolności do tworzenia wiskozy. Na-

leży jednak tutaj zdawać sobie jasno sprawę z tego, że badania modelowe tylko w pewnym stopniu oddają rzeczywistość, gdyż znajdujące się *in situ* hemicelulozy zachowują się z pewnością całkiem inaczej aniżeli dodane z zewnątrz poliozy drzewne, które dostają się do masy tylko w stanie roztworu w ługu wazelnym. Właśnie faktu, że masy siarczanowe wstępnie hydrolizowane znacznie łatwiej dają się przeprowadzać w wiskozę aniżeli masy niehydrolizowane wstępnie, z pewnością nie można tłumaczyć tylko różną strukturą włókien pod względem morfologicznym — dalej idącym zniszczeniem błony pierwotnej, występowaniem struktur usieciowanych wg Dolmetsch'a, Franz'a i Correns'a (10) w masach wstępnie hydrolizowanych. Fakt ten z pewnością wiąże się również w dużym stopniu z daleko idącym usunięciem w czasie hydrolizy wstępnej hemiceluloz, przede wszystkim — skłonnych do uodporniania się pentozanów.

Jako najważniejszy czynnik dla dojścia do skutku tzw. „efektu masy siarczanowej“ musimy uważać, na podstawie osiągniętych przez nas wyników, proces pęcznienia i następującego po nim odpęcznienia w samym gotowaniu alkalicznym, który nawet przy daleko posuniętym braku polioz drzewnych o krótkich łańcuchach, może doprowadzić do znacznego usieciowania łańcuchów celulozowych poprzez mocne mostki wodorowe i w ten sposób utrudnić proces alkalizowania jak również rozpuszczania ksantatu. Wynikają tutaj bardzo interesujące porównania zdolności mas siarczanowych i uszlachetnionych na zimno mas celulozowych siarczynowych do tworzenia wiskozy. Tak np. po uszlachetnieniu na zimno masy celulozowej siarczynowej roztworem NaOH o stężeniu 6—7%, a więc o stężeniu znajdującym się znacznie poniżej granicy merceryzacji, stwierdziliśmy w przebiegu MW, przebiegu merceryzacji i w zmianach wartości  $R_v$  w zależności od ilości CS<sub>2</sub> podobne zachowanie, jak w przypadku masy celulozowej siarczanowej. Należałoby przyjąć, że w obu przypadkach pogorszenie się zdolności do tworzenia wiskozy trzeba przypisać głównie tej samej przyczynie, a mianowicie procesowi pęcznienia w środowisku alkalicznym i następującemu po tym odpęcznieniu. Obecnie staramy się to założenie jeszcze silniej uzasadnić na drodze eksperymentalnej.

W wykonaniu i zinterpretowaniu omówionych tutaj badań wzięli istotny udział: inż.-chem. L. Jemeljanowa i inż.-chem. H. Schleicher. Jest również naszym miłym obowiązkiem podziękować jednocześnie inż.-chem. V. Jacopianowi za cenne wskazówki i przygotowanie niektórych próbek masy jak również dr Ruscherowi za wykonanie rentgenogramów.

#### LITERATURA

1. Philipp B.: *Svensk Papperstidn.*, 65 (1962), s. 197—208.
2. Philipp B.: *Celuloza si Hirtie 10* (1961), s. 258—265.

3. Philipp B., Dautzenberg H.: *Faserforsch. u. Textiltechn.* 11 (1960), s. 374—382.
4. Philipp B., Lukanoff T.: *Faserforsch. u. Textiltechn.* 12 (1961), s. 236—246.
5. Ueberreiter K., Asmussen F.: *Makromol. Chemie* 44—46 (1961), s. 324—337. Asmussen F., Ueberreiter K.: *Makromol. Chemie* 52 (1962), s. 164—173. Asmussen F., Ueberreiter K.: *Kolloid Z.* 185 (1962), s. 1—5.
6. Giertz H. W.: *Svensk Papperstidn.* 56 (1953), s. 893—899.
7. Jayme G., Hunger H.: *Monatsch. Chemie* 87 (1956), s. 8—23, por. Jayme G., v. Koeppen A.: *Papier* 4 (1950), s. 373—378, 415—240, 455—462.
8. Ranby B. G.: *Acta Chim. Scand.* 6 (1952), s. 116—127.
9. Philipp B., Lehmann R., Ruscher Chr.: *Faserforsch. u. Textiltechn.* 10 (1959), s. 22—35.
10. Dolmetsch H., Franz E., Correns E.: *J. Makromol. Chemie* 1 (1943) s. 167—184.

#### DYSKUSJA PO REFERACIE DR B. PHILIPPA

R. Nowicki (Polska): Na podstawie omówionych różnic występujących przy przerobie mas celulozowych z drewna liściastego i iglastego w procesie wiskozowym, jakie jest zdanie Autora na temat przerobu mieszanin mas celulozowych siarczynowych i siarczanowych?

B. Philipp: Przeróbka mieszanin mas celulozowych siarczynowych i siarczanowych wydaje mi się niewłaściwa ze względu na znaczne różnice między nimi, ujawniające się przede wszystkim w szybkości dojrzewania alkalicelulozy. Jeżeli nie dostosuje się dokładnie wyjściowego DP, wówczas należy się liczyć z tym, że w dojrzałej alkalicelulozie polidispersja będzie wyższa niż gdyby masy przerabiano osobno, gdyż alkaliceluloza z mas siarczanowych dojrzewa wolniej niż z mas siarczynowych.

P. Matysiak (Polska): Jeżeli do przerobu użyje się masy celulozowe siarczynowe i siarczanowe z odpowiadającymi stopniami polimeryzacji, czy należy się spodziewać jeszcze innych trudności?

B. Philipp: Jeżeli masa siarczanowa jest otrzymana z wstępną hydroлизą i ma dobre własności filtracyjne, wówczas nie powinny występować żadne trudności w zakresie reaktywności. Wiadomo jednak z literatury i naszych własnych badań, że pożądane jest dodanie przy siarczkowaniu substancji powierzchniowo czynnej. Została bowiem stwierdzona duża zależność stałej filtracji  $K_w$  dla wiskoz z mas siarczanowych od stężenia  $CS_2$ , a przez dodanie tej substancji można ilość dwusiarczku wydatnie zmniejszyć i wówczas uzyskuje się zachowanie mas siarczanowych podobne do mas siarczynowych. Okresowe wahania stosunku  $CS_2$  do masy są w warunkach fabrycznych nieuniknione, a to niekorzystnie oddziałują na filtrację.

G. Centola (Włochy): Czy przeprowadzono pomiary lepkości wiskoz z mas celulozowych siarczynowych i siarczanowych, w celu porównania ich ze sobą? Pomiary te nasuwały niewątpliwie trudności, gdyż wymagały

jednakowych stopni polimeryzacji wyjściowych produktów i jednakowych stężeń użytych do badań wiskoz.

B. Philipp: Przeprowadzono badania reologiczne wiskoz otrzymanych z obu rodzajów mas. Nie wykazywały one żadnych różnic, natomiast stwierdzono różnice w gotowym produkcie. Z tego można wysunąć wniosek, że różnice między tymi wiskozami jednak istnieją. Zjawisko to nie zostało wyjaśnione i nie znaleziono żadnego wytłumaczenia w tym zakresie w literaturze fachowej.

## STRUCTURAL DIFFERENCES BETWEEN SULPHITE AND SULPHATE PULPS AND THEIR EFFECT ON VISCOSE PROCESS

*B. Philipp and T. Lukanoff*

Fibrous Materials Research Institute of German Academy of Sciences,  
Berlin, German Democratic Republic

### Summary

After an introductory review about different behaviour of sulphite and sulphate pulps in the viscose process on commercial scale had been made, it was shown that differences of such kind occur during alkalizing stage and mainly during the dissolution of cellulose xanthate.

In order to systematically investigate those processes, basing on works of Überreiter about kinetics of dissolving polystyrene, suitable methods for preparing cellulose xanthates have been developed. In the case of cellulose xanthates, too, their solubility was found to increase proportionally with time, in a long period of time. The rate of dissolving showed an expected growth with decreasing degree of polymerization (effect of ageing), however, it was to a considerable degree dependent upon the type of pulp used (from hardwoods or softwoods, sulphite or sulphate). As the rate of transition of the xanthates from sulphate pulp into solution is slower, the effect of various variables in the viscose process (such as gamma-value, temperature and concentration of dissolving liquor) is apparently less than with more rapidly dissolving xanthates obtained from sulphite pulps.

To explain the possible causes of such different behaviour of sulphite and sulphate pulps, the ability to form viscose solution had been investigated on:

1. Lap sulphite and sulphate pulps from the wet machine submitted to drying under different conditions (oven drying, vacuum drying at room temperature, freeze drying).

2. Holocellulose preparations differently post-treated (alkaline pressure cooking, acid hydrolysis).
3. Bleached spruce sulphite wood pulps, submitted to additional pressure cooking under alkaline degestion conditions.

Following criterions for evaluating the results of investigations have been used: rentgenographic mercerization curves, course of emulsion xanthation at high charge of  $CS_2$  and growing NaOH concentration, and — in some cases — the filtrability of the viscose obtained.

The results of these investigations enable to conclude, that the sulphate effect, appearing as differences between sulphate and sulphite pulps in their comportment during further chemical treatment is due to a lesser extent to drying and to a far greater one — to swelling and subsequent de-swelling process during alkaline pressure cooking itself.

At the end, some similarities between alkaline pulping and cold alkali refining have been discussed from the standpoint of the effect of these processes on the structural changes of cellulose fibers.

## СТРУКТУРНЫЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ СУЛЬФИТНОЙ И СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

Б. Ф и л и п п и Т. Л ю к а н о ф ф

Исследовательский Институт Волокнистых Материалов Академии Наук в Берлине, ГДР

### Р е з ю м е

После вступительного обзора, касающегося различий в поведении сульфитной целлюлозы в процессе получения вискозного волокна в производственном масштабе, доказано, что эти различия проявляются в процессе щелочения, а прежде всего — при растворении ксантогената целлюлозы.

С целью систематического исследования этих процессов, на основании работы Юберрайтера о кинетике растворения полистирола, разработана методика для ксантогенатов целлюлозы. Увеличение растворимости ксантогенатов целлюлозы в зависимости от времени, учитывая длинный период времени, является тоже линейной функцией. Скорость растворения, как ожидали, увеличивалась со снижением степени полимеризации (влияние созревания), однако она в значительной степени зависела от рода употребляемой целлюлозы (из лиственной — хвойной древесины, сульфитной — сульфатной). При более медленном, во всех случаях, прохож-