

KINETYKA DEGRADACJI CELULOZY
POD WPLYWEM PODCHLORYNU WAPNIA*Anna M. Płonka*Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych
Politechniki Łódzkiej

Badano celowo prowadzoną heterogeniczną degradację celulozy (masy celulozowe: siarczanowa bukowa i siarczynowa świerkowa) pod wpływem podchlorynu wapnia wykorzystując równanie kinetyczne opisujące zrywanie wiązań w procesie heterogenicznej hydrolizy celulozy w środowisku kwasów mineralnych.

WPROWADZENIE

Heterogeniczna degradacja celulozy jest podstawową reakcją w przemysłach wytwarzających i przetwarzających materiały celulozowe i z tego względu ma większe znaczenie od degradacji homogenicznej. Homogeniczna degradacja zachodzi głównie podczas wytwarzania niektórych pochodnych celulozy, np. octanów, natomiast degradacja heterogeniczna jest charakterystyczna dla procesów: roztwarzania drewna na masy włókniste, bielenia mas włóknistych, dojrzewania alkalicelulozy w procesie wytwarzania włókien wiskozowych, w produkcji eterów celulozy i niskolepkich azotanów celulozy, w procesach kwasowej i alkalicznej hydrolizy celulozy, których celem jest otrzymywanie tzw. celuloz mikrokryształicznych w postaci sypkich proszków oraz w czasie mechanicznego rozdrabniania celulozy w młynach kulowych na tzw. celulozę proszkową. W większości przypadków degradacja jest reakcją niepożądaną, rzadziej — reakcją prowadzoną celowo.

Heterogeniczna degradacja celulozy jest złożonym procesem fizykochemicznych. Do tej pory brak jest pełnego potwierdzenia hipotez wszystkich chemicznych reakcji i zjawisk fizykochemicznych składających się na poszczególne stadia tego procesu. Wiadomo jednak, że o szybkości

całego procesu decydują zawsze najwolniejsze jego etapy, a liczba takich etapów, kontrolujących cały proces, nie jest duża.

Degradacja celulozy pod wpływem podchlorynów wapnia lub sodu jest najważniejszym ujemnym zjawiskiem towarzyszącym procesom de-lignifikującego bielenia włókien celulozowych. Celem niniejszej pracy było wyznaczenie stałych szybkości reakcji w różnych temperaturach i energii aktywacji degradacji celulozy pod wpływem podchlorynu wapnia w warunkach samoistnego obniżania się pH środowiska reakcji (bez regulacji pH). Takie postępowanie miało na celu zbadanie procesu pod kątem celowej (kontrolowanej) degradacji celulozy. Obiektem badań były reprezentatywne masy celulozowe, pochodzące z produkcji przemysłowej: siarczanowa bukowa i siarczynowa świerkowa, przeznaczone do przerobu chemicznego.

Z przeglądu danych literaturowych wynika, że kinetykę reakcji celulozy z podchlorynem wapnia badano zazwyczaj na podstawie krzywych analizujących bądź zmiany lepkości dynamicznej (cP) roztworów celulozy w klasycznych rozpuszczalnikach [4, 15], bądź też zmiany stężenia czynnika degradującego, oznaczanego w postaci tzw. chloru czynnego, w funkcji czasu [9, 15, 18 - 21]. Brak jest natomiast w literaturze danych takich, jak stałe szybkości reakcji degradacji i energia aktywacji, wyznaczonych na podstawie analizy zrywania wiązań w materiale celulozowym poddanym działaniu podchlorynu, tj. analizy kinetycznej opartej na zmianach średniego stopnia polimeryzacji celulozy.

Kinetyczna teoria zrywania wiązań w materiale celulozowym została opracowana głównie dla homogenicznej, a później dla heterogenicznej hydrolizy celulozy poddawanej działaniu stężonych lub rozcieńczonych kwasów mineralnych. W niniejszej pracy sprawdzono stosowność równania teoretycznego, opisującego zrywanie wiązań w celulozie w czasie heterogenicznej hydrolizy kwasowej, do opisu degradacji celulozy pod wpływem podchlorynu wapnia.

PRZEGLĄD METOD OCENY KINETYKI ORAZ KONTROLI PROCESÓW DEGRADACJI CELULOZY

Kinetykę degradacji celulozy można badać dwójako: kontrolując ubytek chemikaliów powodujących tę degradację lub śledząc zmiany zachodzące w materiale celulozowym, np. straty masy tego materiału lub spadek średniego stopnia polimeryzacji. Interpretacja strat masy materiału celulozowego i zmian stopnia polimeryzacji jest znacznie utrudniona z powodu niejednorodności materiału celulozowego — istnienia obszarów amorficznych i krystalicznych oraz częściowo krystalicznych i ich różnej dostępności dla czynnika degradującego.

Straty masy. Szybkość strat masy materiału celulozowego poddawane degradacji (spadek wydajności) jest zwykle duża na początku procesu, następnie maleje stopniowo przez okres, którego długość zależy od rodzaju hydrolizowanego materiału, po czym osiąga w przybliżeniu stałą wartość, znacznie mniejszą niż w poprzednim okresie. Taki przebieg reakcji przypisywany jest szybszemu usuwaniu łatwiej dostępnych lub amorficznych frakcji materiału, z pozostawieniem bardziej odpornej frakcji krystalicznej, która jest hydrolizowana z mniejszą szybkością. Jeżeli, jak się przypuszcza, łańcuchy celulozy w obszarach amorficznych są łatwo dostępne dla czynnika hydrolizującego, to z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że energia aktywacji, obliczona z zależności $\ln$ stałych szybkości strat masy materiału we wczesnych stadiach procesu od odwrotności temperatury, reprezentuje wyłącznie zjawiska zrywania wiązań w łańcuchach celulozy. Natomiast energia aktywacji obliczona z podobnej zależności wyznaczonej dla późniejszych stadiów procesu, gdy atakowane są głównie krystaliczne obszary celulozy, uwzględnia jeszcze dodatkową ilość energii potrzebną do zrywania wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami celulozy w obszarach krystalicznych.

Sharples [17] wykazał, że szybkość strat masy frakcji krystalicznej materiału celulozowego spełnia następujące równanie

$$\ln \frac{W_t}{W_0} = -A \cdot t, \quad (1)$$

gdzie: W_0 i W_t — masa próbki początkowa i po czasie t reakcji,

A — pozorna stała szybkości hydrolizy frakcji krystalicznej.

Zmiany SP. Podczas hydrolitycznej degradacji celulozy następuje początkowo stosunkowo szybki spadek stopnia polimeryzacji (SP). W miarę przedłużania reakcji, szybkość obniżania się SP maleje, stopniowo zbliżając się do zera, tzn. SP osiąga od pewnego momentu prawie stałą wartość, nazywaną wartością graficzną (WGSP, odpowiednik ang. LODP). Dalsza depolimeryzacja materiału celulozowego wymaga znacznego zaostrzenia warunków procesu.

Uważa się za prawdopodobne [5, 6, 11, 12], że szybkość zrywania wiązań, przynajmniej we wczesnych stadiach heterogenicznej hydrolizy, jest podobna do szybkości zrywania wiązań w czasie hydrolizy homogenicznej. Takie założenie pozwala obliczać stałe szybkości procesu heterogenicznego na podstawie równań analizujących szybkość zmian SP w warunkach homogenicznych. Sprawdzono [5, 6] stosowalność teoretycznego równania (2), charakteryzującego zrywanie wiązań w warunkach homogenicznych (wyznaczonego dla kinetyki reakcji I rzędu), do danych eksperymentalnych degradacji heterogenicznej

$$k \cdot t = \frac{1}{(P_n)_t} - \frac{1}{(P_n)_0}, \quad (2)$$

gdzie: k — stała szybkości reakcji zależna od warunków hydrolizy i typu celulozy,

t — czas reakcji,

$(P_n)_0, (P_n)_t$ — średnioliczbowe (osmoza) wartości SP celulozy w czasie zerowym i w czasie t .

Wykres funkcji (2) nie dawał jednak linii prostej, lecz krzywą ze stałe zmieniającym się nachyleniem do osi czasu. Wynika stąd, że stała szybkości reakcji nie była stałą w całym przedziale czasowym reakcji, lecz jedynie w krótkich przedziałach czasu.

Analizowano również [5, 6] stosowalność innego równania (3), wyprowadzonego przez Sharplesa [17], opisującego zrywanie wiązań tzw. dostępnych dla czynnika hydrolizującego w heterogenicznej hydrolizie celulozy

$$k \cdot \alpha \cdot t = k_\alpha \cdot t = \frac{2}{(P_w)_t} - \frac{2}{(P_w)_0}, \quad (3)$$

gdzie: k, k_α — stałe szybkości reakcji, pozorna i empiryczna, dla frakcji wiązań dostępnych,

$(P_w)_0, (P_w)_t$ — średniowagowe wartości SP celulozy w czasie zerowym i t ,

α — dostępność struktury celulozy (frakcja wiązań glikozydowych),

mnożnik 2 — przeliczenie średnioliczbowego SP na średniowagowy $SP\left(\frac{P_w}{P_n} = 2\right)$.

Empiryczną graficzną ilustracją równania (3) była również linia krzywa. Stwierdzono [5, 6], że równanie (3) daje linię prostą tylko dla wczesnych stadiów heterogenicznej hydrolizy (0–2 h).

Sprawdzono [12] również przybliżenie empiryczne, wstawiając dane eksperymentalne do równania (4) typu hiperboli

$$\frac{1}{K \cdot T} = \frac{1}{SP_{w,t} - SP_{w,0}} - \frac{1}{SP_{w,t,m} - SP_{w,0}}, \quad (4)$$

gdzie: K — empiryczna stała szybkości reakcji,

$SP_{w,0}, SP_{w,t}$ — średniowagowe (lepkość) wartości SP w czasie zerowym i t ,

$SP_{w,t,m} \cong \text{WGSP}$ (graniczny stopień polimeryzacji).

Dane doświadczalne spełniały dobrze równanie (4) [12].

Jedna z nowszych teorii hydrolitycznej degradacji celulozy, posługująca się modelem strukturalnym łańcuchów polimerowych ułożonych w fałdy i tworzących strukturę płytkową, w którym w miejscach ułożenia fałd występują obszary amorficzne, zakłada równoczesną hydrolizę wiązań glikozydowych w miejscach złożenia fałd i złączeń płytek oraz na powierzchniach krystalitów [1, 2]. Głównym efektem pęknięcia wiązań w miejscach złożenia fałd i złączeń płytek jest powstawanie wiązek prostych laseczek łańcuchów celulozy. W wyniku przypadkowego pęknięcia wiązań na powierzchni krystalitów tworzą się głównie różnorodne oligomery, z których mniejsze od pewnej granicznej wielkości rozpuszczają się w środowisku reakcji, powodując straty masy hydrolizowanego materiału.

Hydrolityczna degradacja celulozy, wykorzystująca powyższy model, opisana została równaniem (5)

$$\log\left(1 - \frac{WGSP_w}{SP_{w,0}}\right) / \left(1 - \frac{WGSP_w}{SP_{w,t}}\right) = K \cdot t, \quad (5)$$

gdzie: $WGSP_w$ — graniczny średniowagowy SP, odpowiadający długości fałdy w łańcuchu polimeru,

K — stała szybkości zrywania wiązań najsłabszych,

$SP_{w,0}$; $SP_{w,t}$ — średniowagowy SP w czasach zero i t reakcji.

Mimo znacznych uproszczeń poczynionych w powyższych matematycznych opisach procesów degradacji celulozy, badanych na podstawie zmian SP, z praktycznego punktu widzenia są one w wielu przypadkach w zadowalającym stopniu dokładne, jednak obliczone na tej podstawie wartości energii aktywacji różnią się od wartości obliczonych na podstawie strat masy materiału celulozowego [12].

Biorąc pod uwagę jednakowe lub zbliżone warunki degradacji celulozy podczas hydrolizy kwasowej analiza danych literaturowych [5, 6, 7, 10] pozwala na następujące stwierdzenia:

a) szybkość degradacji celulozy zależy w znacznym stopniu od jej pochodzenia (stopień polimeryzacji, struktura, stopień krystaliczności itd.),

b) w początkowych stadiach reakcji degradacja przebiega wielokrotnie szybciej niż w stadiach późniejszych,

c) degradacja w warunkach heterogenicznych jest znacznie wolniejsza od degradacji w warunkach homogenicznych.

Degradację celulozy w procesie hydrolizy kwasowej w warunkach homogenicznych charakteryzuje energia aktywacji 28–35 kcal/mol (117,2–146,5 kJ/mol), zależna m.in. od pochodzenia celulozy i rodzaju czynnika degradującego [5, 6, 8, 10]. Degradację heterogeniczną charakteryzuje energia aktywacji 20–38 kcal/mol (83,7–159,1 kJ/mol), przy

czyż energia aktywacji frakcji amorficznych zawiera się w przedziale 20 - 33 kcal/mol (83,7 - 138,2 kJ/mol), a frakcji krystalicznych lub odpornych — w przedziale 31 - 38 kcal/mol (129,8 - 159,1 kJ/mol [3, 5, 6, 8, 12, 17]. Energie aktywacji degradacji hydrolitycznej frakcji amorficznych i krystalicznych (nazywane energiami pozornymi), obliczone na podstawie stałych szybkości strat masy materiału celulozowego, różnią się od wartości empirycznych, wyznaczonych dla tzw. frakcji dostępnych (wiązań reaktywnych) na podstawie analizy szybkości zmian średniego stopnia polimeryzacji celulozy, mieszczących się w zakresie 25 - 32 kcal/mol (104,7 - 134,0 kJ/mol) [12].

Heterogeniczna degradacja celulozy w procesie bielenia podchlorynowego (bielenie degradująco-utleniające) charakteryzuje się energią aktywacji 8 - 15 kcal/mol (33,5 - 62,8 kJ/mol) [18 - 20], w zależności od rodzaju masy celulozowej i warunków degradacji. Przytoczone wartości zostały obliczone na podstawie analizy szybkości zmian stężenia czynnika degradującego (chloru czynnego).

Jak wspomniano we wstępie, ocena kinetyki degradacji celulozy pod wpływem podchlorynów była dokonywana zazwyczaj na podstawie analizy zmian lepkości dynamicznej lub stężenia czynnika degradującego. Z tego powodu w niniejszej pracy dokonano próby oceny podchlorynowego procesu degradacji celulozy na podstawie analizy zmian średniego stopnia polimeryzacji.

BADANIA WŁASNE

METODYKA BADAŃ

Materiał celulozowy. Masy celulozowe przeznaczone do przerobu chemicznego: bukowa siarczanowa (Świecie) i świerkowa siarczynowa (Niedomice) o zawartości α — celulozy, odpowiednio: 92,9% i 89,4%.

Warunki degradacji. 2% chloru czynnego w stosunku do włókna, stężenie masy 7%, temperatura: 30, 40 i 50°C dla masy celulozowej bukowej oraz 40, 45 i 50°C w przypadku masy celulozowej świerkowej. pH środowiska reakcji nie było regulowane. Ulegało zmianie od wartości początkowej 10,5 (naturalna wartość pH podchlorynu) do 7,8, tzn. przebiegało w warunkach nietypowych dla przemysłowych procesów bielenia, gdy zazwyczaj pH utrzymuje się na stałym poziomie 11 - 10, aby uchronić włókna przed nadmierną degradacją.

Oznaczanie SP. Stopień polimeryzacji wyznaczano na podstawie pomiarów lepkości w wodnym roztworze etylenodwuaminy miedzi (Cuen), używając wiskozymetru *Übbelohde'a* [13].

Oznaczenia krystaliczności. Strukturę badanych mas celu-

lozowych scharakteryzowano stopniem krystaliczności i średnim wymiarem obszaru krystalicznego. Oznaczenia wykonano na podstawie metody wzorca wewnętrznego, zgodnie z opisem w [14].

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań degradacji mas celulozowych podane są w tabeli 1. Biorąc pod uwagę wartości wydajności procesów widać, że ocena kinetyki na podstawie analizy szybkości strat masy materiałów celulozowych — równanie (1) — jest niecelowa ze względu na dodatkowy efekt częściowego przyrostu masy materiału celulozowego wskutek utleniającego działania podchlorynu.

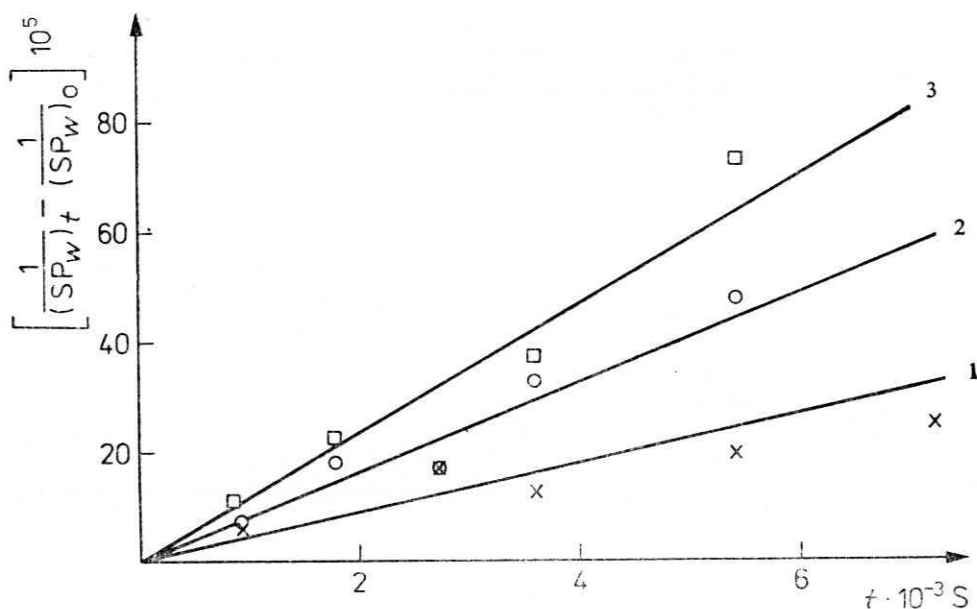
Tabela 1

Degradacja mas celulozowych pod wpływem podchlorynu wapnia. Warunki stałe: 2% Cl czynn w stosunku do b.s. włókna, stężenie włókna 7%
 Degradation of pulps upon calcium hypochlorite treatment. Constant conditions: active chlorine=2% on b.d. pulp, pulp concentration 7%

Czas reakcji Reaction time min	Masa celulozowa bukowa Beech sulphate pulp				Masa celulozowa świerkowa Spruce sulphite pulp			
	Temp. °C	SP DP	$\left[\frac{1}{(SP_w)_t} - \frac{1}{(SP_w)_0} \right] 10^5$	Wydaj- ność Yield %	Temp. °C	SP DP	$\left[\frac{1}{(SP_w)_t} - \frac{1}{(SP_w)_0} \right] 10^5$	Wydaj- ność Yield %
0		468		100,0		850		100,0
15		456	5,62	99,7		731	19,15	99,6
30		—	—	—		720	21,24	99,8
45	30	435	16,21	99,3	40	744	16,76	99,9
60		442	12,57	99,2		718	21,63	100,0
90		429	19,43	99,3		698	25,62	100,0
120		419	24,99	99,8		643	37,88	100,0
15		453	7,08	99,4		—	—	—
30		433	17,27	99,5		749	15,87	99,4
45	40	435	16,21	98,9	45	669	31,83	100,0
60		406	32,63	99,7		684	28,55	99,7
90		383	47,42	99,2		660	33,87	100,0
120		—	—	—		559	61,25	99,6
15		450	8,55	94,0		835	2,12	99,9
30		425	21,62	96,1		728	19,72	100,0
60	50	400	36,33	98,8	50	653	35,49	99,6
90		350	72,04	99,3		556	62,21	99,6
120		—	—	—		510	78,43	99,7

Sprawdzono stosowalność równania (3) do uzyskanych danych eksperymentalnych stopnia polimeryzacji (tab. 1) obu rodzajów mas celulozowych, poddanych degradacji podchlorynem w różnych temperaturach.

Otrzymano zależności prostoliniowe w układzie $\frac{1}{(SP_w)_t} - \frac{1}{(SP_w)_0} = f$ (czas



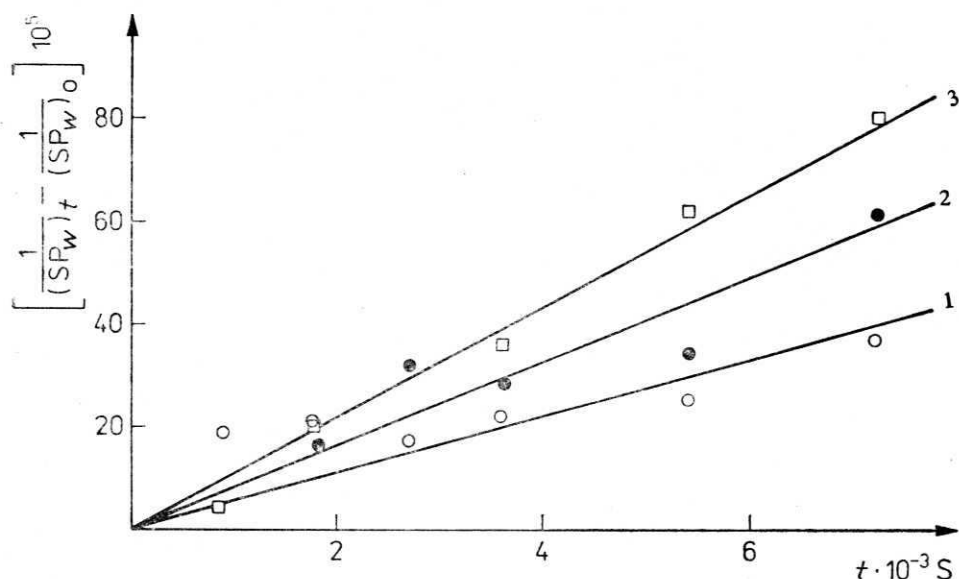
Rys. 1. Zależność $\frac{1}{(SP_w)_t} - \frac{1}{(SP_w)_0}$ od czasu degradacji masy celulozowej siarczanowej bukowej w temperaturach: 1 — 30°C, 2 — 40°C, 3 — 50°C

Fig. 1. Kinetic plots $\frac{1}{(DP_w)_t} - \frac{1}{(DP_w)_0}$ vs. time of beech sulphate pulp degradation at temperature: 1 — 30°C, 2 — 40°C, 3 — 50°C

degradacji), rysunki 2 i 3. Współczynniki kierunkowe tych prostych (wartości y pomnożone przez 2) odpowiadają wartościom iloczynu $k \cdot a = k$, czyli empirycznej stałej szybkości reakcji (tab. 2). Wartości stałych w porównywalnych warunkach reakcji są dla masy celulozowej siarczanowej bukowej nieco wyższe niż dla masy celulozowej siarczynowej świerkowej, a ich zrównanie nastąpiło w temperaturze 50°C, najwyższej z możliwych do zastosowania z uwagi na rozkład podchlorynu wapnia. Z danych literaturowych wynika, że np. w warunkach homogenicznych (w temperaturze do 40°C) szybkość degradacji hydrolitycznej masy celulozowej siarczanowej z drewna liściastego jest także nieco większa niż masy celulozowej siarczynowej z drewna iglastego [10].

Średnia wartość empirycznej stałej szybkości reakcji degradacji celulozy — wartość średnia dla obu badanych mas celulozowych — w temperaturze 50°C (pod wpływem 0,15% roztworu podchlorynu wapnia), obliczona dla badanego przedziału czasów reakcji: 0–2 h, równa jest $22,13 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$.

Wykorzystując obliczone empiryczne stałe szybkości reakcji degradacji obu badanych mas celulozowych uzyskano prostoliniowe zależności



Rys. 2. Zależność $\frac{1}{(SP_w)_t} - \frac{1}{(SP_w)_0}$ od czasu degradacji masy celulozowej siarczynowej świerkowej w temperaturach: 1 — 40°C, 2 — 45°C, 3 — 50°C

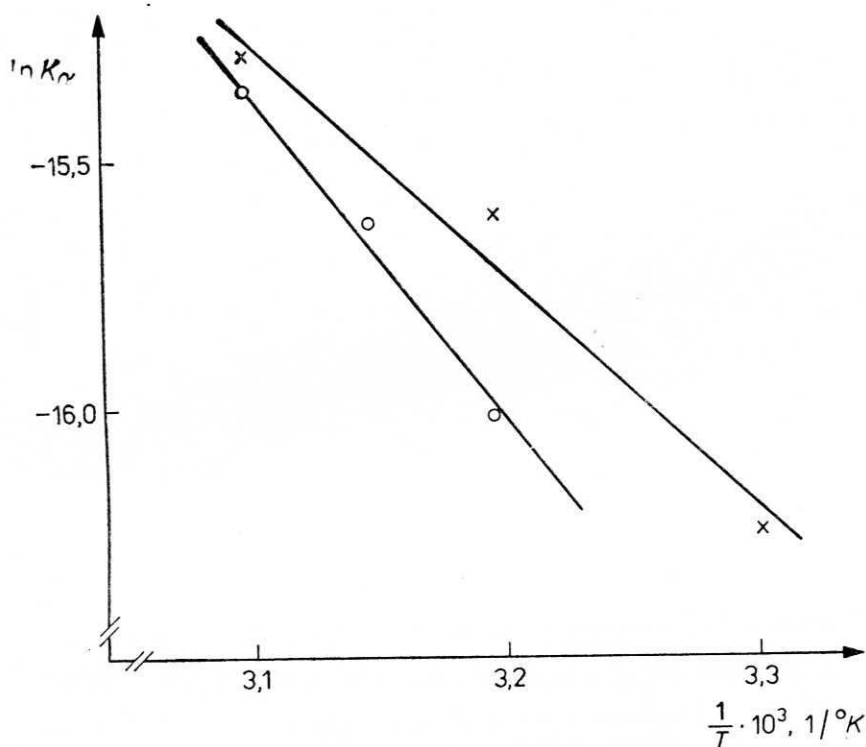
Fig. 2. Kinetic plots $\frac{1}{(DP_w)_t} - \frac{1}{(DP_w)_0}$ vs. time of spruce sulphite pulp degradation at temperatures: 1 — 40°C, 2 — 45°C, 3 — 50°C

Tabela 2

Wartości stałych szybkości reakcji degradacji mas celulozowych pod wpływem podchlorynu wapnia, w różnych temperaturach
Rate constants for degradation of pulps at various temperatures upon calcium hypochlorite treatment

Rodzaj masy celulozowej Kind of pulp	Temperatura Temperatures °C (°K)	$k \cdot \alpha = k_a \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$
Siarczanowa bukowa Beech sulphate	30 (303)	8,80
	40 (313)	16,67
	50 (323)	22,66
Siarczynowa świerkowa Spruce sulphite	40 (313)	11,20
	45 (318)	16,40
	50 (323)	21,60

logarytmu naturalnego tych stałych od odwrotności temperatury (równanie Arrheniusa) — rysunek 3. Współczynniki kierunkowe prostych na rysunku 3 obliczono metodą najmniejszych kwadratów. Energia aktywacji procesu degradacji masy celulozowej, równa iloczynowi współczynnika kierunkowego prostej na wykresie funkcji $\ln k_a = f(\frac{1}{T})$ i stałej gazo-



Rys. 3. Zależność $\ln$ stałej szybkości reakcji masy celulozowej bukowej (X) i świerkowej (O) od odwrotności temperatury

Fig. 3. Plots of rate constant $\ln$ for beech (X) and spruce (O) pulps vs. temperature reciprocal

wej R, obliczona dla procesu degradacji obu badanych mas celulozowych wynosi, odpowiednio:

masa celulozowa	kcal/mol	kJ/mol
siarczanowa bukowa	9,4	39,4
siarczynowa świerkowa	13,2	55,2

Strukturę wyjściowych mas celulozowych, poddanych degradacji za pomocą podchlorynu wapniowego, scharakteryzowano stopniem krystaliczności (amorficzności) i średnim wymiarem obszaru krystalicznego (tab. 3).

Z danych tabeli 3 widać, że masę celulozową siarczanową bukową cechuje nieco wyższy stopień krystaliczności i większy średni wymiar obszaru krystalicznego oraz mniejszy wyjściowy stopień polimeryzacji.

Tabela 3

Stopień krystaliczności i wskaźnik średniego wymiaru
obszaru krystalicznego mas celulozowych
Crystallinity index and average crystallite size of pulps

Rodzaj masy celulozowej Kind of pulp	Stopień krystaliczności Crystallinity index X-	Wskaźnik średniego wymia- ru obszaru kry- stalicznego Average crystallite size D ₀₀₂ , nm	SP ₀ DP ₀
Siarczanowa bukowa Beech sulphate	0,83	7,5	468
Siarczynowa świerkowa Spruce sulphite	0,76	6,0	850

Zgodnie z poglądami o odporności frakcji krystalicznych na podleganie działaniu środków hydrolizujących, byłaby ona trudniej dostępna dla czynnika degradującego niż celuloza w masie siarczynowej świerkowej. Różnice w dostępności powinny znaleźć odbicie w różnych wartościach empirycznych stałych szybkości reakcji mas celulozowych $k_a = k \cdot a$, wyznaczonych w różnych temperaturach oraz w różnych wartościach energii aktywacji.

Na podstawie niniejszych badań okazało się, że w temperaturze 40°C empiryczna stała szybkości reakcji, k_a , masy celulozowej bukowej jest większa niż dla masy celulozowej świerkowej, natomiast w temperaturze 50°C nastąpiło zrównanie się obu stałych; energia aktywacji jest dla masy celulozowej bukowej mniejsza niż dla masy świerkowej. Taki wynik skłania do przypomnienia, że na dostępność materiału celulozowego ma wpływ nie tylko początkowy ogólny stopień krystaliczności i średni wymiar obszaru krystalicznego, ale również jego relacja do „średniego wymiaru obszaru amorficznego” oraz zjawisko krystalizacji (perfekcjonowanie struktury) zachodzące w obszarach amorficznych w miejscu pękania wiązań. Rzeczywistej struktury celulozy nie można rozdzielić jedynie na dwie frakcje — krystaliczną i amorficzną, bowiem istnieje wiele frakcji mesomorficznych o zmiennym stopniu uporządkowania struktury i różnej ilości wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami celulozy. Również należy wziąć pod uwagę fakt, że o dostępności celulozy dla środka hydrolizującego współdecydują: zdolność celulozy do pęcznienia w danym środowisku oraz wielkość cząstki środka hydrolizującego, penetrującego w określonej wielkości lukę, powstałą w spęcznionej strukturze celulozy. Być może, że wszystkie wymienione czynniki zdecydowały o zniwelowaniu różnicy w szybkości reakcji k_a w temperaturze 50°C.

Wyznaczone wartości energii aktywacji są zgodne z wartościami obliczonymi na podstawie krzywych kinetycznych analizujących ubytek podchlorynu w mieszaninie reakcyjnej (stężenie chloru czynnego = f (czas), które zawierają się w zakresie 8 - 15 kcal/mol (33,5 - 62,8 kJ/mol) [18 - 20]. Uzyskane wartości są 2 - 3-krotnie niższe w porównaniu z energią aktywacji heterogenicznej reakcji hydrolizy celulozy pod wpływem kwasów mineralnych: 20 - 38 kcal/mol (83,7 - 159,1 kJ/mol) [3, 5, 6, 8, 12, 17], co ze względów ekonomicznych pozwala brać pod uwagę podchloryn wapnia jako czynnik degradujący celulozę w celowo prowadzonych, kontrolowanych procesach degradacji.

WNIOSKI

Dane eksperymentalne średniego stopnia polimeryzacji celulozy, uzyskane dla dwóch rodzajów mas celulozowych poddanych degradacji hydrolityczno-utleniającej pod wpływem podchlorynu wapnia (pH=10,5 - 7,7), spełniają równanie kinetyczne opisujące zrywanie wiązań w procesie heterogenicznej hydrolizy celulozy pod wpływem kwasów mineralnych, w postaci

$$k \cdot \alpha \cdot t = k_{\alpha} \cdot t = \frac{2}{(P_w)_t} - \frac{2}{(P_w)_0},$$

gdzie: k i k_{α} — stałe szybkości reakcji, pozorna i empiryczna,

α — frakcja wiązań dostępnych dla środka hydrolizującego,

$(P_w)_0$, $(P_w)_t$ — średniowagowe (lepkość) wartości stopnia polimeryzacji celulozy,

w badanym przedziale czasów reakcji (0 - 2 h) i badanych temperaturach (30 - 50°C) dając linie proste.

Średnia dla obu mas celulozowych wartość empirycznej stałej szybkości degradacji celulozy w temperaturze 50°C pod wpływem 0,15% roztworu podchlorynu wapnia (2% Cl_{czynn} w stosunku do włókna, stężenie masy 7%) — w warunkach skrajnych dla procesów bielenia celulozy — równa jest $22,13 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$.

Wartości energii aktywacji reakcji degradacji mas celulozowych pod wpływem podchlorynu wapnia: 9,4 - 13,2 kcal/mol (39,4 - 55,2 kJ/mol) są zgodne z wartościami energii aktywacji obliczonymi na podstawie krzywych kinetycznych analizujących ubytek podchlorynu w mieszaninie reakcyjnej (stężenie Cl_{czynn} = f (czas)), które mieszczą się w zakresie 8 - 15 kcal/mol (33,5 - 62,8 kJ/mol); są one 2 - 3-krotnie niższe w porównaniu z energią aktywacji heterogenicznej reakcji hydrolizy celulozy pod wpływem kwasów mineralnych.

LITERATURA

1. Chang M.: Crystallite Structure of Cellulose. — J. Polymer Sci. 1974, A-1 (12), s. 1349 - 1374.
2. Chang M., Tsao G. T.: The Effect of Structure on Hydrolysis of Cellulose. — Cellulose Chem. Technol. 1981, t. 15 (4), s. 383 - 395.
3. Foster D. H., Wardrop A. B.: Australian J. Sci. Research, 1951, t. A-4, s. 412 - 422, cyt. w [12].
4. Herbst J. H. E., Krässig H.: The Distribution of Oxidant Consumption in Bleaching. — Tappi 1959, t. 42, s. 660 - 664.
5. Higgins H. G., Goldsmith V., Mc Kenzie A. W.: The Reactivity of Cellulose. III. Acid Hydrolysis of Eucalypt α -Cellulose in the Intermediate Molecular Weight Range. — J. Polymer Sci. 1958, t. 32, s. 57 - 74.
6. Higgins H. G., Goldsmith V., Mc Kenzie A. W.: The Reactivity of Cellulose. IV. The Activation Energy for Heterogeneous Acid Hydrolysis. — J. Polymer Sci. 1958, t. 32, s. 247 - 252.
7. Jørgensen L.: Studies on the Partial Hydrolysis of Cellulose. — Diss., Oslo 1950, cyt. w [16].
8. Kobayshi T., Sakai Y.: Bull. Agri. Chem. Soc. Japan 1958, t. 22, s. 117 - 122 i 277 - 282, cyt. w [12].
9. Christow C., Tokariew D., Wałczewa E., Wałczew W., Niejkowa K. (Христов Ц., Токарев Д., Валчева Е., Валчев В., Нейкова К.): Pri-mienienie nowego metoda dla opriedilenija poriadka i konstanty skorosti reak-cii pri hipochloritnoj otbiekkie celulozy. — Cellulose Chem. Technol. 1968, t. 2 (2), s. 219 - 223.
10. Marchessault R. H., Ranby B. G.: Hydrolysis of Cellulose in Phosphoric Acid Solution — Inductive Effects. — Svensk Papperstidn. 1959, t. 62, s. 230 - 240.
11. Nelson M. L., Tripp V. W.: Determination of the Leveling-Off Degree of Polymerization of Cotton and Rayon. — J. Polymer. Sci. 1953, t. 10, s. 577 - 586.
12. Nelson M. L.: Apparent Activation Energy of Hydrolysis of Some Cellulose Materials. — J. Polymer Sci. 1960, t. 43, s. 351 - 371.
13. Płonka A. M., Surewicz W.: Porównanie metod wyznaczania lepkości roztworów mas celulozowych w różnych rozpuszczalnikach i wiskozymetrach. — Prz. papiern. 1974, t. 30 (8), s. 297 - 302.
14. Płonka A. M.: Characteristics of Microcrystalline and Microfine Celluloses. — Cellulose Chem. Technol. 1982, t. 16 (5), s. 475 - 483.
15. Rapson W. H. (ed.): The Bleaching of Pulp. Tappi Monograph Series no. 27, New York 1963, s. 104 - 129.
16. Rydholm S. A.: Pulping Processes. Interscience Publishers. New York 1965, s. 125.
17. Sharples A.: The Hydrolysis of Cellulose and its Relation to Structure. — Trans. Faraday Soc. 1957, t. 53, s. 1003 - 1013.
18. Valčev V., Valčevova E.: Kinetika katalyzovaného chlornanového biele-nia. — Papir Celuloza 1965, t. 20 (12), s. 305 - 308.
19. Valtchev V., Valtcheva E.: Kinetics of Cellulose Hypochlorite Treat-ment Catalyzed by Nickel Chloride. — Cellulose Chem. Technol. 1967, t. 1 (5), s. 551 - 564.
20. Valtchev V., Veleva S., Valtcheva E.: Effect of Consistency on the

- Kinetics of Pulp Hypochlorite Treatment. — Abstracts Bulletin (ABIPC) 1976/77, t. 47, nr 4992; oryginal w j. bułg. — Tseluloza Khartiya 1976, t. 7 (1), s. 24–28.
21. Valtchev V., Valtcheva E.: Physico-Chemical Aspects of the Bleaching Process of Fibrous Materials. — Abstracts Bulletin (ABIPC) 1982/83, t. 53, nr 8444; oryginal w j. bułgarskim — Tseluloza Khartiya 1981, t. 12 (5), s. 36–40.

КИНЕТИКА ДЕГРАДАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ

Резюме

Исследовано намеренно проводимую гетерогеническую деградацию целлюлоз (сульфатной буковой и сульфитной ёловой) под влиянием гипохлорита кальция, с использованием кинетического уравнения представляющего расщепление связей в процессе гетерогенического гидролиза целлюлозы в среде минеральных кислот. Константы скорости реакции для сульфатной целлюлозы при температурах 39, 40, 50°C и для сульфитной целлюлозы при 40, 45, 50°C равны соответственно: 8,8; 16,7; 22,7 и 11,2; 16,4; $21,6 \times 10^{-8} \text{C}^{-1}$.

Энергия активации процесса деградации сульфатной буковой целлюлозы равная 39,4 кДж/м (9,4 ккал/м) ниже энергии активации сульфитной ёловой целлюлозы — 55,2 кДж/м (13,2 ккал/м).

Результаты исследований сравнено с литературными данными.

KINETICS OF CELLULOSE DEGRADATION UPON CALCIUM HYPOCHLORITE TREATMENT

Summary

An intentionally performed heterogeneous degradation of cellulose (beech sulphate and spruce sulphite pulps) under calcium hypochlorite treatment was investigated using the kinetic equation for breaking of bonds in heterogeneous acid hydrolysis. The determined rate constants of the reaction at temperatures: 30, 40, 50°C for sulphate pulp and 40, 45, 50°C for sulphite pulp respectively are: 8.8; 16.7; 22.7 and 11.2; 16.4; $21.6 \cdot 10^{-8} \text{s}^{-1}$.

Activation energy for beech sulphate pulp degradation 39.4 kJ/mole (9.4 kcal/mole) is lower than that for sulphite spruce pulp — 55.2 kJ/mole (13.2 kcal/mole).

The results of own research were compared with literature data.

Adres autorki:

Dr Anna M. Płonka
Politechnika Łódzka

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych
90-924 Łódź, ul. Zwirki 36