

ZMIANY STRUKTURY DREWNA POD WPŁYWEM DZIAŁANIA
WYBRANYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH*Donata Krutul, Józef Kocoń*Instytut Inżynierii Materiałów Drzewnych
i Międzywydziałowy Zakład Fizyki SGGW-AR

Synopsis. Zmiany w drewnie pod wpływem działania wybranych substancji chemicznych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-35. W zależności od warunków przeprowadzania procesu uzyskano różny stopień rozwłóknienia drewna. Stwierdzono przy tym, że działaniu mieszaniny 50% kwasu siarkowego i 30% nadtlenu wodoru towarzyszy daleko posunięty proces destrukcji węglowodanów, o czym świadczy tworzenie się zgrubień w makrofibrach celulozy.

I. GENEZA I CEL PRACY

Poznanie chemizmu delignifikacji drewna wymaga znajomości fizycznych właściwości i chemicznego składu ściany komórkowej, jak również rozmieszczenia w niej ligniny oraz jej wiązań z innymi składnikami drewna. Największą zawartością ligniny charakteryzuje się blaszka środkowa, zlewająca się z substancjami wypełniającymi przestrzenie międzykomórkowe. Odróżnienie blaszki środkowej od ściany pierwotnej jest dość trudne i często w literaturze obydwa elementy budowy ściany komórkowej określa się jako „złożona blaszka środkowa”. W „złożonej blaszce środkowej” i w przestrzeniach międzykomórkowych oraz w warstwie S_1 ściany wtórnej lignina stanowi od 60 do 90% suchej masy [2]. Według Fengela [3] objętościowy skład blaszki środkowej przedstawia się następująco: 62% lignina i 38% polisacharydy. Lignina znajdująca się w blaszce środkowej różni się pod względem chemicznym i struktury morfologicznej od ligniny ze ściany komórkowej. Charakteryzuje się ona wysokim ciężarem cząsteczkowym oraz około 3-krotnie większą zawartością grup metoksylowych w porównaniu z ligniną znajdującą się w ścianie komórkowej [10].

Podstawowymi składnikami ściany wtórnej są: celuloza, hemicelulozy i lignina. Warstwa zewnętrzna ściany wtórnej charakteryzuje się większą zawartością ligniny

w stosunku do warstwy środkowej S_2 . Zawartość ligniny w warstwie środkowej S_2 ściany wtórnej waha się w granicach od 20 do 30% i zależy od gatunku drewna, warunków klimatycznych, szybkości wzrostu, grubości ściany komórkowej oraz innych czynników wpływających na wzrost drzewa.

Warstwa S_3 ściany wtórnej jest bardziej odporna na działanie substancji chemicznych i wysokich temperatur niż warstwa S_2 . W warstwie S_3 , oprócz substancji węglowodanowych, stwierdzono również obecność ligniny i substancji białkowych. Od strony światła komórki warstwa S_3 pokryta jest cienką wyścielającą powłoką, składającą się z membrany i brodawkowych struktur, ogólnie znaną jako warstwa brodawkowa [13].

Chemiczna i fizyczna struktura „złożonej blaszki środkowej” spełnia szczególną rolę w procesie rozwłókniania drewna. Właściwości blaszki środkowej uzależnione są od stopnia i typu wiązań ligniny z hemicelulozami. Hemicelulozy i substancje pektynowe są heteropolimerami przeważnie o budowie bezpostaciowej; ich zdolność do silnego pęcznienia ułatwia przenikanie do nich monomerów ligniny. Między ligniną a hemicelulozami — oprócz fizykochemicznych wiązań wodorowych — występują wiązania chemiczne. Występowanie w ścianie wtórnej wiązań między ligniną a polisacharydami uzależnione jest od istnienia dostępnych obszarów, w które mogłyby przenikać monomery ligniny. Hemicelulozy, które nie znajdują się w obszarach uporządkowanych celulozy a występują w formie amorficznej na powierzchni celulozowych fibryl i mikrofibryl, mogą być poprzeplatane monomerami ligniny, w rezultacie czego tworzy się roztwór stały z hemiceluloz i ligniny jako polimeru [10]. Podczas przebiegu tego procesu oprócz wiązań wodorowych między ligniną a hemicelulozami tworzą się wiązania chemiczne. Proces delignifikacji drewna zależy od rodzaju wiązań istniejących między jego komponentami.

Na podstawie licznych prac poświęconych problemowi delignifikacji drewna ustalono, że w początkowych stadiach przebiegu procesu najpierw wyodrębniana jest ze ściany wtórnej lignina o małym ciężarze cząsteczkowym. W dalszych stadiach przebiegu procesu następuje wydzielanie z blaszki środkowej ligniny o większym ciężarze cząsteczkowym. W końcowej fazie blaszka środkowa i substancje z przestrzeni międzykomórkowych ulegają rozpuszczeniu, a nie wyodrębniona lignina pozostaje w ścianie wtórnej [12].

Mikroskopowe badania ultraskrawków drewna świerkowego poddanego działaniu 2n NaOH przy przedłużeniu czasu ogrzewania do 5 h w temperaturze 170°C wykazały, że działanie roztworu alkalicznego na ścianę komórkową rozpoczyna się od strony światła komórki i rozprzestrzenia się w kierunku blaszki środkowej [11]. W początkowym stadium ogrzewania występuje silne pęcznienie warstwy S_2 ściany wtórnej z utworzeniem licznych mikrokapilar. Rozpuszczenie blaszki środkowej i rozpad próbki na włókna rozpoczyna się przy usunięciu ligniny w 81,9%.

Fengel [4] przeprowadził przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego obserwację zmian w strukturze drewna sosnowego i świerkowego pod wpływem dzia-

łania substancji delignifikujących. Stwierdził on, że lignina najpierw usuwana jest ze „złożonej blaszki środkowej” i z warstwy S_1 ściany wtórnej. Ogólnie z badań Fengela wynika, że delignifikacja przebiega łatwo w tych warstwach, które charakteryzują się luźną strukturą [4].

Celem badań objętych niniejszą pracą było prześledzenie zmian w strukturze drewna świerkowego — powstałych pod wpływem działania wybranych substancji chemicznych — przy zastosowaniu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM-35.

II. METODYKA PRACY

Obserwacje zmian w ultrastrukturze drewna świerkowego przeprowadzono na próbkach $30 \times 30 \times 10$ mm, wyekstrahowanych mieszaniną alkoholowo-benzenową (1 : 1), które poddano działaniu substancji chemicznych w różnych warunkach (próby 1 do 6).

Próba 1. Próbki poddano działaniu mieszaniny 50-proc. H_2SO_4 i 30-proc. H_2O_2 (4 : 1) w temperaturze pokojowej przez 14 godzin, a następnie po dekantacji i zadaniu 96-proc. alkoholem etylowym ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny na łaźni wodnej. Po ponownej dekantacji próbki zalano gorącą wodą destylowaną i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez godzinę. Czynność dekantacji i ogrzewania w środowisku wodnym powtarzano czterokrotnie.

Próba 2. Próbki poddano działaniu mieszaniny 50-proc. H_2SO_4 i 30-proc. H_2O_2 (4 : 1) przez 28 godzin w temperaturze pokojowej. Po ponownym zadaniu mieszaniną w stosunku 2 : 1 zawartość zlewki ogrzewano do wrzenia, a następnie próbki przeniesiono na sączek Schotta i przemywano wrzącą wodą do zaniku reakcji kwaśnej.

Próba 3. Próbki poddano działaniu mieszaniny 50-proc. H_2SO_4 i 30-proc. H_2O_2 (4 : 1) przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość zlewki zdekantowano i zadano roztworem 17,5% NaOH. Po przemyciu próbkę zadano 96-proc. alkoholem etylowym i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Zawartość kolbki zdekantowano, przemyto i zadano wrzącą wodą, a następnie ogrzewano przez 2 godziny; powtarzano to do momentu zaniku reakcji kwaśnej.

Próba 4. Próbki poddano działaniu mieszaniny 50-proc. H_2SO_4 i 30-proc. H_2O_2 (1 : 1) przez 48 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewano do wrzenia. Zawartość zlewki przeniesiono na sączek Schotta i przemywano gorącą wodą do momentu zaniku reakcji kwaśnej.

Próba 5. Próbki zadano mieszaniną 96-proc. alkoholu etylowego i stężonego HNO_3 (4 : 1) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 6 godzin. Czynność zalewania mieszaniną i ogrzewania powtarzano 3 razy. Po dekantacji zawartość kolbki

zadano gorącą wodą i ogrzewano przez godzinę; powtarzano to do momentu zaniku reakcji kwaśnej.

Próba 6. Z odpowiedniej frakcji trocin świerkowych uprzednio wyekstrahowanych mieszaniną alkoholowo-benzenową (1 : 1) otrzymano celulozę metodą Kürschnera-Hoffera, a następnie otrzymano α -celulozę metodą wagową.

Otrzymane próbki wkładano na stół mikroskopu pokryty warstwą pasty srebrnej. Tak przygotowane próbki napyłano w napyłarce próżniowej węglem ze srebrem przy ciśnieniu 10^{-5} Tr. Preparaty przeglądano i zdjęcia wykonywano w skaningowym mikroskopie elektronowym, stosując natężenie prądu 10^{-12} A i napięcie 25 kV. Zdjęcie przekroju poprzecznego ściany komórkowej wykonano w mikroskopie transmisyjnym.

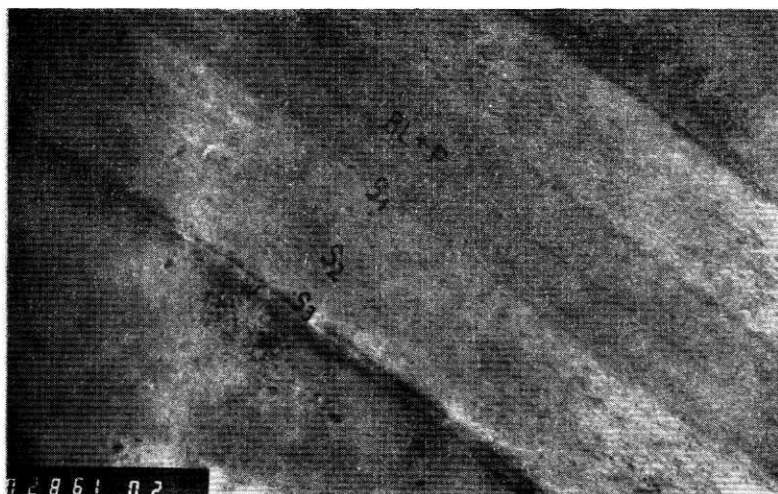
III. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na rysunku 1 przedstawiono przekrój poprzeczny ściany komórkowej, na którym uwidocznione są poszczególne jej warstwy. Rozwłóknienie drewna w zależności od sposobu i warunków przeprowadzania procesu może nastąpić w wyniku rozerwania wiązań:

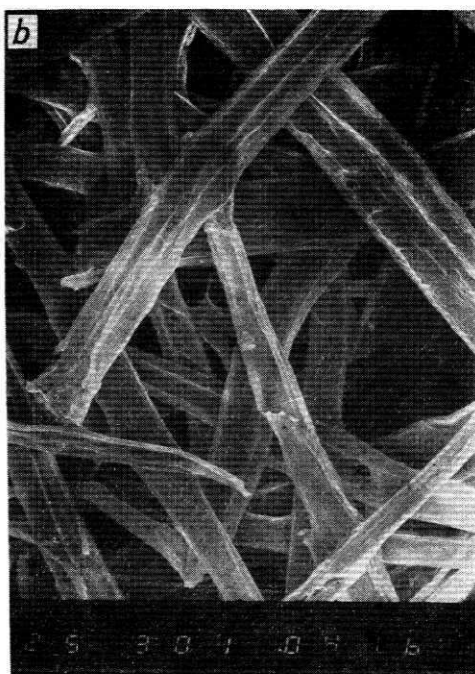
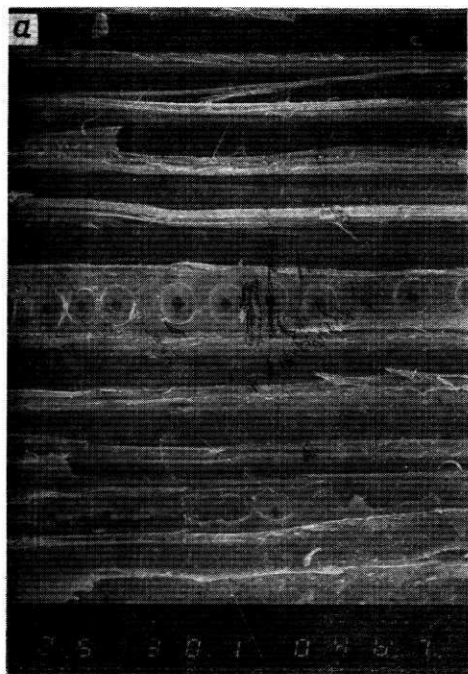
- w poprzek włókien dwóch sąsiadujących komórek,
- między złożoną blaszką środkową a zewnętrzną warstwą S_1 ściany wtórnej,
- między zewnętrzną warstwą S_1 a wewnętrzną S_2 ściany wtórnej,
- wzdłuż blaszki środkowej.

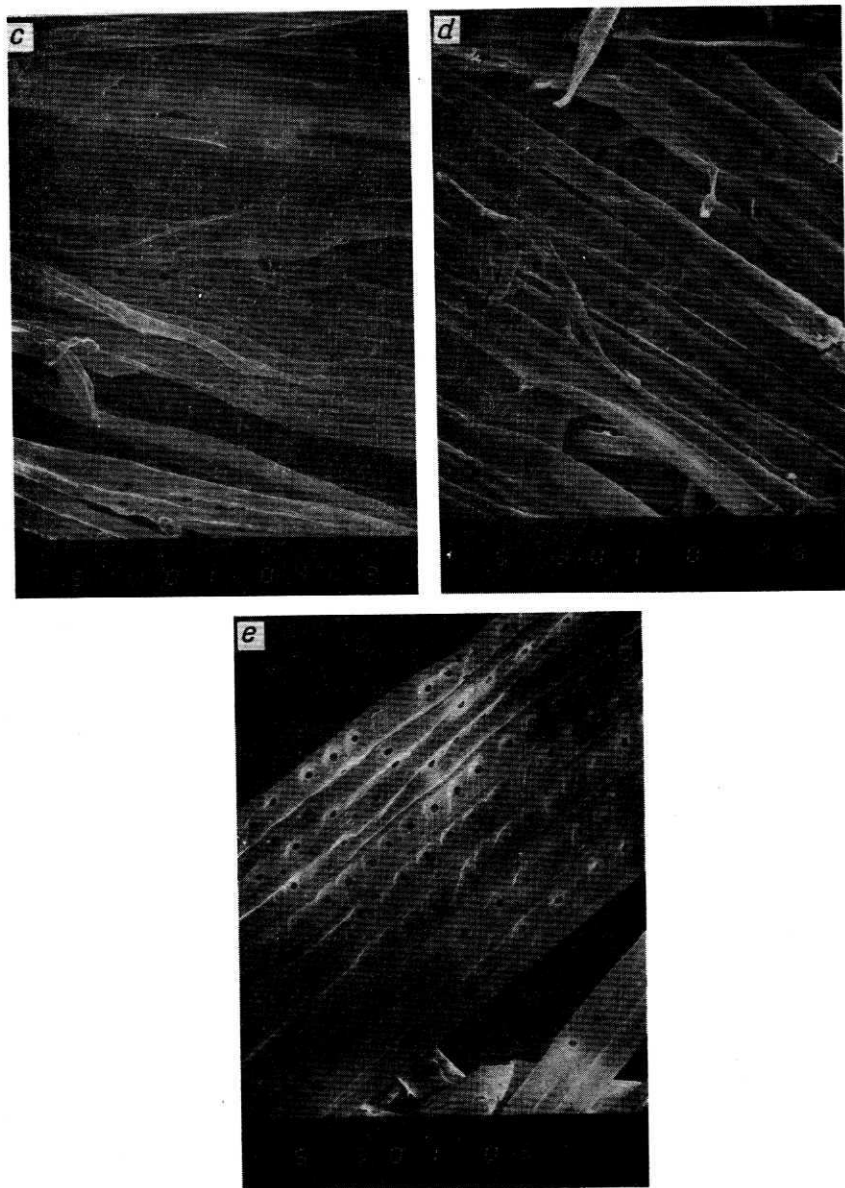
Najbardziej korzystne jest rozerwanie między komórkami wzdłuż blaszki środkowej BL (rys. 1). Złożoność procesu osłabienia i rozerwania połączeń między komórkami związana jest z ilością i rozmieszczeniem ligniny w ścianie komórkowej oraz ze sposobem i warunkami jej wyodrębnienia. Rysunki $2a$, b , c i d obrazują zmiany w strukturze drewna pod wpływem działania mieszaniny 50-proc. kwasu siarkowego i 30-proc. nadtlenku wodoru w warunkach procesu według prób 1-4.

Według Nikitina i Wasiljewa [9] działanie mieszaniny kwasu siarkowego i nadtlenku wodoru na drewno powoduje utlenienie ligniny i przejście jej do roztworu. W zależności od stężenia nadtlenku wodoru i kwasu przebieg reakcji, podczas której węglowodany ulegają częściowej destrukcji, może być mniej lub bardziej gwałtowny. Na zdjęciach mikroskopowych (rys. $2a$, b , c i e) można obserwować, że proces delignifikacji jest najbardziej niekorzystny w próbie 1. Działanie mieszaniny kwasu siarkowego w obecności nadtlenku wodoru w warunkach próby 1 powoduje niszczenie ścian komórkowych, natomiast nie powoduje rozwłóknienia drewna. Największy stopień rozwłóknienia obserwowano dla próby 2 (rys. $2b$). Działanie mieszaniny stężonego kwasu azotowego i 96-proc. alkoholu etylowego na drewno w warunkach próby 5 jest najbardziej łagodne. Mimo że lignina oraz węglowodany o niższym stopniu polimeryzacji (hemicelulozy) zostały usunięte,

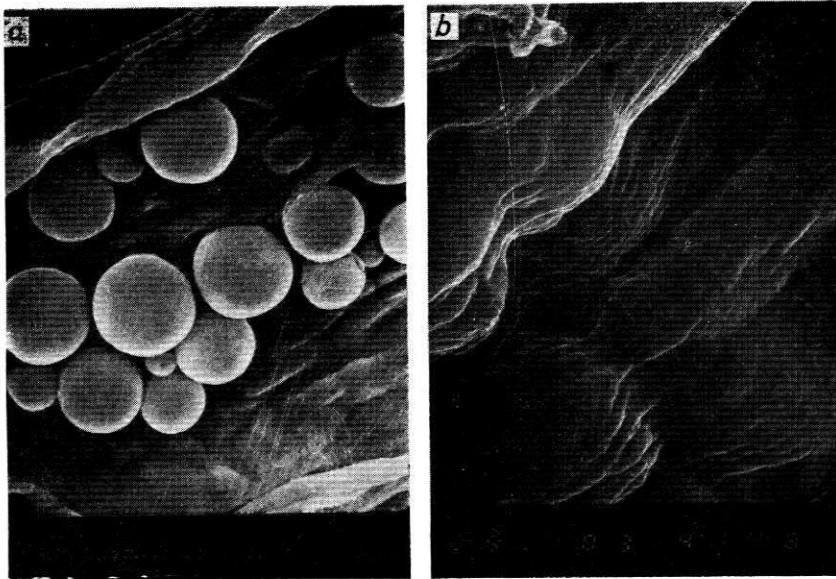


Rys. 1. Przekrój poprzeczny przez ścianę komórkową (powiększenie 40 000 \times): *BL+P* – blaszka środkowa i ściana pierwotna, *S₁* – warstwa zewnętrzna ściany wtórnej, *S₂* – warstwa środkowa ściany wtórnej, *S₃* – warstwa wewnętrzna ściany wtórnej, *W* – warstwa wyścielająca

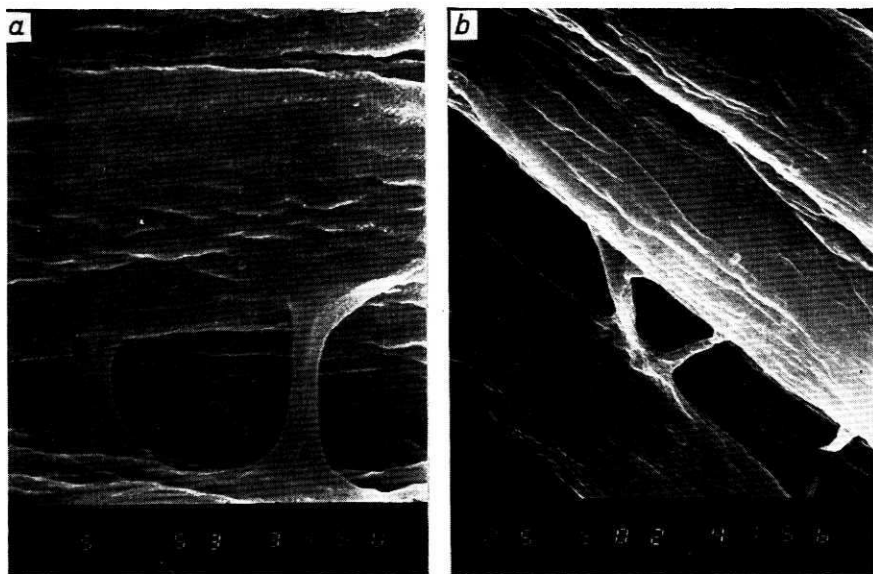




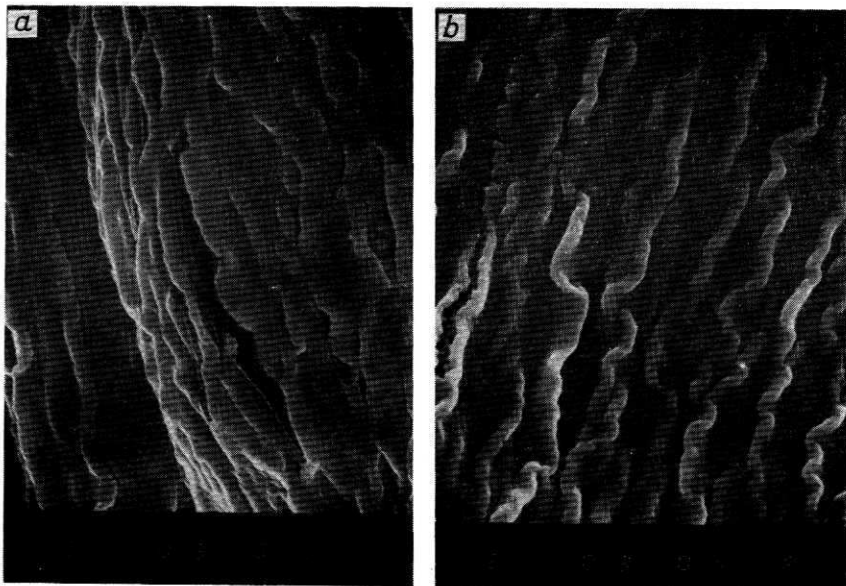
Rys. 2. Rozwłóknienie drewna w wyniku działania substancji chemicznych (powiększenie 510 ×)
według prób: a-1; b-2; c-3; d-4 i e-5



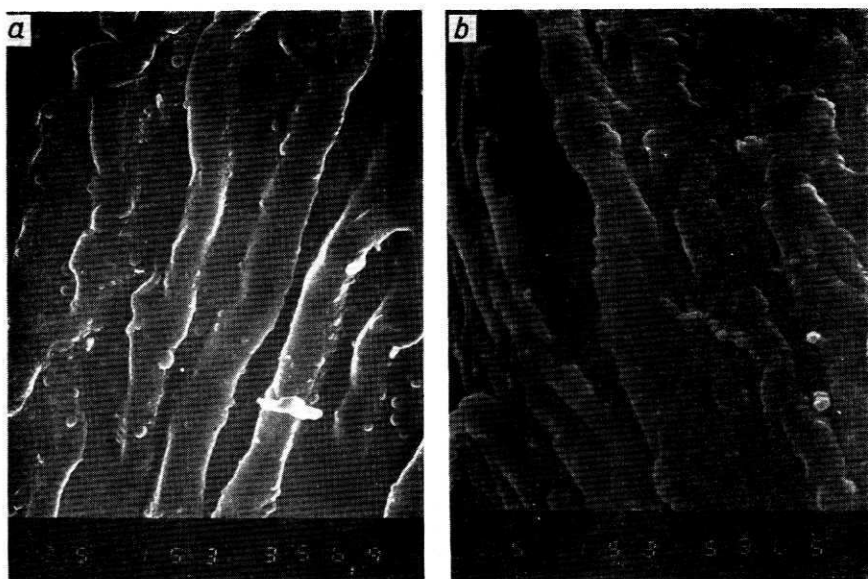
Rys. 3. Destrukcja celulozy (powiększenie 10 000 \times): *a* – w wyniku działania mieszaniny 50-proc. H_2SO_4 i 30-proc. H_2O_2 (próbna 1); *b* – w wyniku działania mieszaniny stężonego NHO_3 i 96-proc. alkoholu etylowego, a następnie 17,5-proc. NaOH (próbna 6)



Rys. 4. Struktura powierzchni celulozy przy rozwiłknienu : *a* – powiększenie 22 500 \times , *b* – powiększenie 10 200 \times



Rys. 5. Struktura powierzchni celulozy (powiększenie $10\,000\times$) otrzymanej według prób: *a-1* i *b-2*



Rys. 6. Struktura powierzchni celulozy (powiększenie $22\,500\times$) otrzymanej według prób: *a-5* i *b-6*

część komórek pozostaje połączona ze sobą. Wyjaśnia to Meier [8] stwierdzając, że ściany pierwotne sąsiadujących komórek mogą być połączone ze sobą pojedynczymi mikrofibrylami celulozy, przechodzącymi przez blaszkę środkową. Ilość takich połączeń w drewnie jest niewielka. Najczęściej rozwłóknienie połączonych komórek po procesie delignifikacji uzyskuje się w wyniku działania amoniakalnego roztworu kwasu szczawiowego, powodującego rozpuszczenie substancji pektynowych.

Oslabienie połączeń między komórkami i rozwłóknienie drewna w wyniku działania na nie substancji chemicznych w podwyższonej temperaturze związane jest z wieloma czynnikami. Szczególną rolę w tym wypadku spełniają: pęcznienie drewna, destrukcja i rozpuszczenie ligniny oraz węglowodanów o niższym stopniu polimeryzacji z blaszki środkowej i przestrzeni międzykomórkowych. Ze zwiększeniem stopnia delignifikacji następuje wzrost stopnia zniszczenia połączeń w blaszce środkowej oraz między: blaszką środkową a ścianą pierwotną, ścianą pierwotną a warstwą S_1 ściany wtórnej, warstwą S_1 a warstwą S_2 ściany wtórnej. Spowodowane jest to zróżnicowaniem zawartości ligniny w tych warstwach.

W procesie delignifikacji drewna w zależności od warunków procesu zachodzi w większym lub mniejszym stopniu destrukcja węglowodanów. Działanie mieszaniny 50-proc. kwasu siarkowego i 30-proc. nadtlenu wodoru (próba 1) powoduje daleko posuniętą destrukcję węglowodanów. Proces destrukcji węglowodanów przebiega w ten sposób, że najpierw tworzą się struktury bezpostaciowe w formie zbliżonej do półkul, a następnie w wyniku posuniętej hydrolizy powstają struktury kuliste o różnej wielkości (rys. 3a).

Destrukcję celulozy pod wpływem działania mieszaniny stężonego kwasu azotowego i 96-proc. alkoholu etylowego, a następnie 17,5-proc. NaOH (próba 6) przedstawiono na rys. 3b. W powyższych warunkach celuloza silnie pęcznieje, tworzą się poprzeczne przewężenia w makrofibrylach celulozy, których rozerwanie prowadzi do powstania form kulistych. Autorzy pracy uważają, że powstałe formy są nietrwałe i łatwo można je wypłukać wodą lub innymi rozpuszczalnikami.

W wyniku oczyszczania celulozy następuje rozpad struktur większych na struktury mniejsze. Strukturę powierzchni celulozy przy rozwłóknianiu przedstawiono na rysunku 4a i b.

Według Bogomołowa i Bieriezina [1] rozpad makrofibryl na mikrofibryle decyduje o czystości celulozy. Strukturę powierzchni otrzymanej celulozy przedstawiono na rysunkach 5a i b oraz 6a i b. Rysunki 5a i b obrazują strukturę powierzchni celulozy otrzymanej w wyniku delignifikacji drewna przy użyciu mieszaniny kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru według prób 1 i 2. Rysunek 6a obrazuje strukturę otrzymanej celulozy według metody Kürschnera-Hoffera, a na rysunku 6b przedstawiono strukturę celulozy po działaniu 17,5-proc. NaOH na uprzednio uzyskaną masę celulozową. Na przedstawionych rysunkach uwidocznione są struktury celulozy opisane w literaturze jako makrofibryle, które ulegają rozdzie-

leniu na mniejsze jednostki, zwane mikrofibrylami. Przebieg makrofibryl celulozy wskazuje na odsłonięcie warstwy wewnętrznej S_2 ściany wtórnej [1].

Podsumowując, można stwierdzić, co następuje. Działanie mieszaniny 50-proc. kwasu siarkowego i 30-proc. nadtlenu wodoru powoduje delignifikację drewna, jednakże zachodzi równocześnie daleko posunięty proces destrukcji węglowodanów. Proces delignifikacji drewna przebiega łagodnie w wyniku działania mieszaniny stężonego kwasu azotowego i 96-proc. alkoholu etylowego. Proces destrukcji węglowodanów przebiega w ten sposób, że najpierw tworzą się struktury bezpostaciowe w formie zbliżonej do półkul, a następnie w wyniku postępującej hydrolizy powstają struktury kuliste różnej wielkości.

LITERATURA

1. Bogomołow B. D., Bieriezin M. F.: Fibrillarnaja struktura słoja S_2 kletocznoj stienki drierwiesiny. „Chimija drierwiesiny” 1971; 7.
2. Browing B. L.: The Chemistry of Wood. New York 1963.
3. Fengel D.: The Ultrastructure of Cellulose from Wood. „Wood Science and Technology” 1969; 3.
4. Fengel D.: The Ultrastructure of Cellulose from Wood. „Wood Science and Technology” 1970; 4.
5. Fengel D.: Rasterelektronmikroskopische Untersuchungen an Holocellulose und Alpha-Cellulose aus Fichtenholz. „Holzforschung” 1978; Bd. 32, H. 1.
6. Fengel D.: Über die fibrilläre Struktur von Cellulose aus Holz. „Holzforschung” 1978; Bd. 32, H. 2.
7. Johns W. E., Nguyen T.: Peroxyacetic Acid Bonding of Wood. „Forest Products Journal” 1977; vol. 27, nr 1.
8. Kleinert T. N.: Ethano-Water Delignification of Sizable Pieces of Wood Disintegration into Stringlike Fiber Bundles. „Holzforschung” 1975; Bd. 29, H. 3.
9. Meier H.: Über den Zellwandabbau durch Holzvermorschungspilze und die Submikroskopische Struktur von Fichtentracheiden und Birkenholzfasern. „Holz als Roh- und Werkstoff” 1955; H. 9.
10. Nikitiń W. M., Wasiljew W. J.: Sposob wydielenija celulozy iz drierwiesiny. „Chimija drierwiesiny” 1971; 7.
11. Praca zbiorowa: Kletocznaja stienka drierwiesiny i jejo izmienieije pri chimiczeskom wozdejstwii. Riga 1942.
12. Purinija Ł. T., Odincow P. N., Ernisz P. P., Śmigła W. I.: Elektronmikroskopiczieskoje issledowanija izmienieiji tonkoj struktury jełowej drierwiesiny w processie szczelocznój warki. „Chimija drierwiesiny” 1970; 5.
13. Sarkanen K. V., Ludwig C. H.: Lignins. New York 1971.
14. Stoll M., Fengel D.: Rasterelektronmikroskopische Untersuchungen an Holocellulose und Alpha-Cellulose aus Fichtenholz. „Holzforschung” 1978; Bd. 32, H. 1.
15. Tichomirowa G. D., Kitajewa C. Ch., Miłow B. G.: Ob izmienieijnach ultrastruktury zabołonnoj i jadrowoj drierwiesiny sosny pri warkie jejo na celulozu po sulfatnomu sposobu. „Chimija drierwiesiny” 1972; 12.

Donata Krutul, Юзэф Коцонь

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДЕЙСТВИЯ ИЗБРАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Краткое содержание

Экстрагированные пробы еловой древесины были подвержены действию смеси 50% серной кислоты и 30% перекиси водорода, а также смеси концентрированной азотной кислоты и этилового спирта в определенных условиях. Изменения древесины под влиянием действия избранных химических веществ исследовались с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35. В зависимости от применяемых химических веществ и условий проведения процесса делигнификации, была получена разная степень дефибрации (рис. 2*a-e*).

Действие смеси 50% серной кислоты и 30% перекиси водорода вызывает дефибрацию древесины проб, однако, происходит одновременно далеко продвинутый процесс деструкции углеводов (рис. 3*d*).

Деструкцию полисахаридов можно тоже наблюдать в результате действия на раздробленную еловую древесину смесью концентрированной азотной кислоты и этилового спирта. Об этом свидетельствует образование утолщений в макрофибриллах целлюлозы (рис. 3*b*).

На рисунках 5*a, b* и 6*a, b* видны структуры целлюлозы описанные литературой как макрофибриллы, которые подвергаются разделению на меньшие единицы, называемые микрофибриллами. Процесс макрофибрилл указывает на открытие внутреннего слоя S_2 вторичной стены.

Donata Krutul, Józef Kocoń

CHANGES IN WOOD STRUCTURE UNDER THE IMPACT OF SELECTED CHEMICAL SUBSTANCES

Summary

Extracted samples of spruce wood were subjected to the action of a mixture of 50% sulphuric acid and 30% hydrogen peroxide and the mixture of concentrated nitric acid and ethyl alcohol under definite conditions. Changes in wood under the impact of selected chemical substances were examined with the aid of electronic scanning microscope JSM-35. Various degrees of wood defibrating (Figs. 2*a-e*) were obtained in relation to chemical substances used and conditions of delignification process.

The action of the mixture of 50% sulphuric acid and 30% hydrogen peroxide causes the defibrating of wood samples, but a far reaching process of the destruction of carbohydrates occurs at the same time (Fig. 3*d*).

The destruction of polysaccharids is also to be noted as a result of the impact of the mixture of concentrated nitric acid and ethyl alcohol upon the desintegrated spruce wood. This is evidenced by the formation of thickenings in cellulose macrofibrils (Fig. 3*b*).

Figs. 5*a, b* and 6*a, b* show cellulose structures described in literature as macrofibrils. These are divided into smaller units, called microfibrils. The course of macrofibrils indicates the exposure of internal layer S_2 of the secondary wall.