FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 28, 1997

BADANIE MAS CELULOZOWYCH Z DREWNA LIŚCIASTEGO METODĄ SPEKTROSKOPII FOURIEROWSKIEJ W PODCZERWIENI (FTIR)

Barbara Surma-Ślusarska[1], *Dimitri A. Sukhov*[2], *Olga Yu. Derkacheva*[2]

1) Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych
Politechnika Łódzka
[2] Techniczny Uniwersytet Polimerów Naturalnych St. Petersburg

Przedstawiono charakterystykę mas celulozowych organosolv (glikol, etanol)i masy celulozowej siarczanowej z zastosowaniem spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR). Określono względny udział poszczególnych form celulozy oraz intensywność pasm absorpcji przy czterech liczbach falowych 1730, 1620, 1600 i 1500 cm^{-1}.

Słowa kluczowe: masy celulozowe, roztwarzanie organosolv, roztwarzanie siarczanowe, spektroskopia FTIR, struktura celulozy

WSTĘP

Metoda FTIR jest coraz powszechniej stosowana do niedestrukcyjnych badań mas celulozowych, m.in. do dokładnego oznaczania liczby składników oraz określania ich struktury, a także do charakteryzowania ługów powarzelnych (Backa i Brolin 1991, Berber i in. 1987, Michell 1990, Płonka 1991).

Ocenę zmian strukturalnych celulozy, zachodzących w procesie roztwarzania drewna umożliwia sposób opracowany w Technicznym Uniwersytecie Polimerów Naturalnych w St. Petersburgu przez Sukhova i współpracowników (Sukhov i in. 1991). Rozpatruje on celulozę mas włóknistych jako składnik chemiczny,który może występować w 4 formach strukturalnych: C_I i C_{II}, odpowiednio: uporządkowane i nieuporządkowane. Formy C_I i C_{II} różnią się konfiguracją łańcucha polimerowego, zaś rozróżnienie w ramach tych dwóch form jest związane z odmiennym stopniem uporządkowania molekuł. Celuloza C_{II} nieuporządkowana występuje w powierzchniowych warstwach fibryl i mikrofibryl (znakowana C_{II}, ponieważ jej widmo jest podobne do widma celulozy merceryzowanej amorficznej, określanej również symbolem C_{II}).

Specjalny algorytm umożliwia ilościowe oznaczenie poszczególnych form celulozy w materiale włóknistym (Valov i in. 1989). Udział tych form wpływa na właściwości mas celulozowych. Właściwości te zależą ponadto od zawartości i struktury ligniny resztkowej oraz zawartości hemiceluloz pozostałych w masie, a także od organizacji ścianki komórkowej włókien (Surma-Ślusarska 1992).

Celem niniejszych badań było ustalenie udziału różnych form strukturalnych celulozy

oraz dokonanie analizy porównawczej widm FTIR dla mas celulozowych z drewna liściastego: organosolv (glikol, etanol) oraz siarczanowej.

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto następujące masy celulozowe:
- brzozową glikolową o liczbie kappa 11,7
- osikową glikolową o liczbie kappa 29,5
- bukową glikolową o liczbie kappa 19,0
- osikową etanolową o liczbie kappa 21,2
- brzozową siarczanową o liczbie kappa 18,0

Warunki roztwarzania drewna oraz ogólną charakterystykę mas podano w tabeli 1. Wydajność, stopień roztworzenia (liczba kappa) i lepkość mas oznaczono wg metod powszechnie stosowanych w celulozownictwie (Modrzejewski i in. 1985). Długość włókien (średnia ważona z 1000 pomiarów) oznaczono metodą projekcyjną w aparacie

Tabela 1

Table 1

Charakterystyka mas celulozowych z drewna liściastego (organosolv i siarczanowej)

Characteristcics of hardwood pulps (organosolv and kraft)

Nr próby Sample number	Rodzaj drewna Kind of wood	Warunki roztwarzania Cooking conditions	Wydajność (%) Yield (%)	Liczba kappa Kappa number	Lepkość Viscosity (cm^3/g) $\bar{S}P$ / $\bar{D}P$	Długość włókien Fiber length L_w [mm]	Szerokość włókien Fiber width D [mm]
1	brzoza birch	80% glikol etylenowy ethylene glycol 180°C, 180 min	50,0	11,7	1299 2006	1,15	0,0165
2	osika aspen	80% glikol etylenowy ethylene glycol 170°C, 180 min	58,3	29,5	1132 1732	1,04	0,0280
3	buk beech	80% glikol etylenowy ethylene glycol 180°C, 180 min	50,3	19,0	1213 1860	1,06	0,0165
4	osika aspen	60% etanol ethanol 180°C, 180 min	53,8	21,2	815 1198	1,00	0,0264
5	brzoza birch	siarczanowa* kraft	52,0	18,0	1047 1581	1,13	0,0181

* masa przemysłowa
factory pulp

konstrukcji IPiMP PŁ (Modrzejewski i in. 1985), a szerokość włókien - metodą mikroskopii optycznej, posługując się okularem z podziałką (średnia arytmetyczna ze 100 pomiarów).

Widma w podczerwieni wykonano w spektrofotometrze Fouriera firmy Bruker IFS-113V, umożliwiającym pomiary w zakresie 4000-400 cm^{-1} ze zdolnością rozdzielczą 2 cm^{-1} i liczbą zdejmowanych jednocześnie widm - 200. Próbki mas celulozowych o wielkości ok. 3 mg, uzyskane metodą prasowania, poddawano przed pomiarem odpowietrzaniu w ciągu 5 h. Do oceny widm zastosowano specjalne programy komputerowe, pozwalające na dokładne określenie położenia i wielkości poszczególnych pasm absorpcji (Sukhov i in. 1993). Dla każdej próbki analizowano cztery pasma, przy liczbach falowych 1730, 1620, 1600 i 1500 cm^{-1} przyjmując jako podstawowy parametr integralną intensywność pasm.

WYNIKI BADAŃ

Jak wynika z danych tabeli 1, masy celulozowe uzyskane w wyniku roztworzenia drewna liściastego 80% glikolem etylenowym charakteryzowały się wyższym stopniem polimeryzacji, w porównaniu z masami uzyskanymi z roztwarzania 60% etanolem oraz metodą siarczanową. Metoda glikolowa dała szczególnie dobre wyniki w przypadku drewna brzozowego. Uzyskana masa celulozowa, przy zaawansowanym stopniu roztworzenia (l. kappa ~12), odznaczała się najwyższym spośród badanych mas stopniem polimeryzacji, przekraczającym 2000 (tab. 1, próba 1). Włókna tej masy wykazywały przy tym największą długość (nieco większą od włókien masy celulozowej siarczanowej, przy mniejszej o 10% wzgl. ich szerokości). Wskazuje to na specyfikę procesu delignifikacji drewna glikolem etylenowym, która polega m.in. na mniejszej destrukcji celulozy.

W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę badanych mas celulozowych uzyskaną metodą spektrometrii FTIR. Jak wynika z tych danych oraz z rysunku 1, wszystkie masy organosolv, niezależnie od stopnia roztworzenia, zawierały więcej celulozy typu C_I - w tym szczególnie jej formy uporządkowanej, niż masa celulozowa siarczanowa. W ramach badanych gatunków drewna, najwyższy udział celulozy C_I uporządkowanej wykazywały masy z drewna osiki, przede wszystkim masa etanolowa (o ok. 60% wzgl. więcej niż w masie brzozowej siarczanowej). Może to również wskazywać na szczególnie dobre warunki do rekrystalizacji celulozy w procesie delignifikacji drewna alkoholem etylowym.

W masach glikolowych względny udział celulozy uporządkowanej typu C_I malał wraz ze stopniem roztworzenia, jednak w masie brzozowej glikolowej o liczbie kappa 11,7 udział tej formy był jeszcze nieco większy niż w masie brzozowej siarczanowej o liczbie kappa 18,0 (tab. 2, próby 1 i 5, rys. 1).

Mniejsza destrukcja celulozy w roztwarzaniach organosolv, w porównaniu z metodą siarczanową, może być związana z odmiennym mechanizmem usuwania ligniny i hemiceluloz, zarówno jeśli chodzi o obszary morfologiczne, jak i przemiany chemiczne. Potwierdzają to różnice w wartościach absorpcji próbek odnośnych mas w zakresie liczb falowych 1730-1500 cm^{-1}, charakteryzujących strukturę ligniny resztkowej i hemiceluloz pozostałych w masach - drgania walencyjne grup C=O, C=C oraz pierścieni aromatycznych.

Jak wynika z rysunku 2 (A,B,C), pasma przy liczbach falowych 1730, 1600, 1500 cm^{-1} wykazywały ścisłe zależności od stopnia roztworzenia jedynie w ramach mas organosolv; dla masy siarczanowej oznaczone wartości znacznie od tych zależności odbiegały (prze-

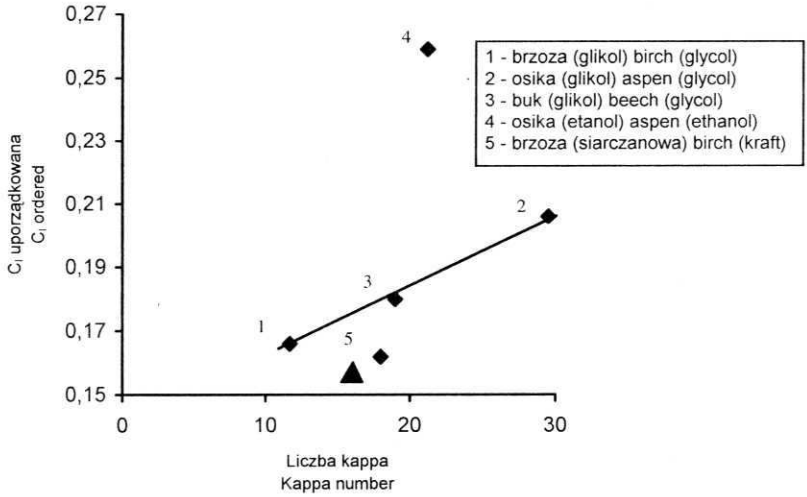
Tabela 2

Table 2

Charakterystyka struktury składników mas celulozowych metodą FTIR

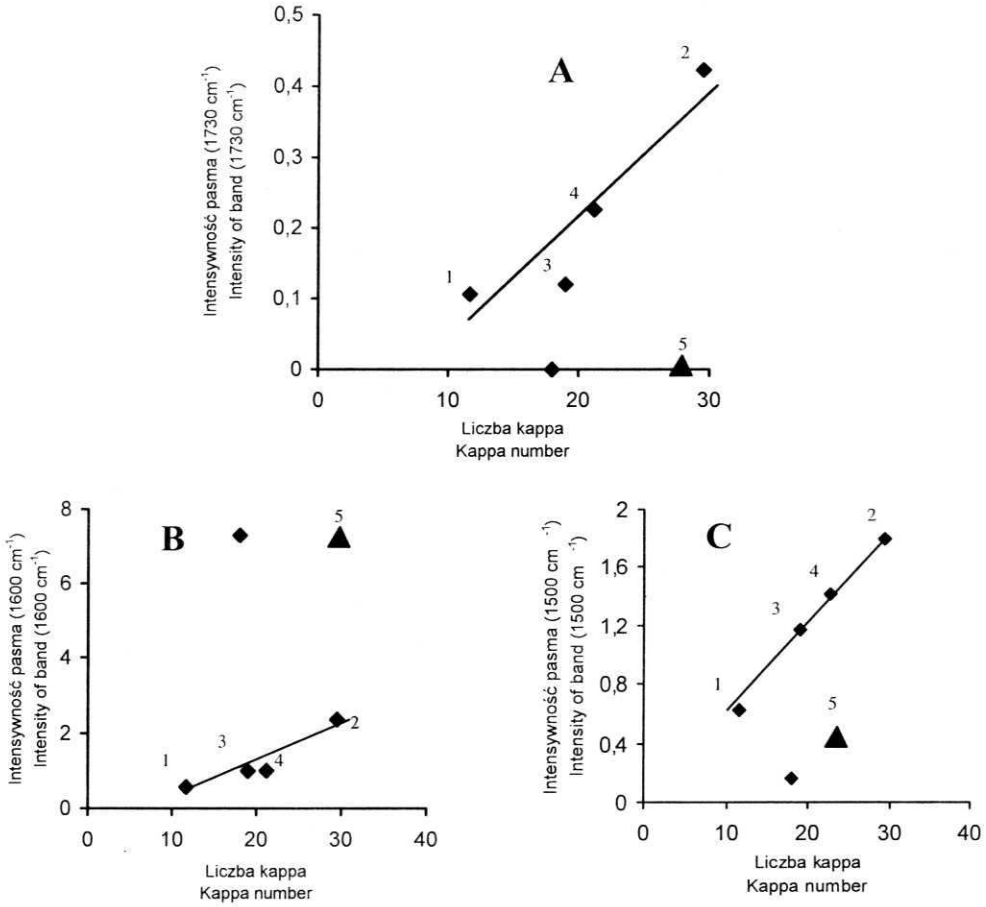
Characteristics of pulp component structure by FTIR spectroscopy

Numer masy wg tab. 1 Sample	Względny udział poszczególnych form celulozy Relative content of various cellulose forms			Zintegrowana intensywność pasma Integrated intensity of band			
number ac. to table 1	C_I uporządkowana C_I ordered	C_I nieuporządkowana C_I disordered	C_{II} nieuporządkowana C_{II} disordered	liczba falowa (cm^{-1}) wave number (cm^{-1})			
				1730	1620	1600	1500
1	0,166	0,328	0,506	0,106	3,29	0,57	0,63
2	0,206	0,310	0,484	0,423	3,60	2,36	1,84
3	0,180	0,318	0,502	0,120	3,50	1,00	1,17
4	0,259	0,308	0,433	0,226	4,48	0,90	1,42
5	0,162	0,302	0,536	0,000	1,06	7,30	0,17



Rys. 1. Współzależność między udziałem celulozy uporządkowanej (typ C_I) a liczbą kappa dla badanych mas celulozowych

Fig. 1. Relationship between cellulose content (in C_I ordered form) and kappa number for investigated pulps



Rys. 2. Współzależność między intensywnością pasm w widmach FTIR a liczbą kappa dla badanych mas celulozowych: A – 1730 cm^{-1}, B – 1600 cm^{-1}, C – 1500 cm^{-1} (1,2,3,4,5 patrz rys.1)

Fig. 2. Relationship between band intensity in FTIR spectra and kappa number for investigated pulps: A – 1730 cm^{-1}, B – 1600 cm^{-1}, C – 1500 cm^{-1} –(1,2,3,4,5 see fig. 1.)

de wszystkim brak pasma przy 1730 cm^{-1} oraz kilkakrotnie większa absorpcja przy 1600 cm-^{1}).

Pasmo, przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} (rys. 2A) przypisuje się przede wszystkim drganiom rozciągającym C=O w glukuronoksylanie (Liang i in. 1960, Marchessault i Liang 1962). W drewnie osiki, brzozy i buka występuje octan 4-O-metyloglukuronoksylanu, w ilości 25-31%. Wiadomo, że w alkalicznych metodach roztwarzania drewna stosunkowo szybko następuje odszczepienie grup acetylowych z tych hemiceluloz, a następnie częściowe ich rozpuszczenie. Z literatury źródłowej (Michell i in. 1965) wynika, że zmiany w widmie drewna roztwarzanego ługiem sodowym, polegające na zaniku pasma absorpcji 1730 cm^{-1}, mogą być związane zarówno z postępującą deacetylacją ksylanu, jak i tworzeniem soli sodowych kwasów uronowych w pozostałości. Tworzenie soli sodowych

kwasów uronowych powoduje przesunięcie pasma 1730 cm^{-1} w obszar 1600 cm^{-1}. W przypadku mas organosolv, postępującej delignifikacji towarzyszyło regularne zmniejszanie się absorpcji przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} (rys. 2A), a zatem hemiceluloz, o czym świadczy również zmniejszanie się wydajności i wzrost średniego stopnia polimeryzacji (tab. 1 i 2).

Według zbiorczych danych (Karklin' i Erin'sh 1971, Marton i Sparks 1967, Michell i in. 1965), pasmo w obszarze 1740-1730 cm^{-1} jest związane z obecnością grup C=O w węglowodanach, a także z drganiami walencyjnymi grup $R_1(R_2)C=O$ w ligninie oraz z występowaniem wiązań acetalowych i półacetalowych między grupami CO w ligninie i OH w polisacharydach. Można zatem przypuszczać, że wyższa absorpcja w obszarze 1730 cm^{-1} w przypadku mas organosolv, w porównaniu z masą celulozową siarczanową, może być związana zarówno z obecnością resztkowego glukuronoksylanu, jak i kompleksu L-W (lignina-węglowodany),a także grup C=O w resztkowej ligninie.

Pasmo odpowiadające liczbie falowej 1620 cm^{-1} przypisywane jest drganiom deformacyjnym cząsteczek wody H-O-H. Stwierdzono, że zawartość wody trwale związanej z chemicznymi składnikami masy celulozowej na ogół zmniejsza się wraz z postępującą delignifikacją, co wskazywałoby, że jest to woda związana przede wszystkim z hemicelulozami i ligniną. Z danych tabeli 2 wynika, że w masach organosolv jest więcej tego rodzaju wody niż w masie siarczanowej oraz, że intensywność pasma wody jest większa dla mas zawierających więcej celulozy C_I uporządkowanej. Najwięcej wody, podobnie jak celulozy C_I uporządkowanej, zawierała masa etanolowa osikowa (tab. 2, próba 4).

Pasmo o liczbie falowej 1600 cm^{-1} odpowiada głównie drganiom rozciągającym C=C w pierścieniu aromatycznym; powinno zatem charakteryzować przede wszystkim ligninę resztkową w masie celulozowej. Jak wynika z rysunku 2B, w ramach mas organosolv wielkość pasm w tym obszarze jest związana w przybliżeniu wprost proporcjonalną zależnością z liczbą kappa tych mas. Jak już wcześniej wspomniano, wielokrotnie wyższa absorpcja stwierdzona dla masy siarczanowej wiąże się prawdopodobnie z przesunięciem w ten obszar pasma 1730 cm^{-1}, w wyniku tworzenia soli sodowych.

Drugą przyczyną wyższej absorpcji w obszarze 1600 cm^{-1}, w przypadku masy siarczanowej może być odmienna struktura ligniny resztkowej od ligniny w masach organosolv. W masach siarczanowych występują takie struktury jak chinonometydy, stilbeny i chinonostilbeny, czyli typ nienasyconych struktur C=C sprzężonych z pierścieniem aromatycznym i grupą chinonową C=O (Polčin 1972).

W obszarze 1500-1510 cm^{-1}, podobnie jak przy 1600 cm^{-1}, występuje absorpcja związana z obecnością struktur aromatycznych. Wcześniej stwierdzono (Berben i in. 1987, Faix i in. 1987, Marton i Sparks 1967), że wielkość absorpcji w paśmie 1505-1510 cm^{-1} wykazuje wprost proporcjonalne zależności z liczbą kappa i zawartością ligniny resztkowej w masach celulozowych siarczynowych, siarczanowych oraz organosolv uzyskanych w środowisku alkalicznym - metoda ASAM (Alkalisches Verfahren-Sulfit-Antrachinon-Methanol).

Jak wynika z danych tabeli 2 i rysunku 2C, w niniejszych badaniach uzyskano wprost proporcjonalną zależność między intensywnością pasma 1500 cm^{-1} a liczbą kappa mas organosolv, niezależnie od gatunku drewna i rodzaju rozpuszczalnika. Dla badanej masy celulozowej siarczanowej brzozowej wielkość tego pasma była kilkakrotnie mniejsza, przy porównywalnym stopniu roztworzenia. Mogłoby to wskazywać, że liczba kappa nie odzwierciedla zbyt dokładnie zawartości ligniny w masach lub, co bardziej prawdopodobne, że struktura ligniny resztkowej po roztwarzaniu siarczanowym i organosolv różni się istotnie, co znajduje wyraz w odmiennej energii drgań jej pierścieni aromatycznych.

PODSUMOWANIE

Masa celulozowa siarczanowa zawiera mniej celulozy natywnej typu C_I niż masy organosolv (80% glikol, 60% etanol) z drewna liściastego, przy porównywalnym stopniu roztworzenia. Masy celulozowe glikolowe charakteryzują się wyższym stopniem polimeryzacji niż masy etanolowa i siarczanowa. Świadczy to o specyfice roztwarzania glikolem etylenowym, która polega na mniejszej destrukcji celulozy.

Widma mas celulozowych organosolv w podczerwieni w zakresie 1730-1500 cm^{-1} różnią się istotnie od widma masy siarczanowej. W ramach mas organosolv, niezależnie od rodzaju drewna (brzoza, osika, buk) i rozpuszczalnika (glikol, etanol) występują wyraźne współzależności między intensywnością pasm 1730, 1600 i 1500 cm^{-1}, a stopniem roztworzenia (l. kappa).

W przypadku masy siarczanowej praktycznie nie występuje pasmo 1730 cm^{-1}. Widmo tej masy charakteryzuje się również niższą absorpcją w zakresie 1500 cm^{-1} (fenolowe fragmenty ligniny) oraz 1620 cm^{-1} (woda trwale związana ze składnikami chemicznymi).

Wykonane badania wskazują, że struktura celulozy, ligniny resztkowej i hemiceluloz pozostałych w masach celulozowych z surowców liściastych zależy przede wszystkim od rodzaju roztworu warzelnego, natomiast w mniejszym stopniu od gatunku roztwarzanego drewna.

Praca wpłynęła do Redakcji w styczniu 1997

LITERATURA

Backa S., Brolin A. (1991): Determination of pulp charakteristics by diffuse reflectance FTIR. Tappi J. 74 (5): 218-226.

Berben S. A., Rademacher J. P., Sell L. O., Easty D.B. (1987): Estimation of lignin in wood pulp by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectrometry. Tappi J. 70 (11): 129-133.

Faix O., Patt R., Beinhoff O. (1987): Grundlagen und Anwendung von FTIR-Spektroskopie bei der Herstellung und Analyse von Zellstoffen. Papier 41 (12): 657-663.

Karklin' W. B., Erin'sh P. P. (1971): Infrakrasnaja spektrosopija drevesiny i jj osnovnych komponentov. I. Kolichestviennoje sravnenie infrakrasnykh spektrov v issledovanii drevesiny i lignina. Chimija drevesiny (7): 83-93.

Liang C. Y., Bassett K. H., McGinnes A. E., Marchessault R. H. (1960): Infrared spectra of crystalline polysaccharides, VII. Thin Wood Sections. Tappi 43 (12): 1017-1024.

Marchessault R. H., Liang C. Y. (1962): The infrared spectra of crystaline polysaccharides. XIII. Ksylans. J. Polymer Sci 59: 357-378.

Marton J., Sparks H. E. (1967): Determination of lignin in pulp and paper by infrared multiple internal reflectance. Tappi 50 (7): 363-368.

Michell A. J. (1990): Kappa number determination in kraft pulping by FTIR spectroscopic measurements on spent liquors. Tappi J. 73 (4): 235-236.

Michell A. J., Watson A. J., Higgins H. G. (1965): An infrared spectroscopic study of delignification of Eucalyptus regnans. Tappi 48 (9): 520-531.

Modrzejewski K., Olszewski J., Rutkowski J. (1985): Metody badań w przemyśle celulozowo-papierniczym. Wydanie IV, skrypt PŁ.

Płonka A. M.: (1991a) Issledovanie metodom IK-Fure spektroskopicheskogo analiza izmienienijj struktury sulfatnojj celljulozy pod vlijaniem obrabotki ozonom, Folia Forestalia Polonica Seria B - Drzewnictwo 22: 95-107.

Płonka A. M.: (1991b) Vzaimozavisimost mezhdu intensivnostju IK-Fure spektrov, a beliznoj i

soderzhaniem lignina sulfatnojj celljulozy podviergnutoj ozonirovaniju, Folia Forestalia Polonica Seria B - Drzewnictwo 22: 109-119.

Polčin J. (1972): Materiały Międzynarodowej Konferencji Progress w przemyśle celulozowo-papierniczym. Kraków 20-22.IX.

Sukhov D. A., Derkacheva O.Yu., Privalov V.I. (1993): Cellulose structure - properties relationships, Cellulosics: materials for selective separations and other technologies, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams, Ellis Hordwood Ed.: 185-194.

Sukhov D. A., Zhilkin A. N., Valov P. M., Terentiev O. A. (1991): Cellulose structure in relation to paper properties. Tappi J. 74 (3): 201-204.

Surma-Ślusarska B. (1992): Wpływ struktury i składu chemicznego drewna na wydajność i właściwości mas celulozowych siarczanowych. Rozprawa habilitacyjna. Zeszyty Naukowe PŁ Nr 651.

Valov P. M., Sukhov D. A., Maslov S. Ju., Zhilkin A. N. (1989): Issledovanie celljuloznych materialov metodom kolebatelnoj spektroskopii. Bumazhn. Promyshl. (2): 26-28.

INVESTIGATION OF HARDWOOD PULPS BY FTIR SPECTROSCOPY

Summary

The properties of organosolv and kraft hardwood pulps fibers were determined by chemical analysis and FTIR spectroscopy methods. It was stated that organosolv pulps contain more native cellulose (type C_I) than kraft pulp.

The infrared spectrum of organosolv pulps is different in comparison with kraft pulp. In organosolv pulp, independently on kind of wood (birch, poplar, beech) and organic solvent (glycol, ethanol) close correlation between the integrated intensity of absorption bands at wave numbers 1730, 1600, 1500 cm^{-1} and kappa number was observed.

In the case of birch kraft pulp the integrated intensity of absorption bands at wave numbers 1500, 1620 and 1730 cm^{-1} are markedly lower than in organosolv pulps, although a value at the wave number 1600 cm^{-1} is several times higher.

From our investigations is follows that the structure of cellulose, lignin and hemicelluloses in hardwood pulps depends, first of all, on the kind of cooking liquor.

Adresy autorów
Prof. dr hab. Barbara Surma-Ślusarska
Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych
Politechnika Łódzka
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 219/223 POLAND
Prof. Dimitri A. Sukhov
Eng. Olga Yu. Derkacheva
Technical University of Natural Polymers
St. Petersburg 198092, Ivana Chernykh St. 4
RUSSIA