

BADANIA ZMIAN STRUKTURY MASY CELULOZOWEJ POD
WPŁYWEM OZONOWANIA

Anna M. Płonka, Jan Rutkowski, Ryszard Szopiński

Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej. Dyrektor Instytutu:
prof. mgr. inż. Czesław Pustelnik

Praca dotyczy oddziaływania ozonu na masy włókniste i ich składniki zarówno w aspekcie technologicznym — bielenie mas celulozowych, jak też chemizmu procesów, w związku z dążeniem do wyeliminowania chloru i jego związków z procesów technologicznych.

WPROWADZENIE

Datujące się od kilkunastu lat wzmożone zainteresowanie badaczy oddziaływaniem ozonu na masy włókniste dotyczy zarówno aspektów technologicznych, jak też chemizmu i mechanizmu procesów. W zakresie tych ostatnich problemów ustalił się pogląd, że ozon, atakując alifatyczne podwójne wiązania strukturalnych jednostek ligniny doprowadza do powstawania ozonków i grup nadtlenkowych, a reakcjom tym towarzyszy degradacja makrocząsteczki związku. Ozon atakuje także aromatyczne wiązania podwójne, powodując rozerwanie pierścienia między 3 i 4 atomem węgla i utratę aromatycznego charakteru cząsteczki ligniny. Obecność podstawników w pierścieniu benzenowym — grup karbonylowych i fenolowych zwiększa reaktywność ozonu z aromatycznymi wiązaniami podwójnymi [7, 8, 18]. W efekcie powstają nowe grupy karbonylowe i karboksylowe. Nie będąc selektywnym środkiem delignifikującym, ozon powoduje dostrzegalną destrukcję węglowodanów, atakując ich wiązania glikozydowe w reakcji o charakterze łańcuchowym — hydroliza katalizowana ozonem, z następczym powstawaniem cząsteczek ulegających reakcjom wtórnym i dalszym [5]. Zgodnie z drugim z dwukierunkowego mechanizmu reakcji ozonu z węglowodanami — mechanizmem wolnorodnikowym z udziałem tlenu w stadiach pośrednich, tworzą się nadtlenki, grupy karbonylowe i karboksylowe oraz przypuszczalnie laktony [5].

Skutkiem wszystkich wymienionych wyżej reakcji chemicznych jest istotny przyrost zawartości w materiale roślinnym poddawany ozonowaniu, grup nadtlenkowych, karbonylowych, karboksylowych i laktonowych.

Technologiczny efekt ozonowania mas celulozowych sprowadza się do znacznego stopnia delignifikacji i istotnego polepszenia białości, przy zdecydowanie większym niż w przypadku chlorowania, obniżeniu ich lepkości [15].

Związki między chemicznymi przemianami mas celulozowych poddawanych ozonowaniu a technologicznymi wskaźnikami procesu mogą być wyjaśnione na drodze badań strukturalnych. Cel ten przyświecał także niniejszej pracy.

METODYKA BADAŃ

MATERIAL CELULOZOWY

Badaniom w podczerwieni poddano niebieloną masę celulozową siarczanową sosnową oraz tę samą masę traktowaną różnymi ilościami ozonu. Stosowano dawki ozonu: 1 - 2 - 3 - 4 - 5% w odniesieniu do bezwzględnie suchej masy włóknistej; zużycie ozonu wynosiło odpowiednio: 0,95 - 1,78 - 2,34 - 2,72 - 3,15%. Masa celulozowa niebielona charakteryzowała się niewielką zawartością ligniny całkowitej 3,04%, w tym ligniny wagowej 2,72% (liczba kappa 24), lepkością (CUEN) 969 cm³/g, białością 30,0%.

Tabela 1

Warunki chemicznego traktowania masy celulozowej
Conditions of chemical treatment of pulp

Stopień traktowania Stage of treatment	Ilość chemikaliów w stos. do b.s. włókna Quantity of chemicals on the o.d. fibre	Stężenie włókna Fibre concentration	Temperatura Temperature	Czas Time
	%	%	°C	min
Ozonowanie O ₃	zmienna variable 1 - 5 lub 1	35	20	20
Ekstrakcja alkaliczna E (NaOH)	1,0	10	60	60
Dwutlenek chloru-1, ClO ₂	1,9*	10	70	180
Dwutlenek chloru-2, ClO ₂	1,3*	10	70	180
Zakwaszanie, SO ₂ Acidifying	0,5	10	20	10

* w przeliczeniu na chlor czynny; calculated as active chlorine

Badaniom w podezerwieni poddano także tę samą masę, delignifikowaną i bieloną wg następujących schematów: $O_3(1\%)-E$ i $O_3(1\%)-E-ClO_2-E-ClO_2$.

Szczegółowe warunki chemicznego traktowania masy celulozowej podano w tabeli 1.

OZONOWANIE

Masę celulozową, wstępnie nasyconą roztworem buforowym o $pH=2$, odwirowaną od jego nadmiaru, a następnie spulchnioną w młynie Bauera, w ilości 40 g w przeliczeniu na suche włókno, umieszczoną w okrągłodennej kolbie wprowadzanej w powolny ruch obrotowy, traktowano ozonem, odprowadzając nieprzereagowany nadmiar gazu do płuczek z roztworem jodku potasowego. Po ozonowaniu, masę przemywano wodą destylowaną i po odcisnięciu przeznaczano do dalszych operacji chemicznych lub formowano z niej arkusiki do badań fizycznych i chemicznych. Ozonowanie przeprowadzano korzystając z generatora ozonu, charakteryzującego się maksymalną wydajnością 7 g O_3/h , przy przepływie powietrza przez urządzenie w ilości 700 dm³/h i natężeniu prądu 1,5 A.

METODY ANALITYCZNE

Zawartość ligniny „wagowej” w masach celulozowych oznaczano metodą Jayme'a-Knolle'a, a ligniny rozpuszczalnej w kwasach — metodą spektrofotometryczną [14]. Zdolność do ulegania redukcji pod wpływem borowodorku sodowego oznaczano według metody Lyttle'a [1].

TECHNIKA BADAŃ IR

Wybrana technika refleksyjna ATR — osłabionego całkowitego odbicia — pozwoliła uniknąć dodatkowych zmian chemiczno-strukturalnych, zachodzących podczas stosowania klasycznych metod pomiarowych w podezerwieni, wymagających zmielenia włókien do postaci subtelного proszku. Pomiar wykonywano w spektrofotetrze Specord IR-75 (Zeiss, Jena), używając kryształu KRS-5,45° i dokonując co najmniej 5 zapisów widma dla każdej próbki. Próbki masy celulozowej potraktowanej ozonem, a przeznaczone do pomiarów w podezerwieni, były po obróbce poddawane działaniu 1% roztworu kwasu octowego i przemywaniu wodą destylowaną do odczynu obojętnego, w celu przeprowadzenia ewentualnych soli sodowych w wolne grupy karboksylowe.

SPOSÓB ANALIZOWANIA WIDM IR

Zmiany intensywności pochłaniania promieniowania w zakresie poszczególnych pasm (wysokość pików) analizowano zarówno wizualnie, jak i matematycznie. W ilościowej ocenie widm IR zasadnicze znaczenie ma sposób

Tabela 2

Względne intensywności pasm pochłaniania wyjściowej i traktowanej ozonem masy celulozowej w odniesieniu do linii wewnętrznego standardu 2910 cm^{-1}

Relative intensity of bands for original and ozonized pulps as related to the internal standard peak at 2910 cm^{-1}

Częstotliwość Frequency cm ⁻¹	Wyjściowa masa celulozowa Original pulp	Masy celulozowe traktowane ozonem Ozonized pulps					Średni błąd oznaczenia Average error
		1% O ₃	2% O ₃	3% O ₃	4% O ₃	5% O ₃	
I sposób prowadzenia linii podstawowej (I method of base line drawing)							
2910	1	1	1	1	1	1	
2845 - 2850	0,73±0,07	0,79	0,71	0,74	0,77	0,76	±0,05
1720 - 1730	0,27±0,04	0,35	0,50	0,36	0,34	0,46	±0,05
1625	1,24±0,08	1,32	1,46	1,36	1,31	1,32	±0,05
1415	1,22±0,15	1,44	1,48	1,76	1,76	1,26	±0,09
1360	1,23±0,19	1,50	1,43	1,84	1,88	1,31	±0,10
1310	1,53±0,24	1,96	1,78	2,28	2,41	1,69	±0,13
1160	2,21±0,33	2,99	2,89	3,33	3,52	2,67	±0,17
1110	3,29±0,39	4,60	4,30	4,64	4,90	3,72	±0,20
II sposób prowadzenia linii podstawowej (II method of base line drawing)							
1160	2,02±0,30	2,75	2,62	3,10	3,26	2,49	±0,17
1110	2,73±0,30	3,79	3,59	3,91	4,15	3,10	±0,17

Błędy pomiarowe obliczone jako odchylenie standardowe

Errors calculated as standard deviation

prowadzenia linii podstawowej i wybór odnośnikowego pasma pochłaniania w postaci standardu wewnętrznego lub zewnętrznego [4]. W pracy sprawdzono dwa sposoby prowadzenia linii podstawowej, zbliżone zarówno do siebie, jak i częściowo do sposobu uznanego za najlepszy w badaniach Karklina i Erinsza [4]. Linie podstawową wyznaczono w trzech odcinkach, jako proste łączące „głębokie” minima pochłaniania w pasmach 3650 i 2800 cm^{-1} , 1760 i 1210 cm^{-1} oraz 1180 i 770 cm^{-1} . Drugi sposób wyznaczenia linii podstawowej różnił się od pierwszego tylko prowadzeniem trzeciego odcinka tej linii, tzn. między „głębokim” minimum 1180 cm^{-1} a „płytким” minimum 910 cm^{-1} .

Jako standard wewnętrzny wybrano pasmo 2910 cm^{-1} , przypisane drganiom rozciągającym C-H, uznawane jako niezmiennie podczas różnorodnego traktowania celulozy, zarówno w czasie obróbki mechanicznej [11], jak i w czasie obróbki chemicznej [2, 19].

Obliczono względne intensywności pochłaniania dla poszczególnych pasm widma IR masy wyjściowej oraz masy traktowanej ozonem w odniesieniu do linii standardu wewnętrznego 2910 cm^{-1} (tab. 2) oraz błędy pomiaru, jako odchylenia standardowe, wyznaczone dla każdego z pasm. Względne inten-

sywności pasm obliczono jako wartość średnią 5 zapisów każdego rodzaju próby.

Względne błędy względnych intensywności pasm pochłaniania (współczynnik zmienności), obliczone na podstawie danych tabeli 2, okazały się w przypadku masy wyjściowej znacznie większe, nawet 1,5 - 3-krotnie, niż dla masy potraktowanej różnymi ilościami ozonu. Dotyczy to obu sposobów prowadzenia linii podstawowej. Oceniono, że chociaż dla wybranej linii standardu wewnętrznego (2910 cm^{-1}) błędy oznaczania są duże, np. dla masy nietraktowanej współczynniki zmienności intensywności poszczególnych pasm mieszczą się w granicach 7 - 15%, to jednak dla danych widm nie ma możliwości wyboru lepszej linii standardu wewnętrznego (takiej, która jednocześnie byłaby pasmem o co najmniej średniej intensywności i której intensywność byłaby niezmienna podczas chemicznej obróbki masy).

Stwierdzono, że w danych warunkach nie ma korzystniejszego sposobu prowadzenia linii podstawowej niż sposób pierwszy (sposób II dawał względne błędy nieco większe lub równe pierwszemu).

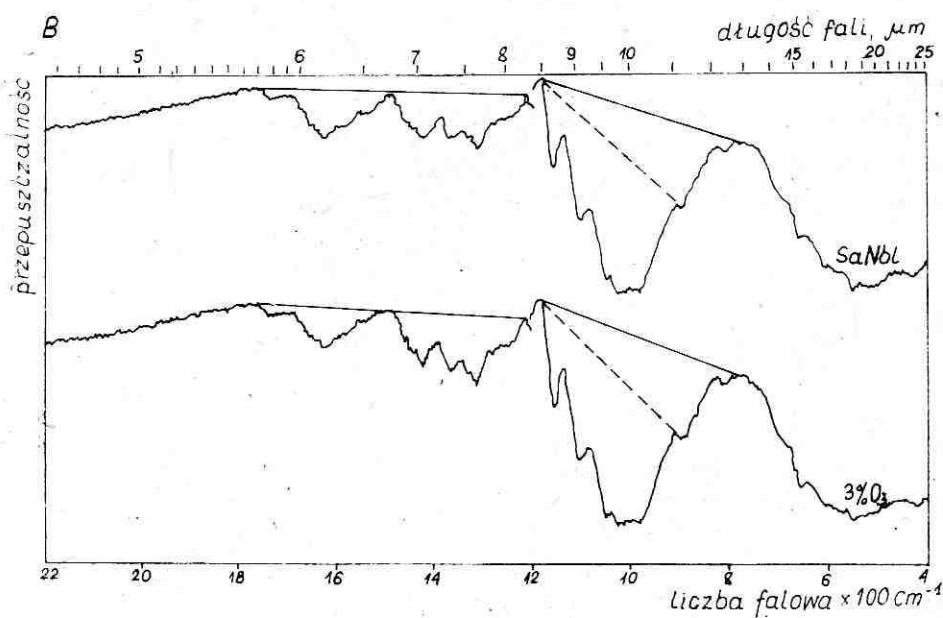
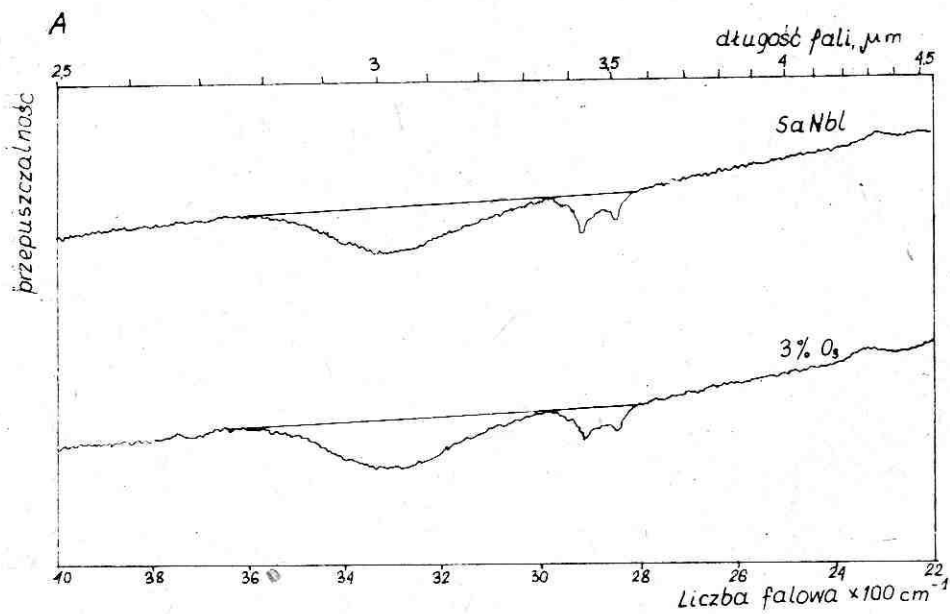
WYNIKI BADAŃ

TRAKTOWANIE OZONEM

Różnice wizualne w pełnym zakresie widm IR mas: wyjściowej i poddanej działaniu 3% ozonu ilustruje rysunek 1. Widać, że traktowanie ozonem nie wpływa na pojawienie się nowych pasm pochłaniania lub zanikanie innych, a jedynie zachodzą zmiany ilościowe w intensywności poszczególnych pasm.

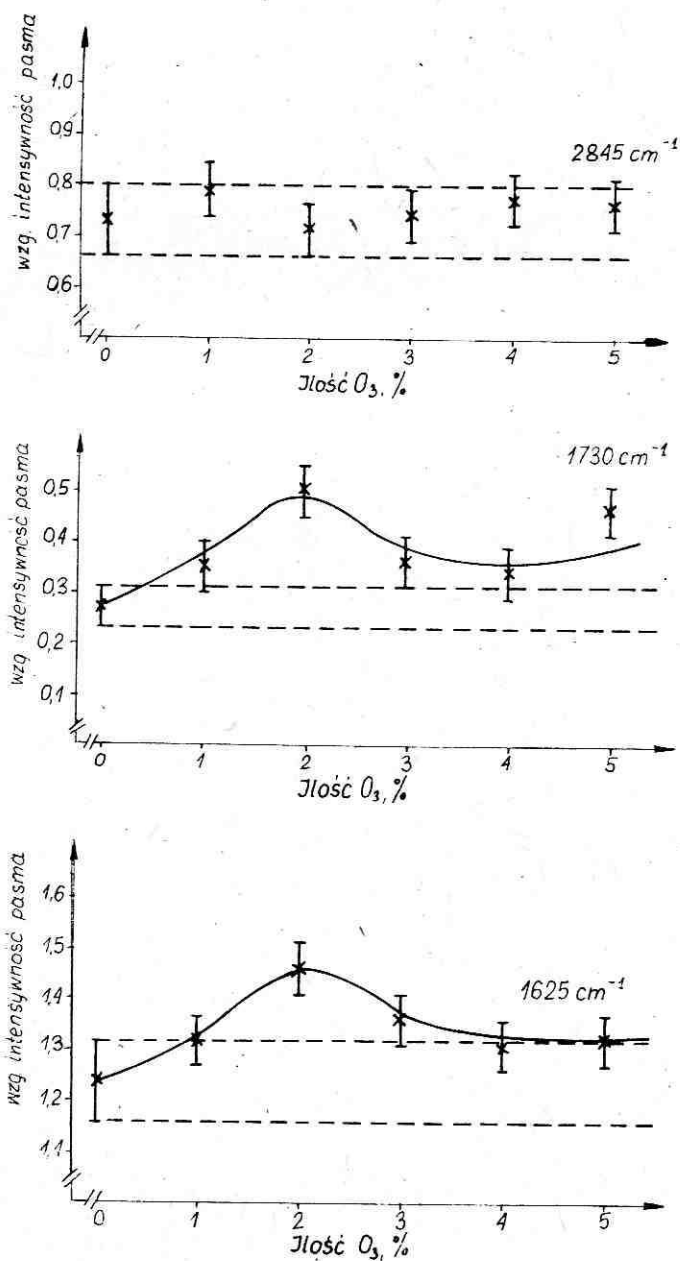
Wpływ ozonu na chemiczno-strukturalne własności badanej masy celulozowej pokazano na rysunku 2. Nie stwierdzono zmian intensywności absorpcji w paśmie $2845 - 50\text{ cm}^{-1}$, przypisywanym rozciągającym drganiom C-H w grupach CH_2 i metoksyłowych [9, 10] (rys. 2a). Pasma to, zazwyczaj o słabej lub średniej intensywności, występuje w widmach ligniny, wyodrębnionej z drewna lub mas celulozowych [4, 9, 10] oraz w widmie drewna i klasycznie bielonych mas celulozowych siarczanowych [9]. Brak zmiany intensywności pasma $2845 - 50\text{ cm}^{-1}$ w widmach mas: celulozowej wyjściowej i traktowanej różnymi ilościami ozonu, charakteryzujących się coraz mniejszą zawartością ligniny, wskazuje na brak współzależności między tymi czynnikami.

Stwierdzono zmianę intensywności absorpcji w paśmie $1720 - 30\text{ cm}^{-1}$, przypisywanym drganiom rozciągającym $\text{C}=\text{O}$ różnych typów, m. in. w grupach: O-acetyłowych, karboksylowych (np. w glukuronoksylanie) oraz β -ketonowym (nie sprzężonym z grupą aryłową) w ligninie, których charakterystyczną cechą jest zdolność do enolizacji [9, 10]. W ocenie wizualnej pasmo to, zarówno w przypadku masy nietraktowanej, jak i potraktowanej ozonem,



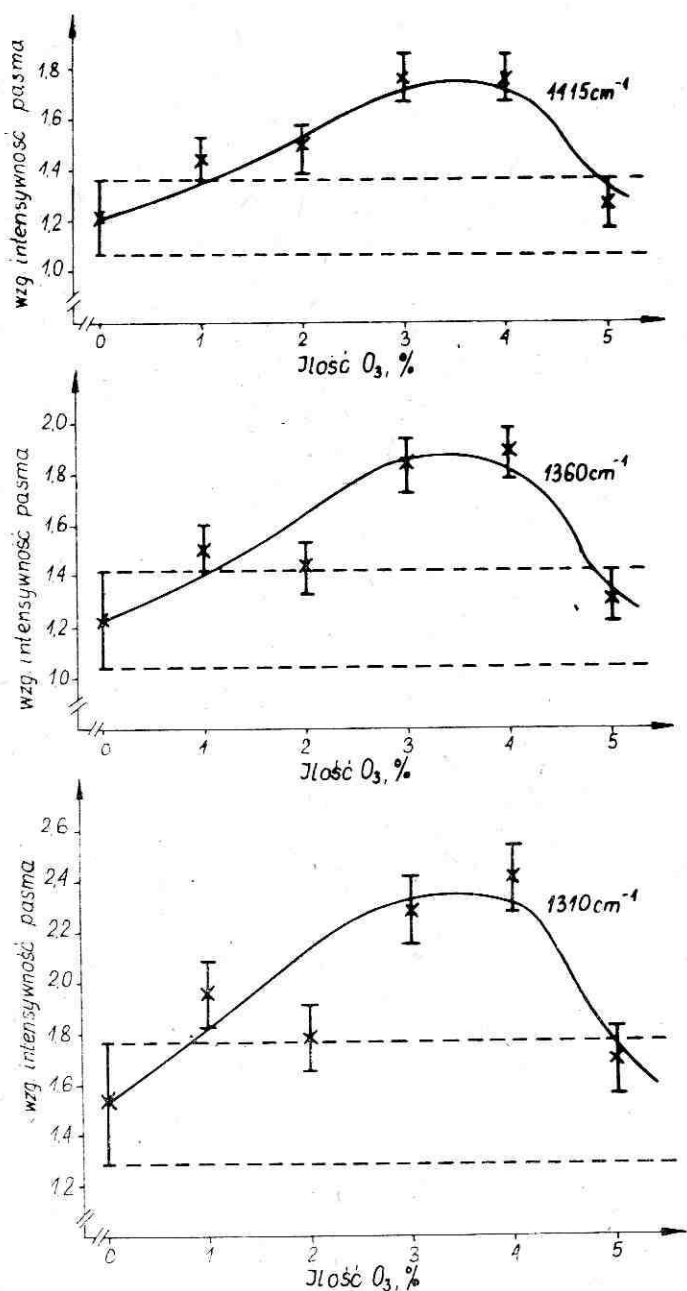
Rys. 1. Widmo absorpcyjne IR masy celulozowej siarczanowej sosnowej, wyjściowej i traktowanej 3% O_3

Fig. 1. Infrared absorption spectra of original and ozonized sulphate pine pulp (3% O_3)



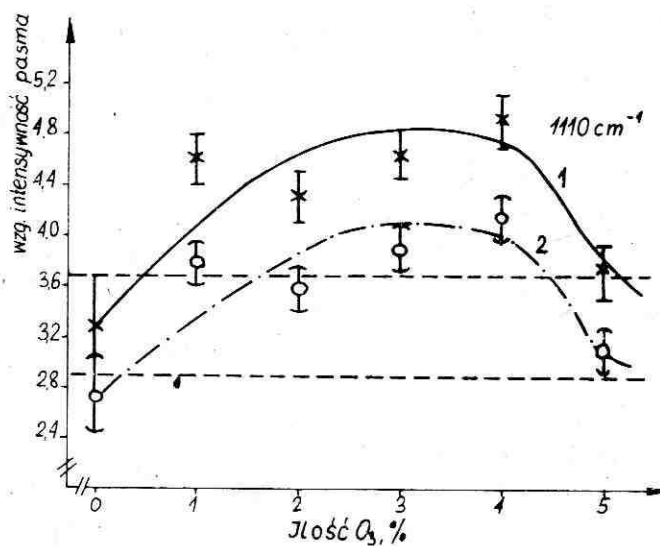
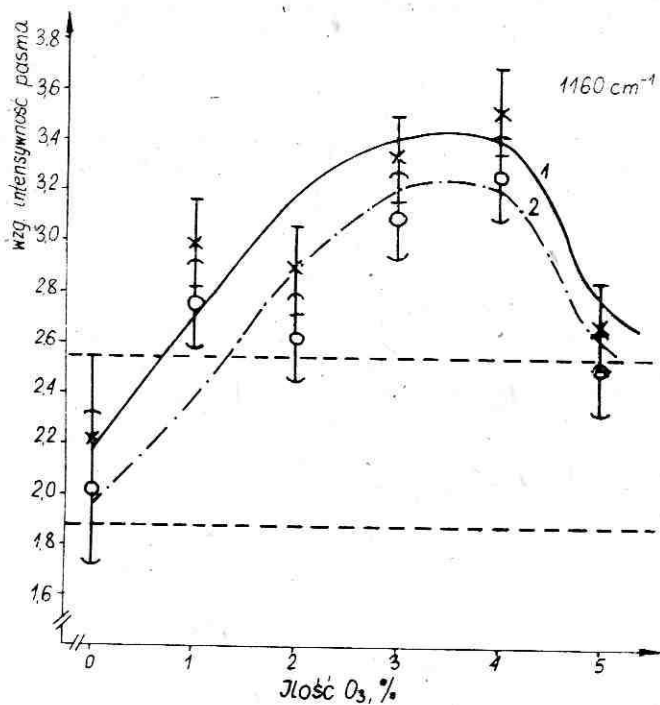
Rys. 2a. Wpływ ilości dozowanego ozonu na względne intensywności pasm pochłaniania 2845, 1730 i 1625 cm⁻¹ (standard wewnętrzny — pasmo 2910 cm⁻¹)

Fig. 2a. The effect of ozone dose on the relative band intensity at 2845, 1730 and 1625 cm⁻¹ (internal standard peak at 2910 cm⁻¹). Designation of axes: x — quantity of O₃, %; y — relative band intensity



Rys. 2b. Wpływ ilości dozowanego ozonu na względne intensywności pasm pochłaniania 1415, 1360 i 1310 cm^{-1} (standard wewnętrzny — pasmo 2910 cm^{-1})

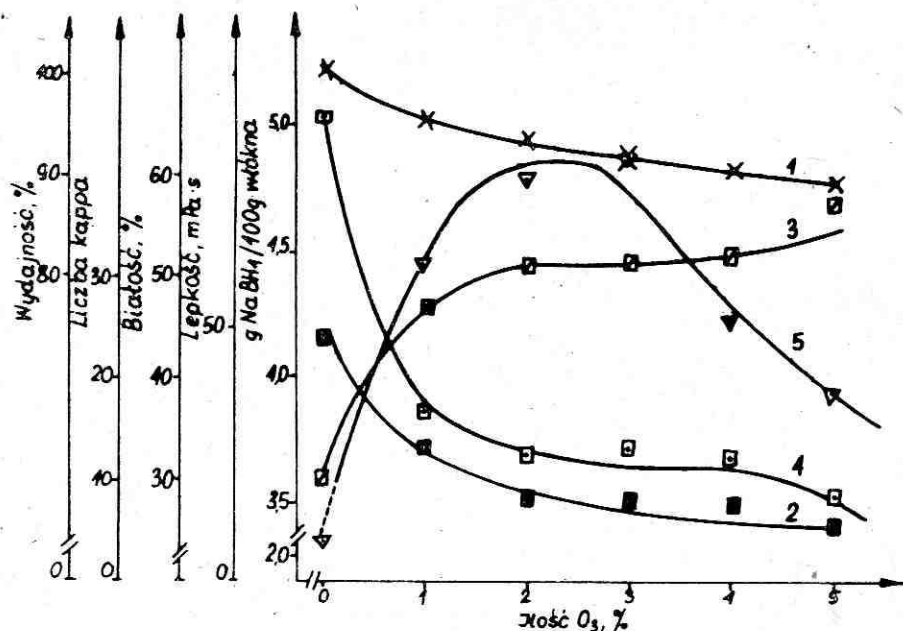
Fig. 2b. The effect of ozone dose on the relative band intensity at 1415, 1360 and 1310 cm^{-1} (internal standard peak at 2910 cm^{-1}). Designation of axes — see Fig. 2a



Rys. 2c. Wpływ ilości dozowanego ozonu na względne intensywności pasm pochłaniania 1160 i 1110 cm^{-1} dla dwóch sposobów prowadzenia linii podstawowej (standard wewnętrzny — pasmo 2910 cm^{-1}); 1 — pierwszy sposób, 2 — drugi sposób

Fig. 2c. The effect of ozone dose on the relative band intensity at 1160 and 1110 cm^{-1} for two methods of base line drawing (internal standard peak at 2910 cm^{-1}); 1 — first, 2 — second. Designation of axes — see Fig. 2a

jest bardzo słabe. Na podstawie obliczeń względnych intensywności pochłaniania i błędów ich oznaczeń (tab. 2) można wnioskować, że stosowanie mm-owych dawek ozonu powoduje zwiększenie intensywności tego pasma; maksimum odpowiada dawce około 2% ozonu (rys. 2a). Zwiększenie ilości dozowanego ozonu ponad 2% powoduje stopniowy spadek intensywności pasma, jednak



Rys. 3. Wpływ ilości dozowanego ozonu na wydajność (1), liczbę kappa (2), białosć (3), lepkość (4) i zdolność masy celulozowej do ulegania redukcji pod wpływem NaBH₄ (5)
Fig. 3. The effect of ozone dose on the yield (1), Kappa No (2), brightness (3), viscosity (4) of sulphate pine pulp and its ability to undergo reduction by NaBH₄ (5)

nie spada ona do wartości charakteryzującej wyjściową masę celulozową. Świadczy to o wieloetapowości zmian zachodzących w wyniku ozonowania: Ilość grup karbonylowych w masach poddanych ozonowaniu jest zawsze większa niż w masie wyjściowej: dla 2% dawkowanego ozonu — około 1,9 raza, a dla 5% O₃ — 1,7 raza (tab. 2).

Podobne wnioski można wysnuć na podstawie oznaczeń zdolności masy celulozowej do ulegania redukcji pod wpływem borowodorku sodowego. Maksimum zużycia NaBH₄ stwierdzono dla masy potraktowanej dawką 2 - 3% ozonu (rys. 3). Biorąc za podstawę obliczeń ilość zużytego borowodorku sodowego doszliśmy do stwierdzenia, że w porównaniu z wyjściową masą celulozową — ilość grup redukujących typu karbonylowego (aldehydy,

ketony, chinony)* jest około 2,3 razy większa w masie potraktowanej 2 - 3% O_3 i około 1,9 raza — w masie potraktowanej 5% O_3 .

Jeżeli na podstawie oceny zmian intensywności pasma $1720 - 30\text{ cm}^{-1}$ przyjąć, że wskaźnik wzrostu 1,9 (2% O_3) odpowiada zwiększeniu ilości grup karbonylowych jedynie typu β -arylowego (dla uproszczenia w rozważaniach pominięto wiązanie $C=O$ w grupach karboksylowych węglowodanów i ligniny), to biorąc pod uwagę wartość 2,3 (2 - 3% O_3) wyznaczoną na podstawie zużycia $NaBH_4$, wskazującą na zwiększenie ilości grup karbonylowych wszystkich typów, można obliczyć, że przyrost grup karbonylowych typów α -arylowego i chinonowego wyniósł tylko $2,3/1,9=1,2$.

Przypuszcza się [10], że za zmiany intensywności pasma $1720 - 30\text{ cm}^{-1}$ w znacznej mierze mogą być odpowiedzialne przemiany pomiędzy β -karbonylowymi grupami ligniny (łatwo enolizującymi) i hydroksylowymi grupami wielocukrów w kompleksie lignina-węglowodany, doprowadzające do tworzenia się wiązań acetalowych ($R-CH \begin{smallmatrix} \swarrow OR_1 \\ \searrow OR_2 \end{smallmatrix}$). Wiadomo, że powstawanie acetalu jest procesem odwracalnym i ulegają one łatwo hydrolizie pod wpływem wody i kwasu mineralnego jako katalizatora. Wiadomo też, że ich odporność wobec reagentów utleniających jest znacznie większa niż wolnych grup aldehydowych.

Na podstawie niniejszych badań niemożliwe jest rozróżnienie, jaka część wzrostu i następnie obniżania się intensywności pasma $1720 - 30\text{ cm}^{-1}$, będąca efektem działania ozonu na masę celulozową, może być przypisana grupom karbonylowym w ligninie, a jaka w węglowodanach. Próba takiej oceny mogłaby być podjęta tylko na podstawie wszechstronnej analizy widm różnicowych [10].

Analiza widm IR wykazuje, że następuje zmiana intensywności szerokiego pasma 1625 cm^{-1} (rys. 2a), przypisywanego drganiom $O-H$ w materiale celulozowym i w wodzie zaadsorbowanej przez ten materiał — wiązania wodorowe [9, 10]. Intensywność pasma zależy od dawki ozonu, a charakter tych zmian jest podobny jak dla pasma $1720 - 30\text{ cm}^{-1}$ — maksimum występuje przy dawce ozonu około 2%. Wzrost intensywności pasma 1625 cm^{-1} może świadczyć o zwiększonej hydrofilowości materiału celulozowego, który charakteryzuje się większą zawartością grup karbonylowych. W przypadku 2% dozowanego ozonu intensywność tego pasma jest około 1,2 raza większa w porównaniu z masą wyjściową, a przy 5% dozowanego ozonu — około 1,1 raza większa.

Szerokie pasmo 1625 cm^{-1} prawdopodobnie maskuje kilka wąskich pasm charakterystycznych dla ligniny, wykrywalnych w widmach drewna i różnych preparatów ligninowych, a w szczególności: pasmo $1660 - 70$, charak-

* Borowodorek sodu nie redukuje wiązań $C=O$ w grupach karboksylowych.

terystyczne dla grupy $C=O$ typu α -arylowego, sprzężonej z pierścieniem benzenowym, lub typu chinonowego oraz pasma $1595 - 1600$ i 1505 cm^{-1} , charakterystyczne dla wiązań $C=C$ w pierścieniu benzenowym [7, 9, 10].

Z danych literaturowych wiadomo, że w widmie IR preparatu HCl -ligniny, potraktowanego ozonem, w miarę przedłużania czasu reakcji, następuje stopniowy wzrost intensywności pasma $1630 - 1700\text{ cm}^{-1}$, wraz z przynależnym do niego ramieniem [7]. Szczególnie duży wzrost intensywności rejestrowano po wielogodzinnym ozonowaniu. Przypisano go zwiększeniu zawartości grup chinonowych w ligninie, jednak bez dodatkowych dowodów eksperymentalnych [7]. Należy przypuszczać, że grupy $C=O$ typu α -arylowego i chinonowego powstają również w badanej przez nas masie celulozowej ozonowanej.

Stwierdziliśmy, że następuje zmiana intensywności pasm 1415 , 1360 , 1310 , 1160 i 1110 cm^{-1} . W tych położeniach lub w ich pobliżu pojawia się absorpcja charakterystyczna, odpowiednio dla:

a) deformacyjnych, nożycowych drgań CH_2 w celulozie [10, 11, 19], kwasów karboksylowych i jonu COO^- [16] oraz deformacyjnych drgań $C-H$ w grupach metoksyowych w ligninie [9, 10] (1415 cm^{-1}),

b) deformacyjnych drgań $C-H$ w celulozie i hemicelulozach oraz drgań $C-CH_3$ w grupie acetylowej (1360 cm^{-1}) [10, 11], a także deformacyjnych drgań $O-H$ w grupach fenolowych i alkoholowych w ligninie ($1360 - 80\text{ cm}^{-1}$) [4, 10],

c) deformacyjnych kołyszących drgań CH_2 oraz deformacyjnych drgań $O-H$ w celulozie i hemicelulozach (1310 cm^{-1}) [9, 10],

d) antysymetrycznych rozciągających drgań $C-O-C$ w celulozie i hemicelulozach (1160 cm^{-1}) [9, 10],

e) asocjacyjnych drgań $O-H$ w celulozie i hemicelulozach, wówczas gdy materiał celulozowy zawiera mało ligniny (1110 cm^{-1}) [10].

Wystąpienie maksimum intensywności pasma 1160 cm^{-1} (mostek tlenowy $C-O-C$) można wyjaśnić prawdopodobieństwem powstawania laktonów w węglowodanach, zgodnie z mechanizmem ich reakcji z ozonem [5].

Analizując zmiany intensywności wymienionych pasm w funkcji dawki ozonu, obserwuje się maksima dla $3 - 4\%$ dozowanego ozonu (rys. 2b - c). Ozonowanie powoduje zwiększenie intensywności pochłaniania wszystkich tych pasm w porównaniu z masą wyjściową: w przypadku 2% dozowanego ozonu intensywność pochłaniania jest większa około $1,2$ raza, dla 3% O_3 — $1,5$ raza, dla 5% O_3 — $1,1$ raza. W przypadku drugiego sposobu prowadzenia linii podstawowej, obejmującego pasma 1160 i 1110 cm^{-1} (tab. 2), odpowiednie krotności są praktycznie takie same.

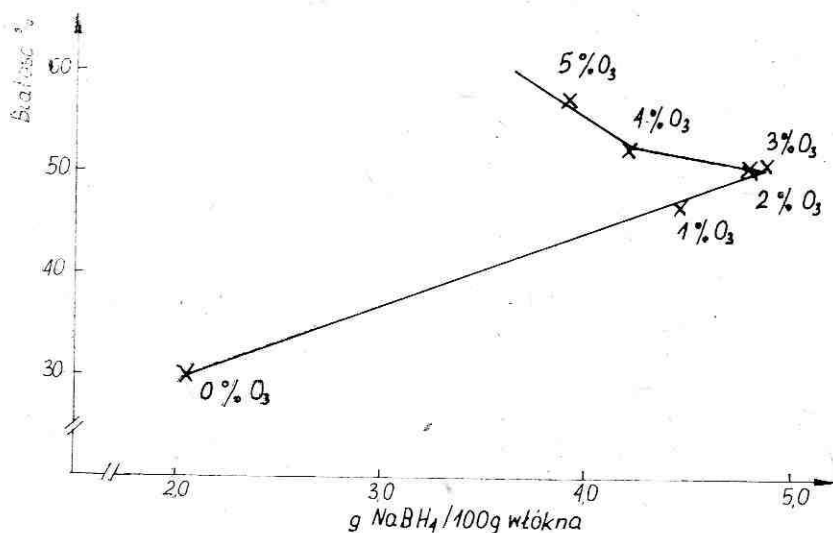
Zmiany intensywności pasm 1730 , 1625 , 1415 , 1360 , 1310 , 1160 i 1110 cm^{-1} , które nastąpiły pod wpływem ozonowania masy celulozowej, należy przypisać reakcjom ozonu zarówno z ligniną, jak i z węglowodanami. Właśnie lignina jako nosiciel układów chromoforowych oraz jej przemiany zasługują

na szczególną uwagę w chemiczno-strukturalnych badaniach mas celulozowych.

Można doszukiwać się wpływu chemiczno-strukturalnych zmian w masie celulozowej, będących efektem działania różnych dawek ozonu, na zmiany białości tej masy celulozowej, stwierdzone w niniejszych badaniach (rys. 3), jak również sygnalizowane przez innych autorów [17].

Wyniki naszych badań wskazują, że największy przyrost białości masy celulozowej — 17 jednostek — osiągnięto przy 1% dozowanego ozonu. Dalsze zwiększenie ilości ozonu powodowało coraz mniejszy jednostkowy przyrost białości: przy 2% O_3 wzrost białości wynosił 21 jednostek (przyrost o dalsze 4 jednostki), a przy 4 i 5% O_3 białosc ulegała poprawie o kolejne 1,5 i 5 jednostek, odpowiednio (rys. 3).

Wykres zależności białości masy celulozowej od jej zdolności do ulegania redukcji pod wpływem borowodorku sodowego (rys. 4) uwidacznia związek między poprawą białości a wielokierunkowością zmian chemicznych, które polegają na powstawaniu w masie celulozowej pod wpływem ozonu różnych typów grup karbonylowych, a następnie na dalszych przemianach tych grup.



Rys. 4. Zależność między białością mas celulozowych traktowanych ozonem a ich zdolnością do ulegania redukcji pod wpływem borowodorku sodu

Fig. 4. Brightness of sulphate pine pulps treated with ozone vs. their ability to undergo reduction by $NaBH_4$

Analiza zmian intensywności absorpcji w widmie IR badanej masy celulozowej w zależności od dawki ozonu (rys. 2) nasuwa analogię ze stwierdzonym przez Katuścaka i współautorów, metodami chemicznymi, występowaniem

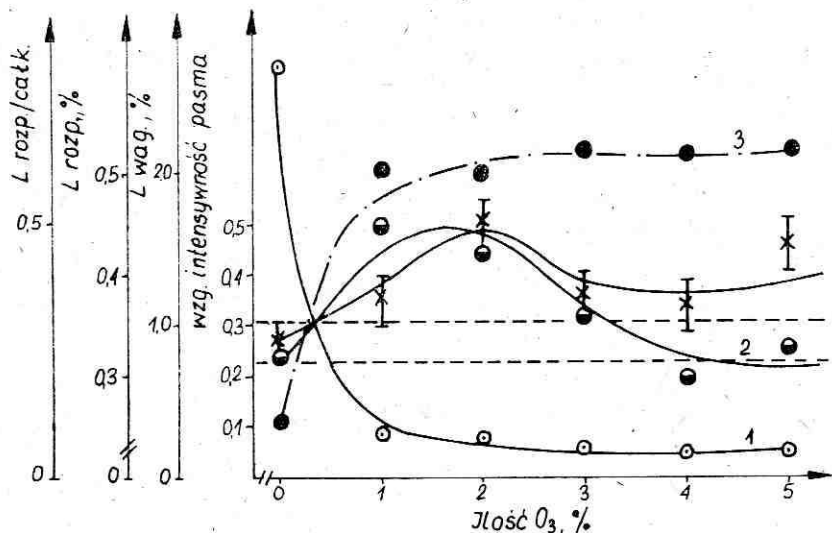
w ozonowanej ligninie maksimum zawartości grup funkcyjnych z aktywnym tlenem [6].

Zgodnie z przytoczonymi wynikami, wzrost białości masy celulozowej pod wpływem ozonowania jest prawdopodobnie powodowany zmianą układu chemiczno-strukturalnego (chromoforowego) ligniny w kompleksie lignino-węglowodanowym.

Ozonowane masy celulozowe scharakteryzowano następującymi wielkościami: lepkością i liczbą kappa (rys. 3) oraz zawartością ligniny wagowej i ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (rys. 5). Na rysunku 5 przedstawiono również wydajności mas.

Z rysunków 3 i 5 widać, że największy spadek lepkości masy celulozowej, o 59 mPas, następował dla 1% dozowanego ozonu; lepkość osiągała wówczas wartość 33 mPas. Użycie 2% O_3 prowadziło do obniżenia lepkości o dalsze około 7 mPas, a zwiększenie dawki ozonu do 5% powodowało spadek lepkości do 16 mPas.

Zachodzącej w ten sposób degradacji materiału pod wpływem ozonu towarzyszyły odpowiednie, znaczne straty masy celulozowej: dla 1% O_3



Rys. 5. Wpływ ilości dozowanego ozonu na zawartość: ligniny wagowej (1), ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (2) i jej udział w całkowitej zawartości ligniny (3)

Fig. 5. The effect of ozone dose on the lignin content: acid-insoluble lignin (1), acid-soluble lignin (2) and ratio of acid-soluble lignin to total lignin (3)

wyniosły one 5% (wydajność 95%), dla 2% O_3 — 7%, dla 5% O_3 — 11%.

Rozpatrując kształt krzywych na rysunkach 3 i 5 można stwierdzić, że zmiany chemiczno-strukturalne, zachodzące w masie celulozowej na skutek

reakcji z ozonem, których efektem jest wzrost białości tej masy, spowodowane są nie tylko usuwaniem ligniny zawartej w kompleksie lignina-węglowodany, lecz również nadawaniem jej postaci coraz bardziej rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym. Ta rozpuszczalna postać „zastępuje” część ligniny (oznaczanej jako tzw. lignina wagowa) w kompleksie lignina-węglowodany, zmieniając pierwotny układ chromoforowy, który nadaje masie celulozowej barwę. Dawka 1% O_3 powoduje około 90-procentowy spadek zawartości ligniny wagowej w masie celulozowej; przy zwiększaniu ilości dozowanego ozonu w przedziale 1 - 5% wskaźnik poziomu delignifikacji wzrasta do 94%. Zawartość w masie celulozowej ligniny rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym osiąga maksimum przy 1 - 2% dozowanego ozonu (rys. 5). W przypadku dawkowania 1% O_3 , ogólna zawartość ligniny obniżyła się z 3,04% do 0,74%, przy czym zawartość ligniny rozpuszczalnej — 0,45% była większa od zawartości ligniny wagowej — 0,29%. Efektem tym towarzyszył przyrost białości masy celulozowej o 17 jednostek. Zwiększenie dawki ozonu do 2% powodowało nieznaczny spadek zawartości ligniny wagowej, nie wpływając na zawartość ligniny rozpuszczalnej. Kolejne zwiększanie dawki ozonu do 5% powodowało jednocześnie obniżenie zawartości ligniny wagowej i rozpuszczalnej — suma lignin osiągnęła wartość 0,49%, przy czym zawartość ligniny rozpuszczalnej — 0,32% nadal przekraczała zawartość ligniny wagowej — 0,17%. Na uwagę zasługuje fakt, że zawartość ligniny w masie celulozowej potraktowanej 4 i 5% ozonu była praktycznie stała, natomiast białość masy uległa poprawie.

Podsumowując powyższe rozważania i stwierdzenia można wnioskować, że na kształtowanie się białości masy celulozowej siarczanowej poddanej ozonowaniu, zasadniczy wpływ wywierają następujące trzy zjawiska:

- a) usunięcie przeważającej części ligniny zawartej w masie celulozowej;
- b) modyfikacja pozostałej w masie celulozowej ligniny, prowadząca do jej przechodzenia w postać rozpuszczalną w środowisku kwaśnym, połączona z destrukcją głównych układów chromoforowych, najprawdopodobniej pierścienia aromatycznego, grup typu chinonowego i α -arylowych grup karbonylowych;
- c) przemiany grup karbonylowych typu β -arylowego w ligninie, z prawdopodobieństwem powstawania wtórnych połączeń acetalowych z wielocukrami w kompleksie lignina-węglowodany (tzn. chemiczno-strukturalne zmiany w węglowodanowej części masy celulozowej).

W niniejszej pracy wykazano, że pod wpływem ozonowania, w przedziale dawek ozonu 0 - 2%, w ligninie zwiększa się głównie ilość grup karbonylowych typu β -arylowego, a więc pozostających w układzie chromoforowym o relatywnie najmniejszej mocy chromogennej [3, 12, 13]. Białość masy celulozowej poprawia się prawdopodobnie na skutek usuwania z niej połączeń typu chinonów, chinonometrydów oraz chinono-stilbenów (usuwanie z masy celulozowej części ligniny) oraz na skutek przemian tych struktur w struktury

bardziej zdegradowane i mniej chromogenne (przemiana ligniny „wagowej” w postać rozpuszczalną).

Wnioski te znalazły poparcie w wynikach analizy białości i intensywności pasm w widmach IR masy celulozowej ozonowanej, poddanej następnie ekstrakcji alkalicznej i działaniu bielącym $\text{ClO}_2\text{—E—ClO}_2$, które omówiono poniżej.

TRAKTOWANIE MASY CELULOZOWEJ PODDAJĄC OZONOWANIU (1% O_3) ALKALIAМИ I KLASYCZNYMI ŚRODKAMI WYBIELAJĄCYMI

Analizując intensywność pasm w widmach IR masy celulozowej poddanej ekstrakcji alkalicznej i działaniu dwutlenku chloru po ozonowaniu, biorąc za podstawę porównania wyniki traktowania masy 1% O_3 (tab. 3) można stwierdzić, że działanie na masę alkalią nie wpłynęło na zmianę intensywności pasm 2845-50 i 1625 cm^{-1} . Nie powodowało także zmiany intensywności pasma 1720-30 cm^{-1} . Oznacza to, że po tej operacji ilość grup C=O typu β -arylowego pozostawała stała. Białość masy celulozowej uległa w wyniku ekstrakcji alkalicznej obniżeniu o około 1% (osiągnęła 45,6%).

Tabela 3

Względne intensywności pasm pochłaniania masy celulozowej wyjściowej i traktowanej różnymi środkami chemicznymi (linia wewnętrznego standardu 2910 cm^{-1} *)

Relative intensity of bands for original sulphate pine pulp and the one treated with various chemicals

Częstotliwość Frequency cm^{-1}	Wyjściowa masa celulozowa Original pulp	Masa celulozowa traktowana: Treated pulp:			Średni błąd oznaczenia Average error
		1% O_3	1% $\text{O}_3\text{—E}$	1% $\text{O}_3\text{—E—ClO}_2$	
2910	1	1	1	1	
2845-50	$0,73 \pm 0,07$	0,79	0,78	0,72	$\pm 0,05$
1720-30	$0,27 \pm 0,04$	0,35	0,34	0,23	$\pm 0,04$
1625	$1,24 \pm 0,08$	1,32	1,29	1,31	$\pm 0,05$
1415	$1,22 \pm 0,15$	1,44	2,16	1,27	$\pm 0,09$
1360	$1,23 \pm 0,19$	1,50	1,38	1,27	$\pm 0,10$
1310	$1,53 \pm 0,24$	1,96	1,72	1,73	$\pm 0,13$
1160	$2,21 \pm 0,33$	2,99	2,59	2,63	$\pm 0,17$
1110	$3,29 \pm 0,39$	4,60	3,88	3,73	$\pm 0,21$

* I sposób prowadzenia linii podstawowej
I method of base line drawing

Zestawienie powyższych faktów ze znanymi chromogennymi właściwościami grup karbonylowych ligniny typu chinonowego oraz α -arylowego wskazuje, że w środowisku alkalicznym powstają z nich nowe struktury, prawdopodobnie chromofory typu chinono-stilbenów, zabarwiające masę celulozową [3, 12, 13].

Działanie alkalią na masę powoduje wzrost intensywności pasma 1415 cm^{-1} i obniżenie intensywności pasm 1360, 1310, 1160 i 1110 cm^{-1} . Zmiana

intensywności pasm: 1415, 1360, 1310 i 1110 cm^{-1} może być efektem zmiany krystaliczności celulozy — odpowiedzialne pasma 1360 i 1310 cm^{-1} [2, 11, 19] — lub zmiany typu sieci krystalicznej celulozy — odpowiedzialne pasma 1415 i 1110 cm^{-1} [2, 11, 19].

Wydaje się, że spadek intensywności pasma 1160 cm^{-1} (mostek tlenowy) można wyjaśnić otwarciem pierścienia laktonowego w węglowodanach — reakcją charakterystyczną dla laktonów pod wpływem gorącej zasady.

Traktowanie wg schematu $1\% \text{O}_3\text{—E—ClO}_2\text{—E—ClO}_2$. Dwukrotne traktowanie masy celulozowej dwutlenkiem chloru z pośrednim stopniem E, po uprzedniej ekstrakcji alkalicznej, nie powoduje dalszej zmiany intensywności pasm 2845 - 50, 1625, 1360, 1310, 1160 i 1110 cm^{-1} .

Intensywność pasma 1720 - 30 cm^{-1} obniżyła się około 1,5 raza. Wskazuje to, że bielenie wg sekwencji procesów $\text{ClO}_2\text{—E—ClO}_2$ spowodowało spadek zawartości grup β -karbonylowych w ligninie. Biorąc to pod uwagę oraz wynik oznaczania podatności na redukcję pod wpływem NaBH_4 : 0,47 g NaBH_4 /100 g masy, a więc wartość około 3,3-krotnie niższą w porównaniu z wartością uzyskaną dla masy celulozowej po operacjach $1\% \text{O}_3\text{—E}$, można obliczyć, że ilość grup karbonylowych typu β -arylowego oraz innych typów (m. in. α -arylowego i chinonowego) uległa zmniejszeniu w niejednakowych stosunkach, odpowiednio 1,5 i 2,2 razy.

Ponieważ białość masy celulozowej po wymienionych procesach wzrosła z 45,6% do 80,7%, uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę o zależności białości masy celulozowej od przemian w ligninie grup karbonylowych zarówno typu α -arylowego i chinonowego, jak i typu β -arylowego. Te ostatnie, jak uprzednio wspomniano, przypuszczalnie ulegają reakcji z hydroksylowymi grupami wielocukrów w kompleksie lignina-węglowodany, tworząc wiązania acetalowe. Wtórne przemiany pozostałych typów grup karbonylowych w ligninie nie zostały jeszcze dokładnie zbadane.

Po operacjach $\text{ClO}_2\text{—E—ClO}_2$ znacznemu zmniejszeniu uległa także intensywność pasma 1415 cm^{-1} (tab. 3), co może się wiązać zarówno ze zmianami w sieci krystalicznej celulozy, jak też ze zmianami zawartości grup karboksylowych w masie celulozowej na skutek wtórnych reakcji, np. dekarboksylacji po uprzednim utlenieniu.

WNIOSKI

Utleniająco-degradujące działanie ozonu na masę celulozową siarczanową sosnową powoduje w tej masie zmiany chemiczno-strukturalne, które ujawniają się w widmie w podczerwieni w postaci różnej intensywności następujących pasm: 1720 - 30, 1625, 1415, 1360, 1310, 1160 i 1110 cm^{-1} . Największe zmiany pojawiają się w masie poddanej działaniu ozonu w ilości 2 - 3%.

Z punktu widzenia zależności białości mas celulozowych od jej właściwości chemiczno-strukturalnych ważnym jest pasmo $1720 - 30 \text{ cm}^{-1}$, przypisywane drganiom rozciągającym $\text{C}=\text{O}$ różnych typów, m. in. w grupach karboksylowych węglowodanów oraz w grupach β -arylowych w ligninie. Za zmiany intensywności tego pasma pod wpływem różnych ilości dozowanego ozonu w stosunku do masy celulozowej w znacznej mierze mogą być odpowiedzialne przemiany pomiędzy β -karbonyłowymi grupami ligniny (łatwo ulegającymi enolizacji) a hydroksylowymi grupami wielocukrów w kompleksie lignina-węglowodany, prowadzące do powstania wiązań acetalowych.

Z porównania zmian intensywności pasma $1720 - 30 \text{ cm}^{-1}$ ze zdolnością masy celulozowej poddanej ozonowaniu do ulegania redukcji pod wpływem NaBH_4 wynika, że białość masy celulozowej zależy od przemian w ligninie grup karbonylowych zarówno typu chinonowego i α -arylowego, jak też typu β -arylowego.

Stwierdzono, że wzrost białości masy celulozowej pod wpływem reakcji z ozonem związany jest z usuwaniem przeważającej części ligniny oraz nadawaniem jej w kompleksie lignina-węglowodany postaci coraz bardziej rozpuszczalnej. Towarzyszą temu zmiany pierwotnego układu chromoforowego nadającego masie celulozowej barwę.

Praca wpłynęła do Redakcji w grudniu 1982

LITERATURA

1. Browning B. L.: *Methods of Wood Chemistry*. Interscience, New York 1967, II: 439.
2. Ferrus R., Pages P.: Water Retention Value and Degree of Crystallinity by Infrared Absorption Spectroscopy in Caustic-Soda-Treated Cotton. *Cellulose Chem. Technol.* 1977, 11 (nr 6): 633 - 637.
3. Fleury R. A., Rapson W. H.: Characterization of Chromophoric Groups in Groundwood and Lignin Model Compounds by Reaction with Specific Reducing Agents. — *Pulp Paper Mag. Can.* 1969, 69 (3), T 154 - T160.
4. Karklin W. B., Erinsz P. P.: Infrakrasnaja Spektroskopija DREWESINY i jejo Osnownych Komponentow. — *Chimia DREWESINY (Riga)* 1971, 7: 83 - 93.
5. Katai A. A., Schuerch C.: Mechanism of Ozone Attack on α -Methyl Glucoside and Cellulosic Materials. — *J. Polymer Sci.* 1966, 4: 2683 - 2703.
6. Katuščak S., Hrivik A., Mahdalik M.: Ozonization of Lignin. Part I. Activation of Lignin with Ozone. — *Paperi ja Puu* 1971, 53 (9): 519 - 524.
7. Katuščak S., Hrivik A., Katuščakova G., Schiessl O.: Ozonization of Lignin. IV. The Course of Ozonization of Insoluble Lignins. — *Paperi ja Puu* 1972, 54 (12): 861 - 870.
8. Kratzl K., Claus P., Reichel G.: Reactions of Lignin and Lignin Model Compounds with Ozone. — *Tappi* 1976, 59 (11): 86 - 87.

9. Marton J., Sparks H. E.: Determination of Lignin in Pulp and Paper by Infrared Multiple Internal Reflectance. — Tappi 1967, 50 (7): 363 - 368.
10. Mitchel A. J., Watson A. J., Higgins H. G.: An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus Regnans. — Tappi 1965, 48 (9): 520 - 532.
11. Nelson M. L., O'Connor R. T.: Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II. — J. Appl. Polymer Sci. 1964, 8: 1325 - 1341.
12. Polčín J., Rapson W. H.: The Interpretation of UV and Visible Spectrum of Lignin. — Pulp Paper Mag. Can. 1969, 70 (24), T755 - T762.
13. Polčín J., Rapson W. H.: Effects of Bleaching Agents on the Absorption Spectra of Lignin in Groundwood Pulps. Part. I Reductive Bleaching. — Pulp Paper Mag. Can. 1971, 72 (3), T103 - T114.
14. Płonka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: Die Bestimmung des Gesamtlignin-gehalts in Faserstoffen. — Zellstoff Papier 1974, 23 (11): 327 - 332.
15. Rutkowski J., Szopiński R.: Opracowanie udoskonalonych technologii bielenia mas celulozowych z zastosowaniem stymulatorów, inhibitorów, nowych środków bielących produkcji krajowej. Praca Instytutu Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej, 1979 - 80.
16. Sarkanen K. V., Suzuki J.: Delignification by Peracetic Acid. Studies on Oxidative Delignification Mechanisms. — Tappi 1965, 48 (8): 459 - 464.
17. Soteland N.: Bleaching of Chemical Pulps with Oxygen and Ozone. — Materiały International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada 1973, June 3 - 7: 117 - 126.
18. Soteland N.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps. — Pulp Paper Mag. Can. 1977, 78 (7): T157 - T160.
19. Zawadskij A. E., Melnikow B. N., Winogradowa G. I.: Issledovanie Struktur-nych Izmenenij Chłopkowej Celjulozy pod Dejstviem Zidkowo Ammiaka Metodom IK-spektroskopij. — Izv. VUZ Khim. i Khim Technol. 1978, 21 (3): 412 - 414.

Анна М. Плонка, Ян Рутковски, Ришард Шопински

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОДВЕРГНУТОЙ ОЗОНИРОВАНИЮ

Резюме

Применяя метод инфракрасной спектроскопии НРВО (ATR) исследовано химико-структурные изменения сульфатной сосновой целлюлозы, подвергнутой озонированию. Установлено, что самые большие изменения интенсивности полос возникают в спектре целлюлозы подвергнутой действию озона в количестве 2 - 3%.

Из сравнения изменений интенсивности полосы $1720 - 30 \text{ см}^{-1}$ со способностью озонированной целлюлозы к редукции под действием NaBH_4 следует, что белизна целлюлозы в основном зависит от изменения карбонильных групп α -арильных, хиноновых и β -арильного типа.

Констатируется, что повышение белизны целлюлозы в результате реакции с озоном вызвано не только устранением главной части лигнина, но также придаванием ему растворимого вида.

*A. M. Płonka, J. Rutkowski, R. Szopiński*INVESTIGATION ON STRUCTURAL CHANGES OF PULP DURING
OZONIZATION

Summary

Chemical-structural changes occurring in pine pulp during ozonization were investigated using IR-spectroscopic method, ATR-technique. Biggest changes in band intensities were found for pulps treated with 2 - 3% of ozone.

Basing on the comparison of changes in band intensity at $1720 - 30 \text{ cm}^{-1}$ and ability of pulp to undergo reduction by NaBH_4 it was concluded that the brightness of pulp depends mainly on transformation of carbonyl functional groups in lignin: α -arylic, quinonoid and β -arylic type.

It was stated that the increase in brightness of ozonized pulp was resulted not only by the removal of main part of lignin but also by the transformation of lignin to soluble form.