

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ  
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ  
СИЛФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБРАБОТКИ  
ОЗОНОМ

Анна М. Плонка

Лодзинский Политехнический Институт, Институт Бумаги  
и Бумагоделательных Машин

ИК-Фурье спектроскопический анализ обладает многими достоинствами по сравнению с классическим ИК-НПВО анализом. Примененный в исследованиях озонированной сульфатной целлюлозы, позволил констатировать заметное изменение интегральной интенсивности полос с максимумом при ок. 1740 и ок. 1510  $\text{cm}^{-1}$ , а незначительное — для полосы при ок. 810  $\text{cm}^{-1}$ , в зависимости от дозы озона. Констатировано изменения механизма реакции озонирования целлюлозы в зависимости от дозы озона.

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящем сообщении приведены результаты исследования под влиянию озонирования сульфатной сосновой целлюлозы на её химико-структурные изменения. Озон — высокоактивный окислитель, добавленный к сульфатной целлюлозе, вызывает её делигнификацию и повышает её белизну. Эти эффекты в основном зависят от количества реагентов и химико-структурных свойств целлюлозного материала. Повышение белизны целлюлозы в результате реакции с озоном вызвано не только устраниением главной части лигнина, но также придаванием ему растворимого вида [12].

До 1981 г. в исследованиях изменений функциональных групп и структур целлюлозных материалов, подвергнутых действию делигнифицирующих химикатов, также озонированию, использован прежде всего метод инфракрасной спектроскопии в её классическом что при этом перекрывается большое число полос поглощения, а нариалов возникает ряд трудностей. Основная из них состоит в том, что при этом перекрывается большое число полос поглощения, а наблюдаемая ширина полос 8 - 20  $\text{cm}^{-1}$  заметно превышает разрешение, доступное даже рутинному ИК-спектрометру. Последствие этой трудности — неопределенность спектроскопических критериев на-

личия в образце целлюлозы главной части лигнина нерастворимого в кислотах и лигнина растворимого в кислотах, неполное определение числа полос поглощения и неточное нахождение положения их максимумов.

Резкое развитие компьютерной техники в 1980 - 1981 годах разрешило использовать скрытый математический анализ классических ИК-спектров [6, 7]. Для определения числа полос и положения их максимумов в ИК-спектрах полимеров применяется численное дифференцирование спектров и метод Фурье самодеконволюции (ФСД) [7].

В настоящей статье, полностью следуя работе Каупинена [6], использовано дифференцирование по алгоритму Савицкого-Голея со сглаживанием полинома третьей степени на интервале  $5 - 12 \text{ см}^{-1}$  и метод ФСД [7], что уже было применено раньше в исследовании молекулярной упорядоченности целлюлозы [9, 10].

Раньше для исследования химико-структурных изменений сульфатной сосновой целлюлозы подвергнутой действию озона был применен классический ИК-анализ в форме метода НПВО (АТР) [12]. Измерения были проведены в спектрометре Спекорд ИР-75 (Цэйс, Ена), используя кристалл КРС —  $5,45^\circ$ . ИК-НПВО спектры проявляли неблагоприятные признаки:

- 1) все максимумы были низкие (исследовано изменения полос поглощения с положением максимумов ок. 2910, 2845, 1730, 1625, 1415, 1360, 1310, 1160 и  $1110 \text{ см}^{-1}$ );

- 2) полосы ок. 1600 и ок.  $1510 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие к частотам валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  в кольце бензола (лигнин), оказались перекрытыми широкой полосой, преимущественно с максимумом при ок. 1635 или  $1650 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей к деформационным связям  $\text{O}-\text{H}$  в целлюлозе и заадсорбированной воде (эффект неполностью эвакуированного водяного пара из измерительной камеры аппарата). В эффекте получена широкая полоса и максимумом при  $1625 \text{ см}^{-1}$ , перекрывающая не только полосы от связи  $\text{C}=\text{C}$  в кольце бензола (лигнин), но тоже правдоподобную полосу  $1660 - 1670 \text{ см}^{-1}$  [1, 8, 11], от связи  $\text{C}=\text{O}$ , конъюгированной с кольцом бензола (группы  $\alpha$ -арильные, хиноновые).

Вышеуказанные неблагоприятные признаки ИК-НПВО спектров особенно видны по сравнению со спектрами в настоящей работе такими как классические спектры полученные из прозрачного листа целлюлозного материала и дифференцированные спектры (смотри ниже). Разбираясь в ИК-НПВО спектрах сконстатировано изменение интенсивности полос: 1730, 1625, 1415, 1360, 1310, 1160 и  $1110 \text{ см}^{-1}$  в озонированной целлюлозе в зависимости от дозы озона [12]. Максимумы интенсивности этих полос соответствовали дозе ок. 2% или 3% озона.

В настоящей работе мы применили численное дифференцирование спектров и метод Фурье самодеконволюции для уточнения и дополнения полученных раньше результатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОБЪЕКТ

Небеленая сульфатная сосновая целлюлоза (число Каппа 24, содержание лигнина нерастворимого в кислоте 2,72%, сумма лигнина 3,04%, вязкость (КУЭН) 969 см<sup>3</sup>/г, белизна 30,0%) подвергнута действию разного количества озона: 1 - 2 - 3 - 4 - 5% по отношению к абсолютно сухой массе; расход озона составлял соответственно: 0,95 - 1, 78 - 2, 34 - 2,72 - 3,15%.

### ОЗОНИРОВАНИЕ

Исходная целлюлоза, предварительно обработана буферным раствором имеющим pH=2, отцентрифужирована от его избытка, потом разрыхлена в мельнице Бауера. Условия озонирования: концентрация волокна 35%, температура 20°C, время 20 мин. После озонирования целлюлоза промыта дистиллированной водой; из такой целлюлозы сформировано листы для химических и физических испытаний.

Максимальная производительность генератора озона: 7 г O<sub>3</sub>/ч для прохода воздуха в генераторе 700 дм<sup>3</sup>/ч и силы тока 1,5 А.

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Содержание нерастворимого в кислоте лигнина определено по методу Цыме-Кнолля; лигнина растворимого в кислоте — методом спектрофотометрии [13]. ИК-спектры были сняты на Чурье-спектрометре „Брукер” ИФС-113 V с МСТ детектором, охлаждаемым жидким азотом, с разрешением 1 см<sup>-1</sup> в диапазоне 4000 - 550 см<sup>-1</sup>. Образцы для съемки ИК-спектров готовили прямым прессованием сухих волокон под давлением 5×10<sup>8</sup> Па; масса образцов: 0,8 - 2,5 мг/см<sup>2</sup>. Так получали прозрачные листы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дифференцированных спектрах обнаружено большее число полос поглощения, чем было видно ранее (сравни спектры на рис. 1 и 2 в диапазоне 1800 - 1500 см<sup>-1</sup>). Основные полосы поглощения классического спектра — положение максимумов при ок. 1740, 1600 - 1610 и ок. 1510 см<sup>-1</sup>, в дифференцированных спектрах принимают вид минимумов — положение тоже при ок. 1740, 1600 - 1610, ок. 1510 см<sup>-1</sup>. Полоса ок. 1740 см<sup>-1</sup> принадлежит к частотам валентных колебаний

групп  $R_1(R_2)C=O$  (группы  $\beta$ -арильного типа в лигнине, карбоксильные в целлюлозе и предположительно тоже связи  $R—CH(OR_1)_2$ , ацетальные и полуацетальные между  $C=O$  группами лигнина и  $—OH$  группами полисахаридов [1, 8, 11].

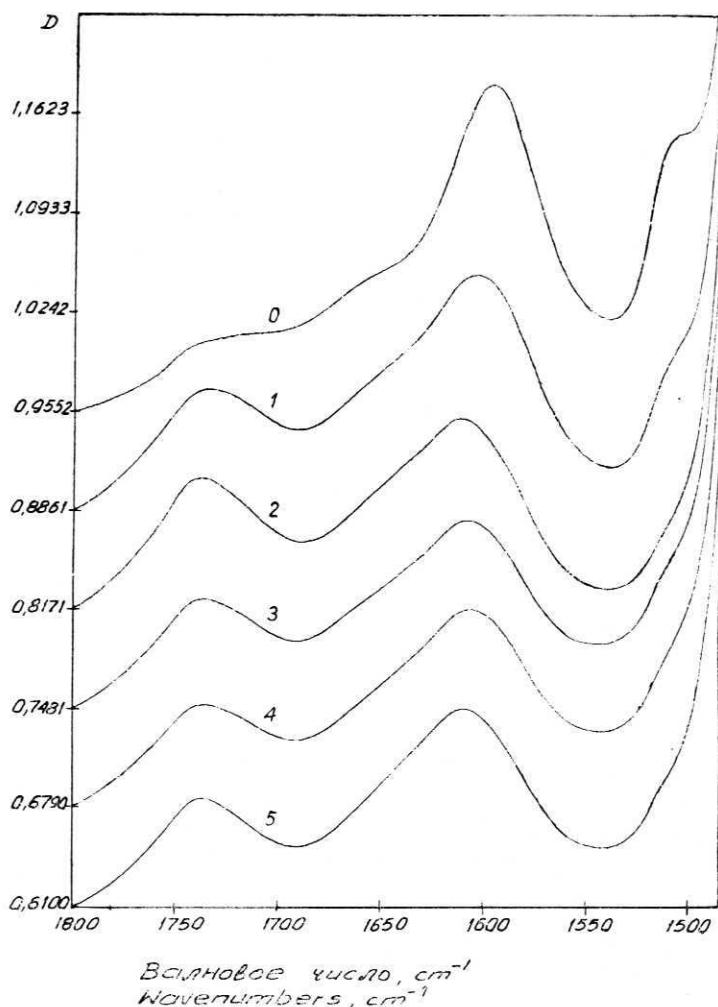


Рис. 1. Классические спектры сульфатной сосновой целлюлозы в области 1800 - 1500  $\text{см}^{-1}$ : 0-исходной; 1, 2, 3, 4, 5 — подвергнутой действию 1, 2, 3, 4, 5% озона

Fig. 1. Classical IR-spectra of sulphate pine pulp in 1800 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  region: 0-original; 1, 2, 3, 4, 5 — treated with 1, 2, 3, 4, 5% of ozone

Литературные данные указывают, что полосы 1600 - 1610 и ок. 1510  $\text{см}^{-1}$  принадлежат к частотам валентных колебаний связи  $C=C$  в кольце бензола (лигнин) [1, 8, 11]. В дифференцированных спектрах (рис. 2) полоса 1600 - 1610  $\text{см}^{-1}$  для озонированных образцов немного разделяется на два горба — минимумы (в исходной цел-

люлозе существует только один минимум); но нам неизвестно точно к каким структурам эти горбы приписать. Предполагается, что яти минимумы можно отнести к двум разнообразным хромогенным струк-

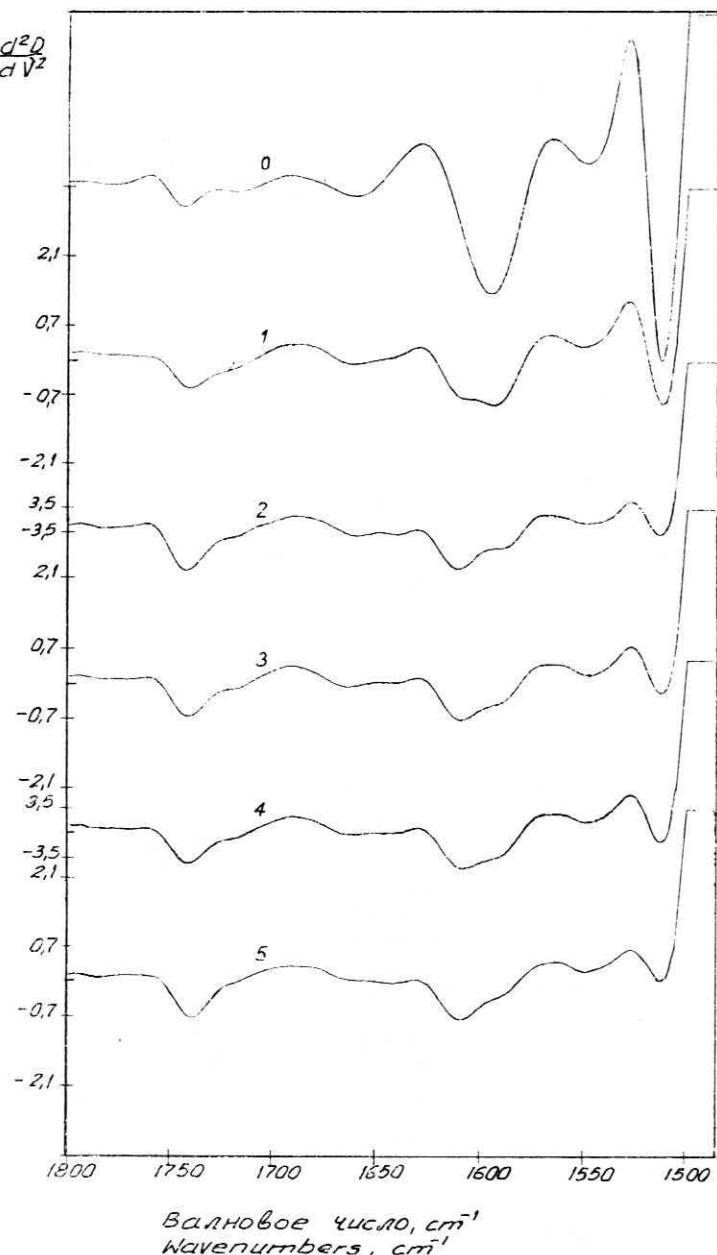


Рис. 2. Вторая производная Фурье-спектров 0, 1, 2, 3, 4, 5; обозначения те же, что на рис. 1

Fig. 2. Second-order derivatives spectra (FTIR) of No. 0, 1, 2, 3, 4, 5  $\text{O}_3$  treated samples. Designation — see Fig. 1

турям, в состав которых входят: кольцо бензола и разнородные ненасыщенные функциональные группы, конъюгированные с кольцом. Один горб — минимум вероятно принадлежит к структуре: кольцо бензола плюс группа  $C=O$   $\alpha$ -арильного типа либо/и хинонного типа; второй горб — минимум вероятно принадлежит к структуре: кольцо бензола плюс группа  $C=C$  в боковой цепи лигнина либо/и метидо-группа. Изменения отношений между этими двумя разнообразными видами структур, исходных и вторичных (исчезновенных и возникновенных под действием озона) влияют на форму этих горбов — минимумов, лежащих очень близко себя и несовсем разделяющихся.

Table 1

Данные для спектра в виде второй производной А: полоса  $1780,0 - 1700,0 \text{ см}^{-1}$ ,  
Б: полоса  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$ , В: полоса  $830,0 - 790 \text{ см}^{-1}$

Data for second-order derivatives spectra of No. 0, 1, 2, 3, 4, 5  $\text{O}_3$  treated samples.  
A:  $1780,0 - 1700,0 \text{ см}^{-1}$  band, B:  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$  band, C:  $830,0 - 790,0 \text{ см}^{-1}$  band.

Образец Sample	Внутренний стандарт*) — интегральная интенсивность Internal standard*) — integrated intensity	Интегральная интенсивность — относительно к внутреннему стандарту Integrated intensity — relatively to internal standard	Положение центра тяжести полосы Position of gravity center	Дисперсия положения Dispersion of position
А				
0	128,700	0,0036928	1735,5210	14,05951
1	107,300	0,0106573	1738,4924	16,19294
2	111,800	0,0119073	1739,2101	15,87162
3	188,500	0,0107237	1739,0390	16,03398
4	189,300	0,0104044	1739,2365	16,06416
5	168,200	0,0108824	1739,1494	15,77378
Б — В				
0		-0,7650860	1510,1228	6,54340
1		-0,4721088	1509,2956	6,78114
2		-0,3622865	1509,1524	6,90892
3		-0,3733777	1509,1424	6,83282
4		-0,3716947	1509,1591	6,82668
5		-0,3540720	1509,1031	6,86381
В — С				
0		0,0101949	811,2265	6,63014
1		0,0104870	810,9306	6,41072
2		0,0106107	811,0817	6,46184
3		0,0094918	811,4763	6,36069
4		0,0096577	811,4301	6,40959
5		0,0094722	811,3107	6,44295

\*) Валентные колебания  $\text{CH}$ : — групп (3007 — 2750  $\text{см}^{-1}$ )-  $\text{CH}$ : stretching vibration (3007 — 2750  $\text{см}^{-1}$ )

Этот вывод возникнул из следующих данных: известно, что в озонированных ненасыщенных и ароматических углеводородах, тоже в лигнине образуются группы вторичные  $C=O$ , группы  $-\text{COOH}$  и надокиси [2 - 5, 16, 17]; временно принято (без убедительного доказательства), что в классическом спектре лигнина —

полоса ок.  $1660\text{ см}^{-1}$  принадлежит к частотам валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  конъюгированных со связью  $\text{C}=\text{C}$  бензола  $\alpha$ -арильного типа) [1, 8, 11] или к хиноновым структурам [3, 18]. С другой стороны известно, что в сульфатной целлюлозе, после щелочной варки

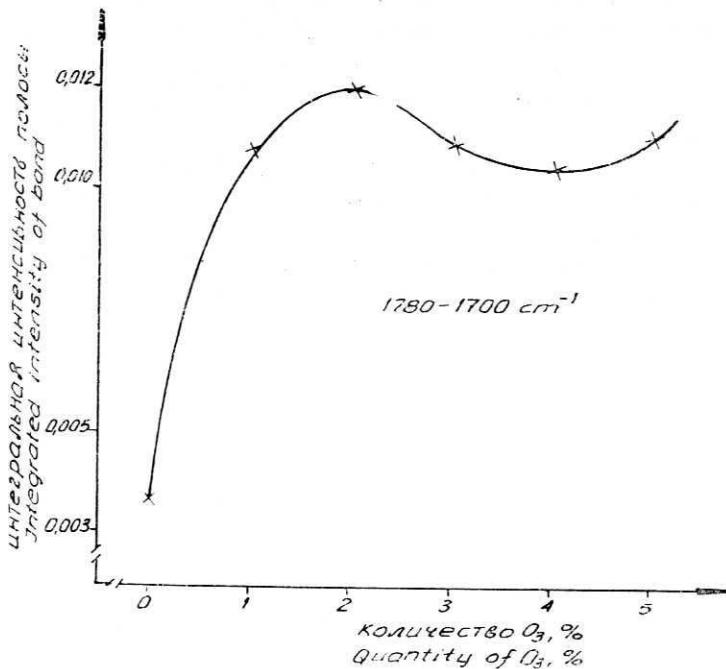


Рис. 3. Влияние количества дозированного озона на интегральную интенсивность (относительно к внутреннему стандарту) полосы  $1780 - 1700\text{ см}^{-1}$  фурье-спектров

Fig. 3. The effect of ozone dose on the integrated intensity of  $1780 - 1700\text{ cm}^{-1}$  band in FTIR spectrum (relatively to internal standard peak)

древесины, уже возникли в ней такие структуры как: хиноно-методы, стильбены и хиноно-стильбены [14] (т.е. тип ненасыщенных структур  $\text{C}=\text{C}$  конъюгированных с кольцом бензола и хиноновой группой  $\text{C}=\text{O}$ ).

По выше указанным причинам, в продолжении этой работы математическим способом анализована только полоса ок.  $1740\text{ см}^{-1}$  (группы  $\text{C}=\text{O}$  не-конъюгированные с кольцом бензола и другие в полисахаридах), полоса ок.  $1510\text{ см}^{-1}$  (группы  $\text{C}=\text{C}$  в кольце бензола) и полоса ок.  $810\text{ см}^{-1}$  (лигнин, частоты колебаний связи  $\text{C}-\text{H}$  деформационных, внеплоскостных; вероятно тоже в полисахаридах) [1, 8, 11], но которой нет на рис. 1 и 2.

В табл. 1 для полос ок.  $1740$ , ок.  $1510$  и ок.  $810\text{ см}^{-1}$  приведены значения: интегральной интенсивности (относительно к внутреннему стандарту валентных колебаний  $\text{CH}_2$  групп), положения центра тяжести и дисперсия положения центра. Сравнение положений цен-

тров тяжести полос для исходной целлюлозы и озонированных образцов показывает, что центры тяжести полос:  $1780,0 - 1700,0 \text{ см}^{-1}$  и  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$  в озонированной целлюлозе изменяют своё положение в другом направлении: центр полосы  $1780,0 - 1700,0 \text{ см}^{-1}$  перемещается к большим волновым числам (максимальное расхождение  $5,7 \text{ см}^{-1}$ ), а центр полосы  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$  перемещается к меньшим волновым числам (максимальное расхождение  $0,6 \text{ см}^{-1}$ ); положение центра тяжести полосы  $830,0 - 790,0 \text{ см}^{-1}$  практически не изменяется.

Обнаружено заметное изменение интегральной интенсивности полосы  $1780 - 1700 \text{ см}^{-1}$  озонированной целлюлозы в зависимости от дозы озона (рис. 3).

Максимум интенсивности соответствует дозе ок.  $2\%$  озона. Повышение количества дозированного озона выше  $2\%$ , вызывает по-

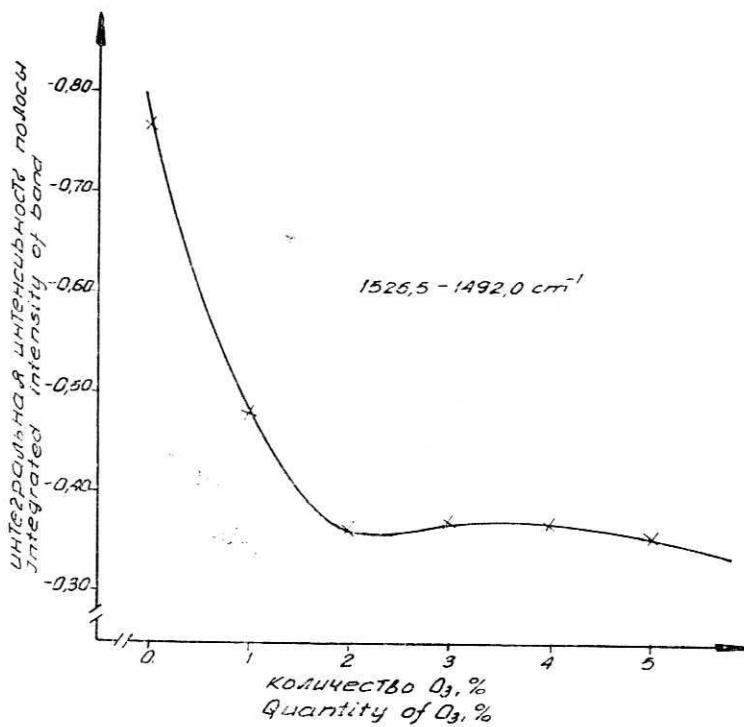


Рис. 4. Влияние количества дозированного озона на интегральную интенсивность: (относительно к внутреннему стандарту) полосы  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$  Фурье-спектров

Fig. 4. The effect of ozone dose on the integrated intensity of  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$  band in FTIR spectrum (relatively to internal standard peak)

степенное понижение интенсивности полосы, однако она не понижается до значения характерного для исходной целлюлозы. Это свидетельствует о многоэтапных изменениях, возникающих в резуль-

тате озонирования. Количество C=O групп в целлюлозе подвергнутой озонированию всегда выше, чем в исходной целлюлозе: для 1% озона — ок. 2,9 раза; для 2% O<sub>3</sub> — ок. 3,2 раза; для 3% O<sub>3</sub> — ок. 2,9 раза; для 5% O<sub>3</sub> — ок. 2,95 раза.

Мы убедились, что интегральная интенсивность полосы 1526,5 - 1492,0 см<sup>-1</sup> тоже зависит от дозы озона (уменьшение содержания

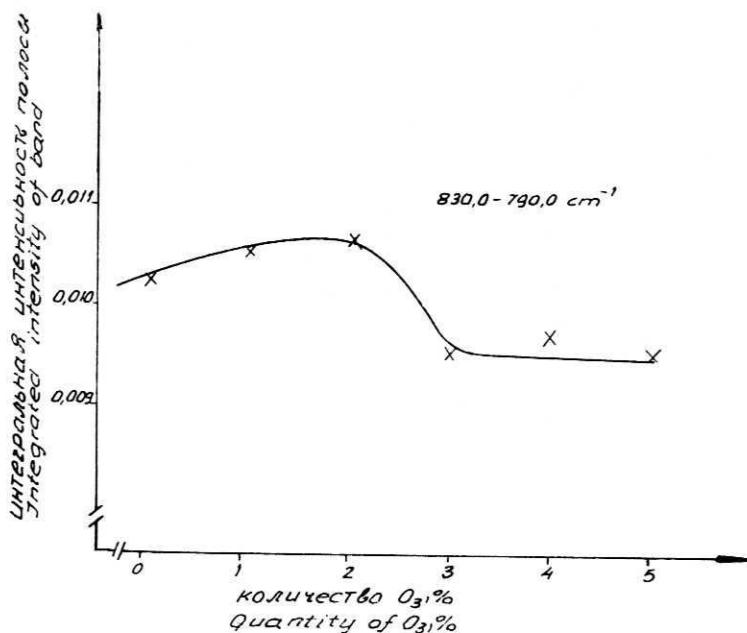


Рис. 5. Влияние количества дозированного озона на интегральную интенсивность (относительно к внутреннему стандарту) полосы 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> Фурье-спектров

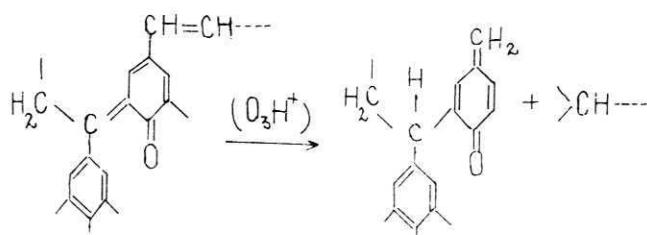
Fig. 5. The effect of ozone dose on the integrated intensity of 830,0 - 790,0 cm<sup>-1</sup> band in FTIR spectrum (relatively to internal standard peak)

лигнина); характер кривой показывает, что максимум уменьшения содержания лигнина выступает при дозе озона ок. 2% (рис. 4; минус означает убывание компонента). Интенсивность полосы понижается следующим образом: для 1% O<sub>3</sub> — ок. 1,60 раза; для 2% O<sub>3</sub> — ок. 2,11 раза; для 3% O<sub>3</sub> — ок. 2,05 раза; для 5% O<sub>3</sub> — ок. 2,16 раза. Видно, что при дозах озона выше 2% O<sub>3</sub> интенсивность полосы почти не изменяется. Мы считаем, что этот факт может быть связан с избытком содержания лигнина, растворимого в кислоте по отношению к нерастворимому лигнину в образце целлюлозы (содержание лигнина составляет соответственно: для 2% O<sub>3</sub> — L<sub>p</sub>=0,39%, L<sub>H</sub>=0,26%; для 3% O<sub>3</sub> — L<sub>p</sub>=0,33% L<sub>H</sub>=0,17; для 5% O<sub>3</sub> — L<sub>p</sub>=0,29, L<sub>H</sub>=0,16). Вероятно происходит изменение механизма реакции озонирования целлюлозы при дозе озона выше 2%; если содержание нераствори-

мого лигнина в целлюлозе,  $L_h$ , ниже 0,25%, „ударение” озона прежде всего направляется к полисахаридам.

Замечено также бесспорное изменение интегральной интенсивности полосы 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> в функции дозы озона (рис. 5). Интенсивность полосы, относительно к интенсивности такой же полосы исходной целлюлозы (образец № 0), незначительно повышается до дозы 2% O<sub>3</sub>: для 1% O<sub>3</sub> — ок. 1,03 раза; для 2% O<sub>3</sub> — ок. 1,04; но для больших доз понижается до значений: для 3% O<sub>3</sub> — 0,93; для 5% O<sub>3</sub> — 0,93.

Этот пример изменений этой интенсивности, по нашему мнению, тоже обозначает изменение механизма реакции озонирования целлюлозы при дозе озона выше 2%. Предполагается, что до дозы озона 2% повышение количества деформационных связей C—H происходит в результате разрыва метидовых связей сульфатного лигнина (в таком же лигнине есть гипотетическая орто-хиноно-метидовая структура [15] с отстранением боковой цепи лигнина), согласно со следующей реакцией:



Очевидно, независимо от этой реакции может происходить тоже разрыв связей C=C в боковой цепи лигнина, который может давать (или не давать) понижение деформационных связей C—H [5].

После превышения дозы 2% O<sub>3</sub> механизм изменяется и связи C—H начинает убывать, что может быть эффектом большего „ударения” озона на полисахариды, а именно образования групп кето — при C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> в звене ангидрида глюкозы.

## ВЫВОДЫ

1. ИК-Фурье спектроскопический анализ, использованный в исследованиях изменений функциональных групп и структур озонированных целлюлозных материалов, позволяет на более полное определение числа полос поглощения, более точное нахождение положения их максимумов и более точное определение интенсивности полос по сравнению с классическим ИК-НПВО анализом.
2. В дефференцированных спектрах (из классических спектров,

снятых с прозрачного листа целлюлозного материала) широкие максимумы принимают вид узких минимумов; бывает и так, что минимум разделяется на два или большее число под-минимумов, немного перекрывающихся, как например минимум ок.  $1600 - 1610 \text{ см}^{-1}$ .

3. Как гипотезу принято, что два минимума в области ок.  $1600 \text{ см}^{-1}$  в дифференцированном спектре принадлежат к связям  $\text{C}=\text{C}$  в кольце бензола, которые конъюгированы с группами  $\text{C}=\text{O}$   $\alpha$ -арильного типа либо/и хинонного типа (один минимум), а также с группой  $\text{C}=\text{C}$  в боковой цепи лигнина либо/и метидого типа (второй минимум).

4. Математически сконстатировано заметное изменение интегральной интенсивности полос ок.  $1740$  и ок.  $1510 \text{ см}^{-1}$  (в дифференцированном спектре) озонированной целлюлозы в зависимости от дозы озона. При озонировании целлюлозы с исходным числом Каппа 24 максимум интенсивности для полосы ок.  $1740 \text{ см}^{-1}$  и минимум интенсивности для полосы  $1510 \text{ см}^{-1}$  соответствует дозе ок.  $2\%$  озона. Экстремальные величины интенсивности этих полос при дозе  $2\% \text{ O}_3$  доказывают изменения механизма реакции озонирования целлюлозы при дозе озона ок.  $2\%$ . Вид кривых утверждает также изменение механизма озонирования при дозе озона  $4\%$ .

5. Математически сконстатировано незначительное изменение интегральной интенсивности полосы ок.  $810 \text{ см}^{-1}$  в функции дозы озона — максимум при дозе  $2\% \text{ O}_3$ , тоже обосновывающее изменения механизма реакции озонирования целлюлозы (с исходным числом Каппа 24) при дозе озона ок.  $2\%$ .

6. Принято, что изменение механизма реакции озонирования целлюлозы при дозе озона ок.  $2\%$  заключается в эффекте большего „ударения“ озона на полисахариды, чем на лигнин. Химико-структуральные перемены в полисахаридах усиливаются наверно при дозе озона ок.  $4\%$ , доказывая по порядку изменения механизма.

Автор сердечно благодарит доцента канд. физ.-мат. наук Д. А. Сухова и научного сотрудника С. Ю. Маслова из Ленинградского Технологического Института ЦБП за снятие Фурье-спектров, математическую обработку на компьютере и научную консультацию.

Поступило в декабре 1990

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карклин, В. Б., Еринш П. П.: Инфракрасная спектроскопия древесины и её основных компонентов. Химия древесины 1971, 7, 83 - 93.
2. Katusčák S., Hrívík A., Maďalík M.: Ozonation of Lignin. Part I. Activation of Lignin with Ozone. Paperi ja Puu 1971, 53(9), 519 - 524.
3. Katusčák S., Rybárik I., Paulinyová E., Maďalík M.: Ozo-

- nization of Lignin. Part II. Investigation of Changes in the Structure of Methanol Lignin During Ozonization. Paperi ja Puu 1971, 53(11), 665 - 670.
4. Katusčák S., Hrivik A., Macák K.: Ozonization of Lignin III. Stable Free Radicals in Ozonized Lignin Preparations. Paperi ja Puu 1972, 54(4a), 201 - 206.
  5. Katusčák S., Hrivik A., Katusčáková G., Schiessl O.: Ozonization of Lignin. IV. The Course of Ozonization of Insoluble Lignius. Paperi ja Puu 1972, 54(12), 861 - 870.
  6. Kauppinen J. K., Moffatt D. J., Mantsch H. H., Cameron D. G.: Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands. Appl. Spectr. 1981, 35(3), 271 - 276.
  7. Kauppinen J. K., Moffatt D. J., Mantsch H. H., Cameron D. G.: Fourier Transforms in the Computation of Self-Deconvoluted and First-Order Derivative Spectra of Overlapped Band Contours. Anal. Chem. 1981, 53, 1454 - 1457.
  8. Marton J., Sparks H. E.: Determination of Lignin in Pulp and Paper by Infrared Multiple Internal Reflectance. Tappi 1967, 50(7), 363 - 368.
  9. Маслов С. Ю., Сухов Д. А.: Исследование целлюлозы методом ИК Фурье-спектроскопии с математическим улучшением разрешения. Лесной Журнал 1988, 6, 71 - 76.
  10. Маслов С. Ю., Сухов Д. А.: Исследование молекуллярной упорядоченности целлюлозы методом ИК Фурье-спектроскопии. Лесной Журнал 1989, 1, 76 - 81.
  11. Mitchel A. J., Watson A. J., Higgins H. G.: An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus Regnans. Tappi 1965, 48(9), 520 - 532.
  12. Pionka A. M., Rutkowski J., Szopiński R.: Badania zmian struktury masy celulozowej pod wpływem ozonowania. Folia Forestalia Polonica, Seria B, 1984, z. 15, 69 - 88.
  13. Pionka A. M., Surewicz W., Wandelt P.: Die Bestimmung des Gesamtlignigehalts in Faserstoffen. Zellstoff Papier 1974, 23(11), 327 - 332.
  14. Polčin J.: Материалы Международной Конференции „Прогресс в целлюлозно-бумажной промышленности” Краков (Польша), 20 - 22 IX 1972.
  15. Sarkonen K. V., Ludwig C. H.: Lignins-Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley-Interscience. N. Y. 1971, c. 679.
  16. Soteland N., Loras V.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps. Norsk Skogind. 1974, 28(6), 165 - 169.
  17. Soteland N.: The Effect of Ozone on Mechanical Pulps. Pulp Paper Mag. Can. 1977, 78(7), Т 157 - 160.
  18. Тупурейне А. Д., Карклинь В. Б., Рейзиньш Р. Е.: ИК-спектроскопия древесины и её основный компонентов. Химия Древесины 1976, 6, 31 - 38.

#### INVESTIGATION ON STRUCTURAL CHANGES OF OZONIZED SULPHATE PULP BY FTIR SPECTROSCOPY

##### Summary

The effect of ozone dose on the integrated intensity of  $1780 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1526,5 - 1492,0 \text{ cm}^{-1}$  and  $830,0 - 790,0 \text{ cm}^{-1}$  bands in FTIR spectrum (taken relatively to internal standard peak, related to  $\text{CH}_2$  stretching vibration,  $3007 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ ) of sulphate pine pulp. (Kappa No. 24, brightness 30,0%) treated with ozone (1-2-3-4-5%  $\text{O}_3$  in relation to fibres) was investigated.

The position of gravity center of bands and the dispersion of position were also investigated. Basing on the comparision of changes in the intensity of mentioned bands (biggest changes in the intensity of  $1780 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  and  $1526,5 - 1492,0 \text{ cm}^{-1}$  bands, little changes in the intensity of  $830,0 - 790,0 \text{ cm}^{-1}$  band) it was concluded that the mechanism of pulp ozonization changes twice: at 2 and 4% of ozone dose. Some elements of the reaction mechanism were proposed.

Адрес автора

Dr inż. Anna M. Płonka

Instytut Papierownictwa i Maszyn Papierniczych

Politechniki Łódzkiej

ul. Zwirki 36, 90-924 Łódź, Polska