

## ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОВ, А БЕЛИЗНОЙ И СОДЕРЖАНИЕМ ЛИГНИНА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОДВЕРГНУТОЙ ОЗОНИРОВАНИЮ

*Анна М. Плонка*

Лодзинский Политехнический Институт, Институт Бумаги  
и Бумагоделательных Машин

ИК-Фурье спектроскопический анализ, примененный в исследованиях озонированной сульфатной целлюлозы позволил констатировать более значительную взаимозависимость между белизной и числом Каппа обработанной озоном целлюлозы и интегральной интенсивностью полосы  $830,0 - 790,0 \text{ см}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре, чем полосы  $1526,5 - 1492,0 \text{ см}^{-1}$ . Механизм реакций озонирования целлюлозы подвергается изменению в зависимости от дозы озона.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящем сообщении приведены результаты исследования взаимозависимости между химико-структурными изменениями сульфатной целлюлозы, с исходным числом Каппа 24, обработанной озоном, а её белизной и уровнем делигнификации. В нашей предшествующей статье представлены эффекты использования ИК-Фурье спектроскопического анализа для исследования химико-структурных изменений вышеуказанной целлюлозы под влиянием разных доз озона [9]. Там же показано, что применения дифференцирование классических спектров, снятых с прозрачного листа целлюлозного материала, в дифференцированных спектрах получено более полное определение числа полос поглощения, более точное нахождение положения их максимумов и более точное определение интегральной интенсивности полос, которые принадлежат к определённым связям и структурам.

В сравнении с классическим ИК анализом, ИК-Фурье спектроскопическая техника, следуя вышеупомянутым достоинствам, всё чаще бывает использована для уточнения анализа целлюлозы, определения количества её компонентов [1, 3], также для исследования структуры целлюлозы и её компонентов, а особенно структуры лигнина [2]. В дифференцированных спектрах экстремумы интегральной интенсивности данных полос выступают при дозе ок. 2% O<sub>3</sub>,

доказывая изменение механизма реакции озонирования целлюлозы при этой дозе озона [9]. Это изменение оказывает влияние на белизну и степень делигнификации целлюлозы. Изменения структуры и белизны целлюлозы под влиянием разных доз озона сигнализи-

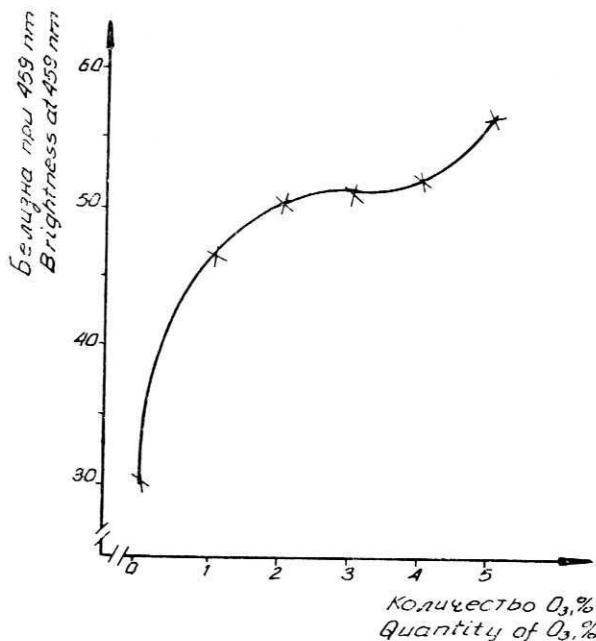


Рис. 1. Белизна озонированной целлюлозы в функции дозы озона

Fig. 1. Brightness of ozonized pulps vs. ozone dose

ровано в работе Сомеланда [13], а также в нашей раньшею работе, в которой для исследования химико-структурных изменений использован метод ИК-НПВО [10]. Однако этот метод оказался недостаточно точным.

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОБЪЕКТ

Небеленая сульфатная сосновая целлюлоза (число Кappa 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 1 - 2 - 3 - 4 и 5% озона.

### ОЗОНИРОВАНИЕ

Условия озонирования, аналитические методы, снимание ИК-спектров и математическая разработка спектров — так как в [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Белизна волокон возрастает больше всего на 17 единиц при дозировании озона в количестве 1% (рис. 1). Увеличение количества озона вызывало всё более меньшее единичное возрастание белизны. Причина таких эффектов будет объяснена ниже.

Взаимозависимость между белизной и интегральной интенсивностью полос 1780 - 1700, 1526,5 - 1492,0 и 830,0 - 790,0  $\text{см}^{-1}$  показывает связь между улучшением белизны, а многообразными химическими изменениями целлюлозы, возникающими под действием озона (рис. 2 - 4). Из рис. 2, 3, 4 видно, что взаимозависимость бе-

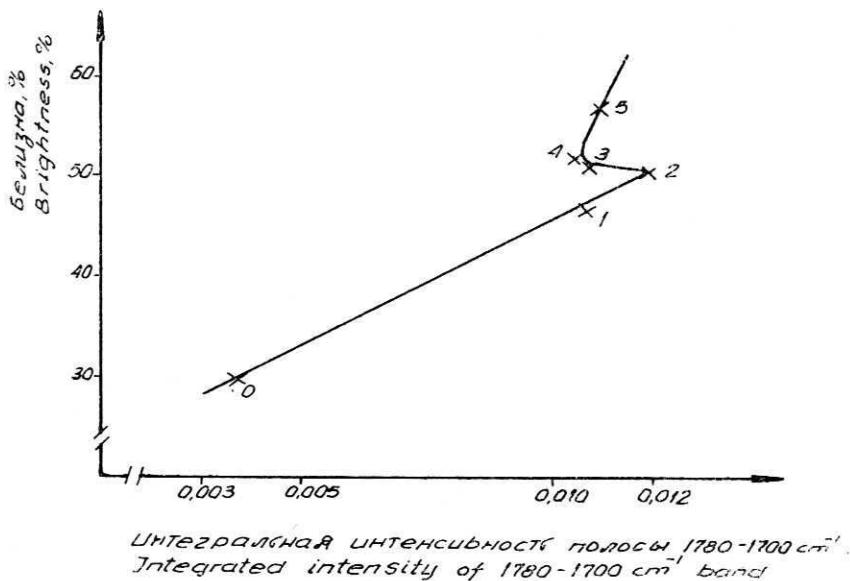


Рис. 2. Взаимозависимость между белизной и интегральной интенсивностью полосы  $1780 - 1700 \text{ см}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре (дозы озона: 1, 2, 3, 4, 5%)

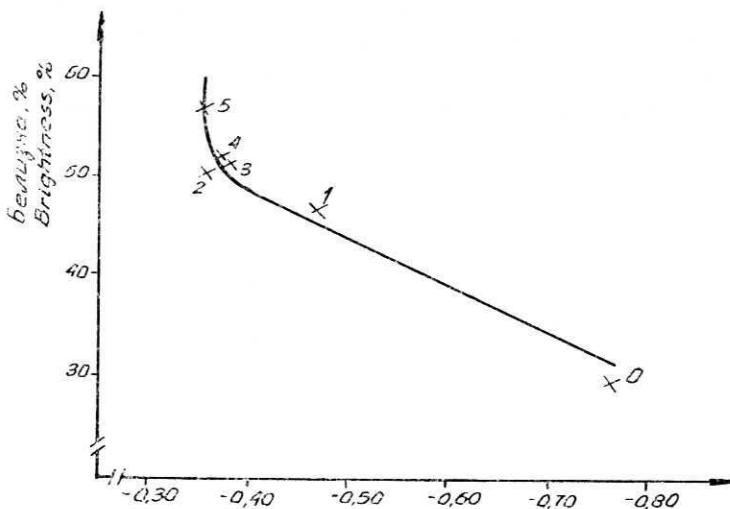
Fig. 2. Brightness of sulphate pine pulps treated with ozone vs. integrated intensity of  $1780 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  band in FTIR spectrum (ozone dose: 1, 2, 3, 4, 5%)

лизны и интегральной интенсивности приведенных полос изменяет свою форму в каждом случае для 2 или 2 и 4% дозированного озона. Загибы кривых при этих дозах доказывают влияние изменений механизма озонирования целлюлозы и её компонентов: лигнина и полисахаридов на белизну целлюлозы. Изменение механизма реакции озонирования при дозе озона ок. 2% (или предположительно 2 и 4%) было нами констатировано уже раньше при исследовании взаимозависимости интегральной интенсивности полос ИК-Фурье спектров от дозы озона [9].

Из литературных данных известно, что белизна целлюлозы и её

изменения (например реверсия белизны, старение в разных условиях) в значительной степени зависят от изменений уровня содержания в целлюлозе карбонильных и карбоксильных групп [12].

Содержание групп  $R_1(R_2)C=O$  было нами анализировано наблюдением изменений интегральной интенсивности полосы 1780 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  в зависимости от дозы озона [9]. Интенсивность этой по-



Интегральная интенсивность полосы 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$   
Integrated intensity of 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$  band

Рис. 3. Взаимозависимость между белизной и интегральной интенсивностью полосы 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре (дозы озона: 1, 2, 3, 4, 5%)

Fig. 3. Brightness of sulphate pine pulps treated with ozone vs. integrated intensity of 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$  band in FTIR spectrum (ozone dose: 1, 2, 3, 4, 5%)

лосы показывает сумму этих групп в лигнине и полисахаридах. Литературные данные доказывают, что полоса с максимумом при ок. 1740  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит к частотам валентных колебаний групп  $C=O$   $\beta$ -арильного типа в лигнине (и карбоксильных группах в лигнине, насколько они существуют [5, 7, 8], а также к частотам валентных колебаний групп  $C=O$ , альдегидных и кето- и карбоксильных группах в полисахаридах [5, 7, 8].

Рис. 2 указывает на заметное повышение белизны озонированной целлюлозы до дозы озона 2%, помимо повышения 3,2 раза количества  $R_1(R_2) C=O$  групп в целлюлозе при этой дозе. Для доз озона выше 2% до 4% белизна целлюлозы возрастает только незначительно, хотя приведенные дозы вызвали постепенное понижение количества именно этих групп. Для дозы озона выше 4%, белизна целлюлозы начинает снова возрастать более значительно, мимо приста количества вышеупомянутых групп.

Появляется вопрос: как можно объяснить такие противоположные эффекты? Мы предполагаем, что эти противоположные эффекты вытекают из следующих явлений. Под влиянием озона в количестве до 2%, из целлюлозы удаляется большая часть лигнина (рис. 3 - 6) с самыми первыми хромофорными структурами, такими как: хиноно-метиды, стильбены, хиноно-стильбены и другие, уже менее сильные хромогенные структуры, а также с вторичными структурами; зато в лигнине, который остался в целлюлозе возникли новые структуры: группы  $C=O$ , конъюгированные со связью  $C=C$  в кольце бензола:  $\alpha$ -арильного типа либо/и хиноновые, а также пара-хиноно-метиды вместо орто-хиноно-метидов (два несовсем разделяющиеся минимумы в области 1600 - 1610  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре — смотри [9]; наверно возникли также группы  $C=O$  не-конъюгированные с кольцом бензола,  $\beta$ -арильного типа либо/и карбоксильные группы в лигнине и полисахариках (полоса поглощения 1780 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-ФСД спектре).

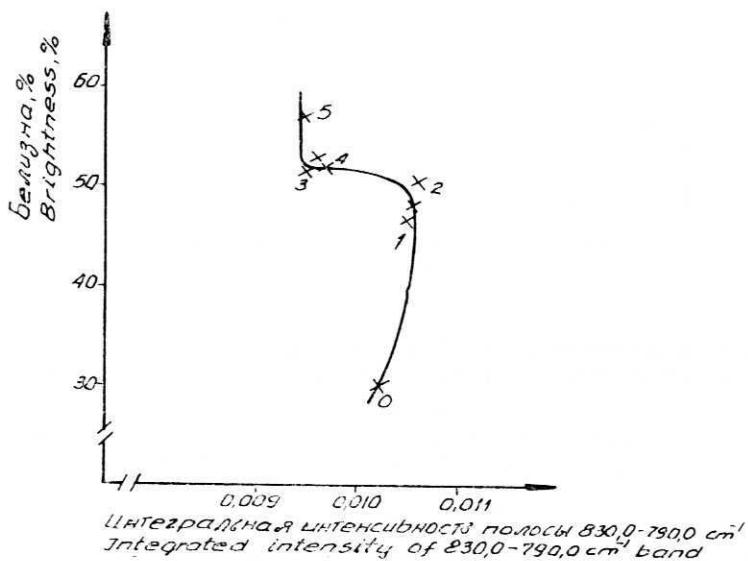


Рис. 4. Взаимозависимость между белизной и интегральной интенсивностью полосы 830,0 - 790,0  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре (дозы озона: 1, 2, 3, 4, 5%).

Fig. 4. Brightness of sulphate pine pulps treated with ozone vs. integrated intensity of 830,0 - 790,0  $\text{cm}^{-1}$  band in FTIR spectrum (ozone dose: 1, 2, 3, 4, 5%)

Образование последних групп в этом случае является маловажным процессом, потому что хотя образовались карбонильные группы,  $\beta$ -арильные, но они возникли наверно на месте разрыва кольца бензола, более вероятно этого кольца, которое имеет две гидроксильные группы (сравни структуру сульфатного лигнина) [11].

Очевидно, в полисахарах прибыло групп С=О, прежде всего альдегидных (особенно при С<sub>1</sub> и С<sub>6</sub>), кето-групп (при С<sub>2</sub> и/либо С<sub>3</sub>), а также карбоксильных (особенно при С<sub>6</sub>); но есть возможность существования разных комбинаций этих групп в той же самой единице андигрида глюкозы или в разных единицах цепи полисахаридов

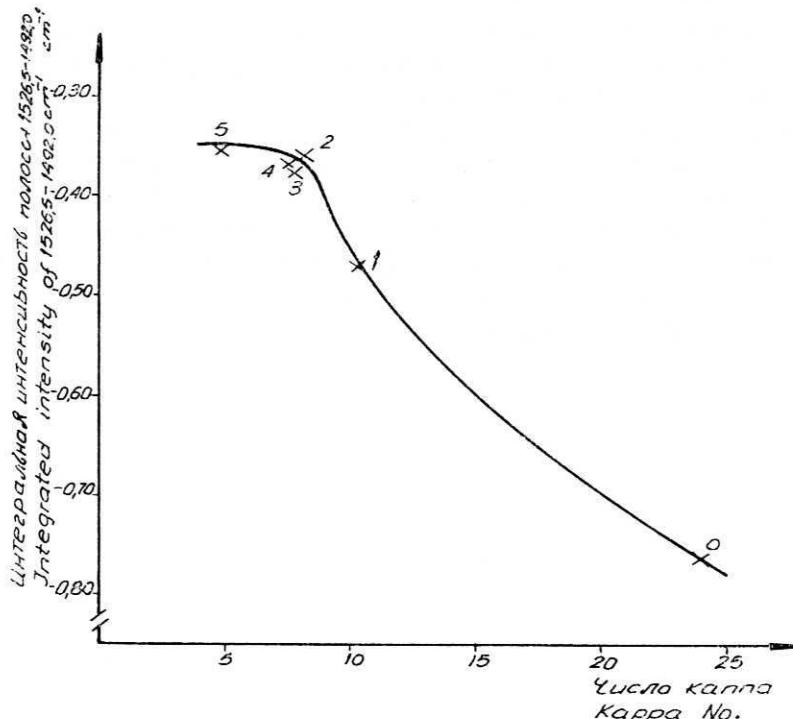


Рис. 5. Взаимозависимость между интегральной интенсивностью полосы 1526,5 - 1492,0 см<sup>-1</sup> в ИК-Фурье спектре, а числом Каппа озонированной целлюлозы (дозы озона: 1, 2, 3, 4, 5% O<sub>3</sub>)

Fig. 5. The integrated intensity of 1526,5 - 1492,0 cm<sup>-1</sup> band in FTIR spectrum vs. Каппа No. of sulphate pine pulp, original and ozonized (1, 2, 3, 4, 5% O<sub>3</sub>)

[6, 12]. Если бы группы R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>) С=О не образовались в полисахарах, а только в лигнине, который остался в целлюлозе, белизна целлюлозы наверно улучшилась бы больше, чем зарегистрировано. Мы считаем, что особенно опасным для придавания цвета полисахарам является структура двух соседних групп кето- при С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub>. Из хромогенной теории краски Витта известно, что тип такой структуры уже вызывает окрашивание органических соединений, как например в жёлтом двуацетиле CH<sub>3</sub>-CO-CO-CH<sub>3</sub> [4].

Для дозы озона 2 до 4%, когда содержание лигнина, растворимого (р) и нерастворимого в кислоте (н), в целлюлозе очень малое (для 2% O<sub>3</sub>: L<sub>р</sub>=0,39%, L<sub>н</sub>=0,26%) „ударение” озона идёт к полисахаридам. Возникание групп R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>) С=О в полисахариках увеличивает

цвет полисахаридов (и целлюлозы), тогда как удаление даже очень малого количества лигнина вызывает белизну целлюлозы (в лигнине началось более сильное разрушение кольца бензола — смотри рис. 4). Вследствие этих двух контрпроцессов, окончательная белизна целлюлозы почти не изменяется.

Мы предполагаем, что только тогда, когда доза озона выше 4%, в остальном лигнине усиливается разрушение кольца бензола (что обозначает уничтожение кольюгирования связи  $C=C$  кольца бензола с первичными алифатическими связями  $C=C$  и  $C=O$  в боковой цепи). В месте разрыва кольца (преимущественно между  $C_3$  и  $C_1$ ) образуется структура этиленового типа (более ненасыщенная, чем кольцо). Там возникают тоже альдегидные и карбоксильные группы, но большинство карбоксильных (усиление образования лигнина растворимого в кислоте). Такая ненасыщенная структура с карбоксилами обозначает менее сильный хромофор. Независимо, карбониль-

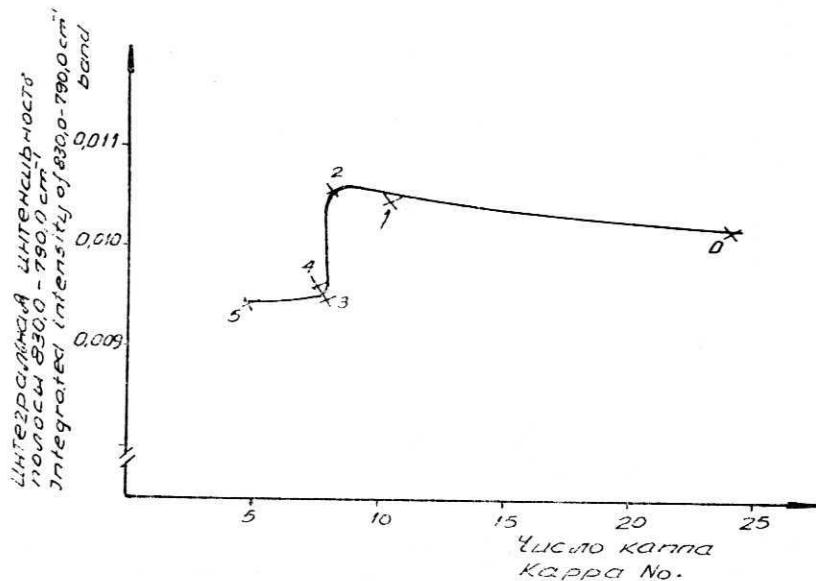


Рис. 6. Взаимозависимость между интегральной интенсивностью полосы 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> в ИК-Фурье спектре, а числом Каппа озонированной целлюлозы (дозы озона 1, 2, 3, 4, 5%  $O_3$ )

Fig. 6. The integrated intensity of 830,0 - 790,0 cm<sup>-1</sup> band in FTIR spectrum vs. Каппа №. of sulphate pine pulp, original and ozonized (1, 2, 3, 4, 5%  $O_3$ )

ные группы каждого типа, которые возникли в первую очередь в полисахаридах, подвергаются окислению до карбоксильных групп — речь идёт об уничтожении хромогенной структуры двух соседних групп кето- при  $C_2$  и  $C_3$ . А из литературы тоже известно, что карбоксильные группы в полисахаридах менее хромогенны, чем карбонильные [12]. Эффектом этих реакций (независимо от „нормального”

процесса возникновения ещё карбонильных групп) есть снова более значительный рост белизны целлюлозы, что видно для дозы 5% озона (рис. 2).

Взаимозависимость между белизной и интегральной интенсивностью полосы 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре (рис. 3)

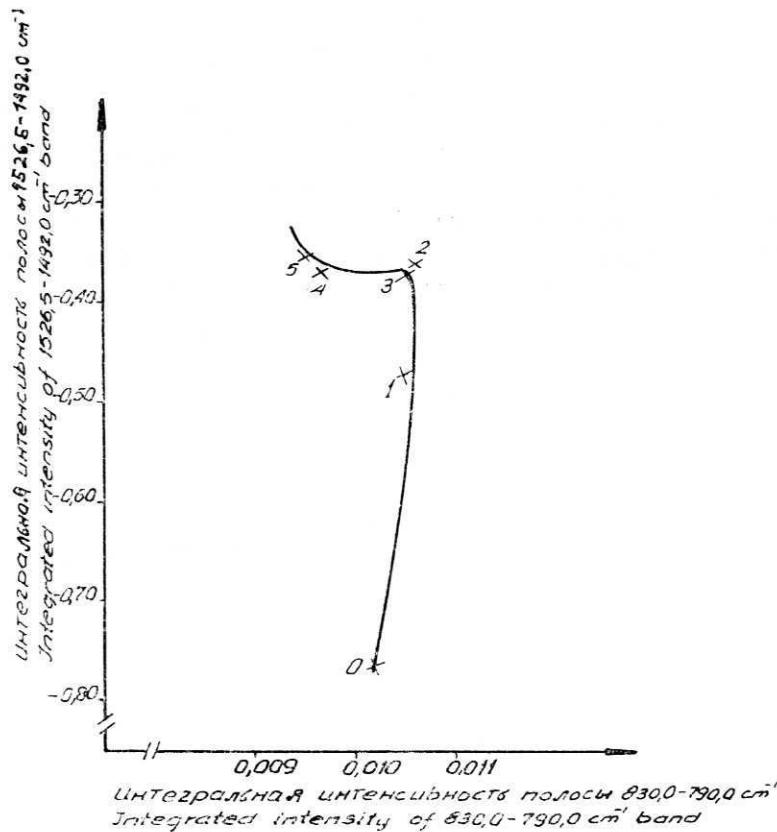


Рис. 7. Взаимозависимость между интегральной интенсивностью полос: 830,0 - 790,0 и 1526,5 - 1492  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре озонированной целлюлозы (дозы озона: 1, 2, 3, 4, 5%)

Fig. 7. Relationship between integrated intensities of 830,0 - 790,0  $\text{cm}^{-1}$  and 1526,5 - 1492,0  $\text{cm}^{-1}$  bands in FTIR spectra of ozonized sulphate pine pulps (ozone dose: 1, 2, 3, 4, 5%)

обозначает, не без причины, зависимость белизны озонированной целлюлозы от содержания в ней лигнина (сравни тоже рис. 5) — в литературе принимается, что полоса с максимумом ок. 1510  $\text{cm}^{-1}$  принадлежит к частотам валентных колебаний связи C=C в кольце бензола в лигнине. Из рис. 3 видно, что белизна целлюлозы подвергнутой действию озона в количестве до 2% в главной мере зависит от содержания лигнина в целлюлозе (для 2% O<sub>3</sub> содержание раство-

римого и нерастворимого в кислоте лигнина составляет, соответственно  $\Lambda_p = 0,39\%$ ,  $\Lambda_H = 0,26\%$ ; по превышению дозы 2%  $O_3$ , когда содержание лигнина еще понижается (для 3%  $O_3$ :  $\alpha_p = 0,33$ ,  $\alpha_H = 0,17$ ) видно, что белизна целлюлозы все более зависит от химико-структурных свойств полисахаридов. Как уже сказано выше, усиленное разрушение бензольного кольца в лигнине обозначает, что оставшийся лигнин в целлюлозе есть уже менее хромогенным.

Из рис. 5 видно, что взаимозависимость между интегральной интенсивностью полосы 1526,5 - 1492,0  $\text{см}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре и числом Каппа озонированной целлюлозы меняет свою форму на почти параллельную к обсциссе при числе Каппа равным 8; то обозначает, что для меньших чисел этой зависимостью невозможно пользоваться. Кажется, что изменение формы этой взаимозависимости, тоже при дозе озона 2% (как уже приведено выше для других) очень убедительное и подтверждает вышеуказанные выводы.

Как сказано, механизм озонирования целлюлозы меняется при дозе озона 2%, а также 4%. Считаем, что это предположение тоже подтверждает форма кривой на рис. 4, которая представляет взаимозависимость между белизной озонированной целлюлозы и интегральной интенсивностью полосы 830,0 - 790,0  $\text{см}^{-1}$  в ИК-Фурье спектре (рис. 4). Эта полоса принадлежит к частотам колебаний связи C—H (деформационных) в лигнине и в полисахариках. Белизна целлюлозы возрастает до дозы озона 2% по причине повышения количества связи C—H вероятно в результате разрыва алифатических связей C=C метидового и этиленово типа (одновременно) в боковой цепи лигнина и уничтожения конъюгирования с кольцом бензола (кроме удаления лигнина). Такая гипотетическая реакция описана в работе [9].

В диапазоне доз озона 2 до 4%, количество связи C—H начинает уменьшаться в результате усиления реакции разрушения кольца бензола и возникновения в месте разрыва альдегидных и карбоксильных групп, а также в результате усиления образования двух групп кето- при  $C_2$  и  $C_3$  в полисахариках; в эффекте наблюдаем незначительное повышение белизны целлюлозы — сравни с [9]. Для дозы озона выше 4%, когда содержание лигнина очень малое (тоже лигнина с разрушенным бензольным кольцом) белизна целлюлозы более значительно возрастает в результате окисления двух групп кето- при  $C_2$  и  $C_3$  в полисахариках до карбоксильных групп и зависит прежде всего от хромогенных свойств полисахаридов.

По нашему мнению, удаление лигнина из целлюлозы, а также разрыв связи C=C в первую очередь в боковой цепи лигнина (метидового и этиленового типа), а потом в кольце бензола (изменение содержания деформационных связей C—H в лигнине и полисахариках), очень хорошо видны на рис. 6, который представляет взаимо-

имозависимость между интегральной интенсивностью полосы 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> и числом Каппа озонированной целлюлозы. Изменения вида кривой для доз озона 2 и 4% очень убедительные.

Очень интересный результат представляет собой взаимозависимость между интегральной интенсивностью двух полос, характерных для лигнина: полос 1526,5 - 1492,0 см<sup>-1</sup> и 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> (рис. 7). Кривая на рис. 7 изображает одновременно действительное и недействительное (каждущееся) удаление лигнина из целлюлозы под влиянием озона. Если посмотреть на величины ординаты, то часть кривой до пункта № 2 изображает прежде всего действительное удаление лигнина, а часть кривой от пункта № 2 до пункта № 5 — прежде всего удаление недействительное, заключающееся в разрушении кольца бензола. Зато если посмотреть на величины абсциссы видать приобретание способности лигнина к растворимому виду (в кислотах). Оно заключается в разрыве связи С=С в боковой цепи лигнина (метидового и этиленового типа) — что видно из части кривой до пункта № 2, и на разрыве связи С=С в кольце бензола, что видно из части кривой от пункта № 2 до № 5.

#### ВЫВОДЫ

Спектрофотометрические исследования, с применением метода Фурье самодеконволюции, сульфатной сосновой целлюлозы, с исходным числом Каппа 24, подвергнутой озонированию, приводят к следующим выводам:

1. Взаимозависимость между белизной, а также числом Каппа озонированной целлюлозы и интегральной интенсивностью полосы 830,0 - 790,0 см<sup>-1</sup> в ИК-Фурье спектре более значительная, чем полосы 1526,5 - 1492,0 см<sup>-1</sup>. Она более точно показывает переломные моменты в изменении механизма озонирования целлюлозы, например в зависимости от дозы озона.

2. Переломные моменты в изменении механизма озонирования целлюлозы хорошо видны тоже из характера взаимозависимости между белизной и интегральной интенсивностью полосы 1780 - 1700 см<sup>-1</sup> в ИК-Фурье спектре (содержание некоторых, но не всех карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе).

3. Вышеупомянутые взаимозависимости доказали изменения механизма озонирования целлюлозы для доз озона: ок. 2 и 4% и они подтвердили „друг друга”.

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Berben S. A., Rademacher J. P., Sell L. O., Easty D. B.: Estimation of Lignin in Wood Pulp by Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Spectrometry. Tappi 1987, 70(11), 129 - 133.
2. Faix O.: Investigation on Lignin Polymer Models (DHP's) by FTIR Spectroscopy. Holzforschung 1986, 40(5), 273 - 280.
3. Faix O., Patt R., Beinhoff O.: Grundlagen und Anwendung von FTIR-Spektroskopie bei der Herstellung und Analyse von Zellstoffen. Papier 1987, 41(12), 657 - 663.
4. Fieser L. F., Fieser M.: Organic Chemistry. New York 1955.
5. Карклин В. Б., Еринш П. П.: Инфракрасная спектроскопия древесины и её основных компонентов. Химия Древесины 1971, 7, 83 - 93.
6. Katai A. A., Schuerch C.: Mechanism of Ozone Attack on L-Methyl Glucoside and Cellulosic Materials. J. Polymer Sci. Part A, 1966, 4, 2683 - 2703.
7. Marston J., Sparks H. E.: Determination of Lignin in Pulp and Paper by Infrared Multiple Internal Reflectance. Tappi 1967, 50(7), 363 - 368.
8. Mitchell A. J., Watson A. J., Higgins H. G.: An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus Regnans. Tappi 1965, 48 (9), 520 - 532.
9. Плонка А. М.: Исследование методом ИК-Фурье спектроскопического анализа изменений структуры сульфатной целлюлозы под влиянием обработки озоном (в печати).
10. Płonka A. M., Rutkowski J., Szopiński R.: Badania zmian struktury masy celulozowej pod wpływem ozonowania. Folia Forestalia Polonica, seria B, 1984, 15, 69 - 88.
11. Sarkkanen K. V., Ludwig C. H.: Lignins-Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley-Interscience, 1971, 679.
12. Singh R. P. (Editor): The Bleaching of Pulp, Tappi Press 1979, 357.
13. Soteland N.: Materials. International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada 1973, June 3 - 7, 117 - 126.

RELATIONS BETWEEN THE INTEGRATED INTENSITY OF BANDS  
IN FTIR SPECTRUM, BRIGHTNESS AND LIGNIN CONTENT  
FOR THE SULPHATE PINE PULP TREATED WITH OZONE

Summary

The relationships between 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, brightness and lignin content for sulphate pine pulp (Kappa No. 24, brightness 30,0%) treated with ozone (ozone dose: 1, 2, 3, 4, 5%  $O_3$  in relation to fibres) were investigated. Although only little changes in the intensity of  $830,0 - 790,0 \text{ cm}^{-1}$  band were found, just these changes appeared most valuable. They showed the existence of two turning points in the mechanism of ozonation. The reasons of brightness changes connected with elements of the reaction mechanism were suggested.

Адрес автора

Dr inż. Anna M. Płonka

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