

## O ZACHOWANIU SIĘ HEMICELULOZ PODCZAS ALKALICZNEGO ROZTWARZANIA DREWNA

VAZGEN JACOPIAN

Instytut Badawczy Materiałów Włóknistych Niemieckiej Akademii Nauk  
w Berlinie, NRD

Jeśli idzie o własności mas celulozowych, to „problem hemiceluloz“ zdobywa coraz więcej na znaczeniu i coraz bardziej wysuwa się na pierwszy plan w produkcji mas celulozowych. Dopiero po zastosowaniu metod chromatograficznych stało się możliwe systematyczne zbadanie hemiceluloz. Ilość prac opublikowanych w ostatnich latach na temat hemiceluloz gwałtownie wzrosła. Jednakże część tych prac zajmuje się wyjaśnieniem budowy różnych hemiceluloz w poszczególnych częściach roślin, bądź też włókien mas celulozowych. Istnieją też prace zajmujące się zachowaniem się hemiceluloz podczas roztwarzania i ich roli w gotowych masach celulozowych (1—26).

Wielu badaczy zajmowało się w ostatnich latach problemem, czy hemicelulozy składają się z substancji jednorodnej, tzn. tylko z reszt beta 1,4-glikopiranozowych. Ponieważ nie jest możliwe uzyskanie z drewna czystej celulozy wolnej od węglowodanów towarzyszących, doprowadziło to do założenia, że w łańcuchy celulozy muszą być wbudowane obce cukry [Centola (27), Parisot (28)]. Natomiast Snyder i Timel (29) mogli wykazać na podstawie swoich badań, że trudności rozdziału zachodzą także wówczas, gdy do czystej celulozy doda się mannan z drewna orzechowego, a następnie próbuje się obie te substancje rozdzielić. Yllner i Enström (30) stwierdzili, że przy traktowaniu lintersów ługiem zawierającym ksylan w temperaturze 170°, znaczna ilość ksylanu zostaje zatrzymana przez celulozę. W ten sposób stało się jasne, że chodzi tu o proces bardziej chemiczny. Na podstawie wyników uzyskanych w powyższych badaniach istnieje obecnie możliwość produkowania mas celulozowych o żądanej zawartości hemiceluloz. Można więc przez zmianę warunków roztwarzania w mniejszym lub większym stopniu regulować zawartość hemiceluloz w masie celulozowej. Część hemiceluloz można przez odpowiednie traktowanie wstępne uodpornić na odbudowę hydrolityczną podczas roztwarzania, tak że pozostanie ona w gotowej masie celulozowej.

Natomiast całkowite usunięcie hemiceluloz podczas roztwarzania dotychczas jeszcze się nie udało.

Jak wiadomo, przy zastosowaniu mas celulozowych w papiernictwie dąży się do uzyskania wyższej zawartości hemiceluloz. Z jednej strony, pozostawianie hemiceluloz w masie celulozowej podwyższa jej wydajność, co jest zagadnieniem czysto ekonomicznym, z drugiej strony — dzięki obecności pewnej ilości określonych rodzajów hemiceluloz, zostają w znacznej mierze polepszone fizyczno-mechaniczne własności papieru. Według Wise'a (31), na własności papieru wpływa nie tylko ilość występujących hemiceluloz, lecz także ich rodzaj. Jeżeli na przykład do alfa-celulozy doda się hemicelulozy wyodrębnione z drewna iglastego, wówczas otrzymuje się papier o wyższej wytrzymałości, niż przy dodaniu hemiceluloz wyodrębnionych z drewna liściastego. Z drugiej strony, według Jayme'a (32—35), nadmiar hemiceluloz powoduje znaczne pogorszenie się własności papieru. Do podobnych wyników doszedł także Klauditz (36). Wytwarzał on z drewna świerkowego w łagodnych warunkach masę celulozową o wysokiej wydajności (86,5%). Po delignifikacji wydajność spadała do 65,4%. Samozerwalność bielonych mas celulozowych wynosiła 11,73 km, a wytrzymałość na zginanie — 4810. Po traktowaniu tych bielonych mas celulozowych za pomocą 0,1-procentowego NaOH wydajność spadała do 54,7%. Chociaż część hemiceluloz została na skutek traktowania alkaliem usunięta, wytrzymałość zwiększała się (samozerwalność 14,5 km, wytrzymałość na zginanie 6630). W ten sposób wykazano, że nie tylko ilość hemiceluloz, lecz także ich chemiczny i fizyczny charakter wywiera wpływ na wytrzymałość mas celulozowych. March (37) wytwarzał masę celulozową z drewna osikowego według różnych metod. Jedną z tych mas była masa celulozowa siarczanowa o zawartości pentozanów 18,1%, drugą — masa celulozowa o charakterze holocelulozy, o zawartości pentozanów 18,8%. Chociaż obie te masy celulozowe wykazywały prawie równą zawartość pentozanów, ich własności wytrzymałościowe różniły się bardzo. Masa celulozowa siarczanowa wykazywała gorszą wytrzymałość na przepuklenie, względnie na przedarcie, od masy holocelulozowej. Przez traktowanie obu mas celulozowych ługiem sodowym, usunięto z nich różne ilości hemiceluloz, w przypadku mas celulozowych siarczanowych 12,6%, z masy holocelulozowej — 29,9%. Również alfa-celuloza obu mas celulozowych zawierała różne ilości pentozanów (masa celulozowa siarczanowa 9,4%, masa holocelulozowa — 3,3%). Roudier (38) traktował masę celulozową ze słomy pszennej o zawartości „ksylanu“ 27% („Ksyln“ — monometyloglikuronoaraboksyln) za pomocą kwasu szczawiowego o stęż. 0,225 g/litr, względnie 2,25 g/litr przez 5 godzin w temperaturze 100°C. Stwierdził on, że po takim traktowaniu nastąpiło obniżenie się własności wytrzymałościowych masy celu-

lozowej. Jego zdaniem, obniżenie to zostało spowodowane przede wszystkim przez usunięcie reszt arabofuranowych, które związane są bocznikowo z łańcuchami ksylanowymi, po drugie zaś — na skutek obecności w masie celulozowej krótkich łańcuchów ksylanu, częściowo zdegradowanych w wyniku hydrolizy wstępnej. Wpływ hemiceluloz na własności fizyczne mas celulozowych badali między innymi także Ratliff (39), Fine-man (40), Cushing (41) i Chene (42).

Przy mieleniu masy celulozowej, poliuronidy odgrywają ważną rolę. Według Jayme'a (43), zła mielność mas celulozowych siarczanowych powodowana jest niską zawartością w nich poliuronidów. Saarnio (44) zbadał szereg mas celulozowych o różnej zawartości poliuronidów pod względem ich mielności i stwierdził bezpośrednią zależność między zawartością poliuronidów a mielnością. Poliuronidy wykazują także wpływ na zawartość popiołu w masie celulozowej. Wiąże się on ze zdolnością grup COOH poliuronidów do wymiany jonów.

Jednakże w przypadku mas celulozowych włókienniczych stosunki te przedstawiają się inaczej. Tutaj dąży się do uzyskania masy celulozowej o niskiej zawartości hemiceluloz. Po pierwsze, aby straty masy podczas mercyzacji utrzymać na niskim poziomie, po drugie zaś, w celu korzystnego oddziaływania na przerabialność mas celulozowych jak i na własności uzyskanych z nich włókien sztucznych. Jak już wspomniano, w chwili obecnej nie istnieje jeszcze możliwość wyprodukowania mas celulozowych całkowicie wolnych od hemiceluloz. Po roztworzeniu drewna pozostaje w masie celulozowej określona ilość hemiceluloz, które częściowo dają się ekstrahować alkalią. Resztę stanowią składniki odporne, które nie dają się rozpuścić bez uszkodzenia celulozy. Hemicelulozy, które w toku pierwszego stadium roztwarzania stały się odporne, przeciwstawiają się degradacji hydrolitycznej, która ma miejsce w dalszych stadiach roztwarzania. W związku z tym należy wspomnieć szczególne prace Bäckströma (45), Malm'a (46), Tyden'a (47), Annergren' (48), Borisk'a (49) i Fellegi'go (50). Według Yllner'a, usnięcie bocznych łańcuchów poliuronidów, tzn. reszt arabinozy w postaci furanozowej i reszt kwasu uronowego, za pomocą alkalicznego traktowania drewna powoduje podwyższenie gotowości „oczyszczonych“ w ten sposób łańcuchów ksylanu do tworzenia silniejszych wiązań z celulozą. Tworzenie się odpornych hemiceluloz jest silniejsze w roztworze alkalicznym, względnie obojętno-siarczynowym niż w przypadku roztwarzania kwaśnego. Obok tej niezbyt istotnej wady, roztwarzanie alkaliczne daje szereg zasadniczych korzyści. Masy celulozowe uzyskane na drodze roztwarzania alkalicznego posiadają na przykład węższy zakres DP, dalej — metody alkaliczne nadają się dobrze do roztwarzania prawie wszystkich rodzajów drewna w tym także wszystkich rodzajów drewna drzew liściastych.

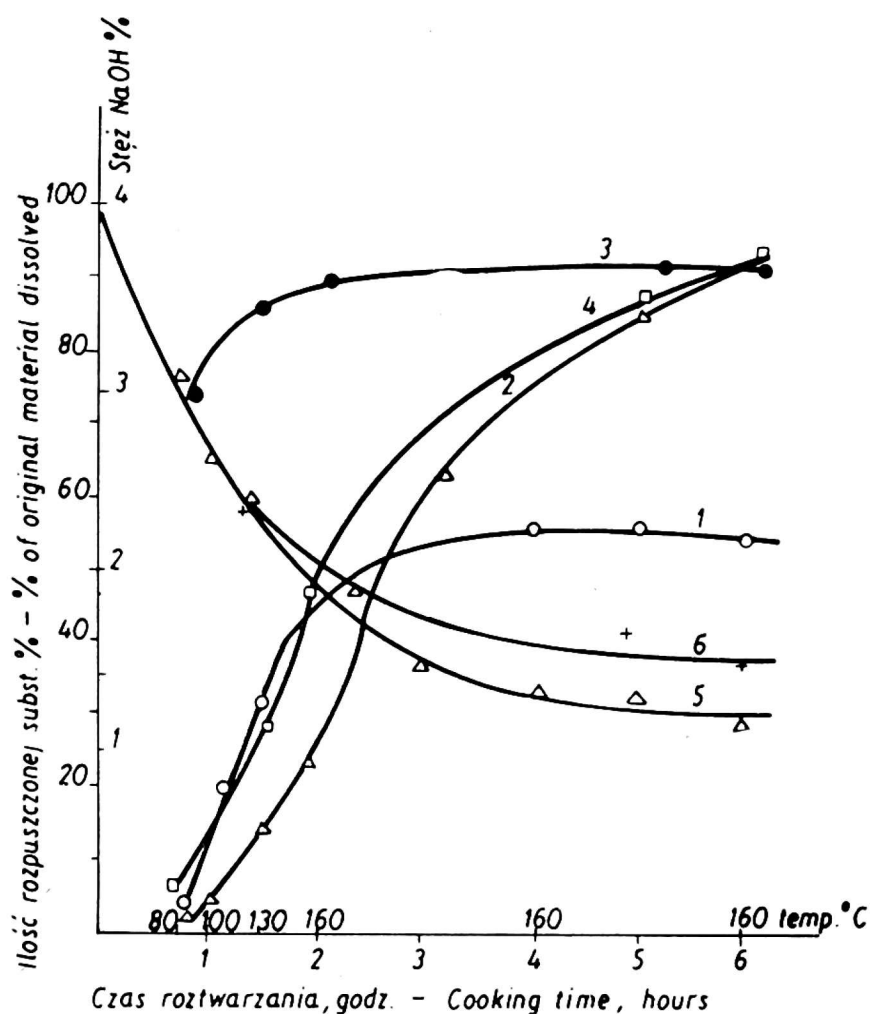
W niektórych krajach drewno liściaste przedstawia najwyższe zasoby stojące do dyspozycji jako surowiec do przerobu na masy celulozowe. Aby pozostała w masie celulozowej część opornych hemiceluloz utrzymać możliwie na najniższym poziomie, usuwa się część hemiceluloz przed roztwarzaniem alkalicznym za pomocą hydrolizy wstępnej. Ma ona na celu: po pierwsze — usunąć część hemiceluloz ulegających łatwiej hydrolizie niż celuloza, a po drugie — przeprowadzić pozostałe hemicelulozy w taką postać, w której podczas następującego potem roztwarzania alkalicznego zostaną one łatwiej usunięte, zanim będą miały możliwość utworzenia silniejszych wiązań z celulozą.

Przy alkalicznym roztwarzaniu drewna, rozpuszczaniu substancji drzewnej towarzyszy równoczesne zmniejszenie się stężenia alkaliów. Zużywanie się alkaliów należy tłumaczyć zubożeniem uwalniających się kwasów mrówkowego i octowego, jak również degradacją hemiceluloz (51). Według Yllnera (30), ksylan rozpuszczony podczas alkalicznego roztwarzania ulega na skutek zmniejszenia się stężenia alkaliów wytrąceniu — „rekrytalizuje się“ na powierzchni fibryl celulozy.

Ponieważ w masach celulozowych siarczanowych z drewna liściastego i iglastego nie można stwierdzić obecności reszt kwasu uronowego, chociaż występowały one w wyjściowym drewnie, trzeba przyjąć za Saarnio (14), że w czasie alkalicznego traktowania kwasy uronowe zostały usunięte. W ten sposób, w przypadku drewna liściastego powstają wykazane już przez Yllnera proste łańcuchy ksylanu, które posiadają zdolność silnego wiązania się z celulozą. W przypadku drewna iglastego, którego hemicelulozy składają się głównie z glikomannanu, część tych hemiceluloz staje się odporna na hydrolizę kwaśną, jeżeli podda się zrębki przed gotowaniem słabemu alkalicznemu traktowaniu wstępnemu. Annergren (48) tłumaczy tę podwyższoną odporność wzrostem stopnia uporządkowania cząsteczkowego towarzyszącym wtórnej adsorpcji fragmentów glikomannanowych na włóknach celulozy drzewnej. Przed tą stabilizacją glikomannanu zachodzi rozszczepianie wiązań estrowych, przebiegające równolegle z deacetylowaniem drewna.

Jak stwierdziliśmy w jednej z wcześniejszych prac (51), rozpuszczanie pentozanów podczas alkalicznego roztwarzania drewna bukowego ustaje po określonym czasie, mimo że w drewnie znajduje się jeszcze około połowy pierwotnej ich zawartości. Przedłużenie czasu gotowania nie zmienia tej sytuacji. To samo zjawisko obserwuje się także w przypadku drewna wstępnie hydrolizowanego.

Jak widać z rys. 1 (krzywa 1), ilość rozpuszczonych pentozanów po osiągnięciu temperatury gotowania  $160^{\circ}\text{C}$  pozostaje niezmienną mimo dalszego roztwarzania w ciągu czterech godzin. Podobny obraz obserwuje się także w przypadku drewna poddanego hydrolizie wstępnej (krzywa 2).



Rys. 1. Roztworzenie normalnego i wstępnie hydro-  
lizowanego drewna bukowego

Fig. 1. Pulping of normal and of prehydrolysed  
beech wood

- 1 — Rozpuszczone pentozany w procentach ich pierwotnej zawartości w wyjściowym drewnie bukowym
- 1 — Pentosanes dissolved as percent of their content in original beech wood
- 2 — Rozpuszczona lignina w procentach jej pierwotnej zawartości w wyjściowym drewnie bukowym
- 2 — Lignin dissolved as percent of it's content in original beech wood
- 3 — Rozpuszczone pentozany z wstępnie hydrolyzowanego drewna bukowego w procentach ich zawartości w drewnie nietraktowanym
- 3 — Pentosanes dissolved from the prehydrolysed beech wood as percent of their content in original wood
- 4 — Rozpuszczona lignina w procentach jej zawartości we wstępnie hydrolyzowanym drewnie bukowym
- 4 — Lignin dissolved as percent of it's content in prehydrolysed beech wood
- 5 — Stężenie NaOH po każdorazowej fazie roztwarzania normalnego drewna bukowego
- 5 — NaOH concentration in cookings of a normal beech wood
- 6 — Stężenie NaOH po każdorazowej fazie roztwarzania wstępnie hydrolyzowanego drewna bukowego
- 6 — NaOH concentration in cookings of a prehydrolysed beech wood

Przebieg krzywych 5 i 6 pokrywa się z opinią Yllnera i współpracowników. Tak więc, daje się zauważyć zmniejszenie się stężenia NaOH, które jest współodpowiedzialne za to, że fragmenty ksylanu nie zostają rozpuszczone z więzi włókien i że część uprzednio już rozpuszczonego ksylanu jest ponownie adsorbowana przez włókna z ługu powarzelnego.

Próbowaliśmy wyjaśnić zagadnienie, czy podczas alkalicznego roztwarzania drewna bukowego fragmenty ksylanu obecne w ługu czarnym zostają ponownie związane przez celulozę. W tym celu przeprowadzono roztwarzania, podczas których ciecz warzelną odnawiano wielokrotnie w różnych temperaturach. Drewno bukowe gotowaliśmy w 4-procentowym NaOH. Gdy temperatura osiągnęła  $110^{\circ}\text{C}$  — gotowanie przerywano. Po zmiareczkowaniu ługu powarzelnego prowadzono gotowanie dalej w takiej samej ilości świeżego ługu sodowego o odpowiednim stężeniu. To samo postępowanie powtarzano także w temperaturze 130 wzgl.  $160^{\circ}\text{C}$ .

Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1. Z danych tej tablicy wynika, że podczas roztwarzania rzeczywiście część ksylanu rozpuszczonego już w ługu powarzelnym zostaje ponownie zaadsorbowana przez celulozę. Jeżeli ksylan ten usunie się zanim stężenie cieczy warzelnej spadnie, wówczas zawartość ksylanu w gotowej masie celulozowej jest niższa niż w przypadku gotowania normalnego. Wynik ten wskazuje, że ksylan zostaje rzeczywiście zatrzymany przez celulozę na drodze adsorpcji. Jeżeli jednak użyje się drewna poddanego hydrolizie wstępnej i postępuje tak samo jak z normalnym drewnem, wówczas — jak wynika z danych tabel 2 i 3 — nie zachodzi żadna różnica pod względem zawartości ksylanu w różnie roztwarzanych masach celulozowych. Brak tego zjawiska przy zastosowaniu drewna wstępnie hydrolizowanego można wytłumaczyć tym, że na skutek hydrolizy wstępnej ksylan uległ degradacji do stosunkowo krótkich łańcuchów. Ilość „punktów zaczepienia“ w tym ksylanie nie wystarcza dla utworzenia bardziej trwałych wiązań z celulozą. Jak dotychczas nie znaleźliśmy zadowalającego wyjaśnienia faktu, że przy jednorazowej zmianie ługu w  $160^{\circ}\text{C}$ , zawartość pentozanów jest wyższa niż w przypadku gotowania bez zmiany ługu. Nad wyjaśnieniem tego zjawiska prowadzone są dalsze badania.

W celu wykazania, że przy gotowaniach z wymianą ługu — niższa zawartość ksylanu w gotowych masach celulozowych nie jest następstwem zmiany ługu, gotowaliśmy wspólnie w jednakowych warunkach lintersy wraz z drewnem bukowym. Mieszaninę lintersów i nietraktowanego względnie wstępnie hydrolizowanego drewna bukowego, poddawano roztwarzaniu w 4-procentowym NaOH. W doświadczeniach tych odnawiano także wielokrotnie ług warzelny w różnych temperaturach (tabela 3a). Wyniki tych doświadczeń ponownie potwierdzają pogląd Yllnera, zgodnie z którym, ksylany rozpuszczone z drewna liściastego (w naszym przy-

Tabela 1

## Alkaliczne roztwarzanie drewna bukowego

Podczas roztwarzania zastępowano ługi powarzelne ługiem świeżym o tym samym stężeniu w różnych czasach gotowania i temperaturach

Rodzaj gotowania	Lp.	Wydajność procent	Zawartość pentozanów procent	Alfa-celuloza procent	Gumy drzewne procent	Lepkość mP	Stężenie NaOH w ługu powarzelnym g/l
70 min. do 110°	B 73	87,08	22,25				26,08
70 min. do 110° zmiana ługu	B 74	80,65	19,95				22,8
20 min. do 130° zmiana ługu	B 75	70,07	18,90				20,0
70 min. do 110° zmiana ługu	B 76	45,78	20,16	90,45	11,97	607	14,0
20 min. do 130° zmiana ługu	B 103	46,15 Ø	20,56 Ø	90,32 Ø	12,61 Ø	680	12,2
30 min. do 160° zmiana ługu	B 104	46,16	19,93	90,23	13,84	710	
4 godz. w 160°							
2 godz. do 160° zmiana ługu	B 77	46,56	20,81	90,66	13,29	646	14,0
4 godz. w 160°	B 105	47,18 Ø	21,47 Ø	90,73 Ø	13,36 Ø	644	12,4
	B 106	47,24	20,88	90,21	13,68	725	12,4
2 godz. do 160° ługu nie zmieniano	B 78	49,10	23,67	88,80	16,05	625	14,0
4 godz. w 160°	B 107	48,98 Ø	23,65 Ø	89,57 Ø	15,92 Ø	676	12,6
	B 108	48,65	23,25	89,20	15,93	635	12,6

Tabela 2  
 Alkaliczne roztworzenie wstępnie hydrolizowanego (hydroliza wodna) drewna bukowego  
 Podczas roztwarzania wymieniono w różnych okresach gotowania i w różnych temperaturach ług powarzelny na ług świeży  
 o tym samym stężeniu

Rodzaj gotowania	Lp.	Wyda- ność procent	Zawartość pentoza- nów procent	Alfa-celuloza procent	Gumy drzewne procent	Lepkość mP	Stężenie NaOH ługu powarzelnym g/l
70 min. do 110°	B 85	52,79	5,30				25,6
70 min. do 110° zmiana ługu	B 86	47,83	5,09				23,0
20 min. do 130°							
70 min. do 110° zmiana ługu	B 87	38,61	4,67				20,8
20 min. do 130° zmiana ługu							
30 min. do 160°							
70 min. do 110° zmiana ługu	B 88	31,33	3,10	96,10	1,48	265	18,88
20 min. do 130° zmiana ługu	B 111	32,00 Ø	3,27	96,11 Ø	1,18 Ø	266	16,16
30 min. do 160° zmiana ługu	B 112	31,75		95,98	1,03	277	16,16
4 godz. w 160°							
2 godz. do 160° zmiana ługu	B 89	31,96	4,67	95,65	1,67	262	18,24
4 godz. w 160° zmiana ługu	B 113	32,03 Ø	Ø 4,84	95,92 Ø	1,03 Ø	269	16,80
2 godz. do 160° ługu nie zmieniano	B 90	31,75	3,30	95,44	2,09	277	17,92
4 godz. w 160° zmiana ługu	B 114	32,13	5,02	96,30	1,97	260	16,80
4 godz. w 160° zmiana ługu	B 115	32,96 Ø	Ø 3,39	95,48 Ø	1,44 Ø	262	16,80
4 godz. w 160° zmiana ługu	B 116	32,67	3,47	95,56	1,54	253	16,80



Tabela 3

Alkaliczne roztwarzanie wstępnie hydrolizowanego drewna bukowego (Hydroliza wstępna HCl, przy czym zrębki po hydrolizie wstępnej suszono). Podczas roztwarzania wymieniono w różnych okresach gotowania i w różnych temperaturach ług powarzelny na ług świeży o tym samym stężeniu

Rodzaj gotowania	Lp.	Wydajność procent	Zawartość pentozanów procent	Alfa-celuloza procent	Gumy drzewne procent	Lepkość mP	Stężenie NaOH w ługu powarzelnym g/l
70 min. do 110°	B 91	61,62	5,29				30,24
70 min. do 110° zmiana ługu 20 min. do 130°	B 92	58,02	4,68				27,04
70 min. do 110° zmiana ługu 20 min. do 130° zmiana ługu 30 min. do 160°	B 93	47,84	4,87				25,12
70 min. do 110° zmiana ługu 20 min. do 130° zmiana ługu 30 min. do 160° zmiana ługu 4 godz. w 160°	B 94	32,55	4,64	94,97	2,34	351	18,16
4 godz. w 160° zmiana ługu 2 godz. do 160°	B 95	33,20	5,43	94,73	2,52	390	18,08
2 godz. do 160° ługu nie zmieniano 4 godz. w 160°	B 96	33,06	4,66	93,73	2,60	356	17,92

padku z drewna bukowego) są zdolne do rekrystalizacji z ługu powarzelnego na włóknach celulozowych. Wykazują one ponadto, że ilość ksyłałów zaadsorbowanych na lintersie podczas gotowania w mieszaninie z drewnem bukowym nietraktowanym jest wyższa niż w przypadku roz-

Tabela 3a

Traktowanie NaOH lintersów zmieszanych z drewnem bukowym. Podczas traktowania, ługi powarzelne wymieniało w różnych okresach gotowania i temperaturach na ług świeży o tym samym stężeniu

Rodzaj traktowania	Drewno nietraktowane	Drewno wstępnie hydroлизованe
	zawartość pentozanów w lintersie	zawartość pentozanów w lintersie
75 min. do 110° zmiana ługu		
15 min. do 130° zmiana ługu	3,25	1,53
25 min. do 160° zmiana ługu		
4 godz. w 160°		
90 min. do 130° zmiana ługu		
25 min. do 160° zmiana ługu	3,40	1,72
4 godz. w 160°		
115 min. do 160° zmiana ługu	5,12	1,92
4 godz. w 160°		
115 min. do 160° bez zmiany ługu	4,93	2,11
4 godz. w 160°		

pracach. Pomijając rekrystalizację hemiceluloz z ługu powarzelnego podczas roztwarzania alkalicznego, duża część hemiceluloz zostaje podczas gotowania — w wyniku odszczepiania i usuwania ich łańcuchów bocznych — na tyle silnie związana z celulozą, że ich oddzielenie związane jest z wielkimi trudnościami [Meier (53), Axelsson (54), Annergren i Rydholm (48), Most (55)].

Na podstawie obserwacji krzywych 1 i 3 na rys. 1. można by wyrobić sobie pogląd, że przy traktowaniu drewna bukowego alkalią, względnie

roztworzenia drewna wstępnie hydroлизованego. Różnica w zawartości ksyłanu w przypadku roztwarzania mieszanin lintersów z drewnem jest dla drewna hydroлизованego również znacznie mniejsza w porównaniu z drewnem nietraktowanym.

Po ukończeniu naszych badań ukazała się bardzo interesująca praca Hartlera i Lunda (51a) o sorpcji ksyłałów na bawełnie. Autorzy stwierdzili odwrotny stosunek między zawartością kwasu uronowego w ksyłanie, a jego zdolnością do adsorpcji. Są oni zdania, że ksyłany o niskiej zawartości kwasu uronowego posiadają niski stopień hydratacji i przez to wykazują większą skłonność do sorpcji.

Sorpcja substancji organicznych na celulozie podczas alkalicznego roztwarzania drewna została potwierdzona także przez Surewicza (52) w jego obszernych

kwasem, usuwa się każdorazowo określone rodzaje pentozanów. Pogląd ten jest sprzeczny z wynikami opisanych niżej doświadczeń.

W następnych doświadczeniach zmieniano kolejność traktowania alkaliami i kwasem. Jak wynika z danych tabeli 4, kolejność traktowania alkaliami i kwasem wywiera wielki wpływ na ilość rozpuszczonych pentozanów. Jeżeli poprzedzi się hydrolizę kwasową traktowaniem alkalicznym, wówczas także i tutaj część pentozanów staje się odporna i nie ulega

Tabela 4

## B u k

Rodzaj roztwarzania — sposób traktowania drewna	Wydajność procesu	Wydajność % drewna	Pentozany, % w pozostałości
1. Wstępna hydroliza 0,4% HCl	77,6	77,6	13,38
2. Traktowanie 4% NaOH 2 godz. do 160°	64,25	49,85	4,85
1. Wstępne traktowanie 2% NaOH 2 godz. w 160°	76,12	76,12	16,41
2. Hydroliza 0,4% HCl przez 6 godz.	90,99	69,26	13,49
3. Hydroliza 0,8% HCl	85,19	64,84	13,82
1. Wstępne traktowanie 4% NaOH 2 godz. do 160°	72,94	72,94	16,86
2. Hydroliza 0,4% HCl	91,60	66,81	13,73
3. Hydroliza 0,8% HCl	87,15	63,56	13,06

Tabela 5

## 3-stopniowe roztwarzanie drewna bukowego

	Wydaj- ność proc.	Alfa- celuloza proc.	Gumy drzew- ne proc.	Lepkość mp	Pentozany proc.
BS 23 I stopień: 2% roztwór NaOH 2 godz. do 160° II stopień: hydroliza kwasowa, 0,4% HCl III stopień: roztwarzanie siarcza- nowe, 4 godz. w 160°	34,65	88,04	5,73	245	9,24
BS 56 I stopień: 2% roztwór NaOH 2 godz. do 160° 1 godz. w 160° II stopień: hydroliza kwasowa 0,8% HCl III stopień: roztwarzanie siarcza- nowe	31,10	87,00		122	9,72

rozpuszczeniu podczas późniejszej hydrolizy. Doświadczenia te uzupełniono dodatkowym roztwarzaniem siarczanowym.

Przeprowadziliśmy siarczanowe roztwarzanie drewna bukowego po wstępnym alkalicznym traktowaniu i następującej potem hydrolizie kwasowej. Stwierdzono przy tym, że mimo drastycznego postępowania, zawartość pentozanów w otrzymanej masie celulozowej była jeszcze stosunkowo wysoka.

W kolejnym doświadczeniu wyodrębniliśmy z wstępnie traktowanego różnymi sposobami drewna topolowego holocelulozę i traktowaliśmy ją 7-procentowym ługiem sodowym. W każdorazowej pozostałości oznaczano zawartość pentozanów (tab. 6). Także i tutaj wyraźnie widać, że alkaliczne wstępne traktowanie nie powoduje wzrostu ilości pentozanów nierozpuszczalnych w 7-procentowym NaOH.

Tabela 6

Drewno topolowe traktowane w różny sposób  
Mączka drzewna  $\longrightarrow$  Holoceluloza  $\longrightarrow$  + 7-procentowy NaOH  
W pozostałości oznaczano zawartości pentozanów

	Zawartość pentozanów w pozostałości
1. Topola wstępnie hydrolizowana za pomocą 0,5-procentowego HCl	2,93
2. Topola wstępnie hydrolizowana za pomocą H <sub>2</sub> O 1 godz. w 160° oraz 1 godz. w 180°	2,72
3. Topola traktowana 2-procentowym NaOH w temp. 160°	4,88
4. Topola traktowana 2-procentowym NaOH, przemyta i następnie hydrolizowana 0,7-procentowym HCl	4,67

W dalszym doświadczeniu traktowaliśmy wstępnie drewno bukowe ługiem sodowym o różnym stężeniu przez pół godziny w temperaturze 160° C. Po dodaniu kwasu octowego i kwasu siarkowego w ilości odpowiadającej ilości usuniętego kwasu octowego, przy czym całkowite stężenie kwasu nie przekraczało 0,8%, ogrzewano drewno przez 3 godziny w temperaturze 135° C. Oznaczenia zawartości kwasu po hydrolizie dawały dobrą zgodność w obrębie serii doświadczalnej. Pozostałości poddano następnie roztwarzaniu siarczanowemu przez 3 godziny w 160° C. Zawartość resztkowych pentozanów wzrastała równoległe do stężenia NaOH w pierwszym stopniu (tab. 7).

W badaniach naszych zastosowaliśmy również opracowaną w Seehof metodę oznaczania celulozy [modyfikacja metody Kürschnera (56)]. W tym celu odwróciliśmy kolejność traktowania analizowanych próbek kwasem azotowym i ługiem sodowym. Jak widać z danych tablicy 8, wpływ zmiany

Tabela 7

## 3-stopniowe roztwarzanie drewna bukowego

I stopień: wstępne traktowanie NaOH — 2 godz. do 160°, 1/2 godz. w temp. 160°

II stopień: hydroliza za pomocą H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH (0,8% kwasu)

hydroliza ciśnieniowa

III stopień: roztwarzanie siarczanowe 3 godz. w 160°

Lp.	Traktowanie NaOH procent	Wstępna hydroliza zawartość kwasu w hydrolizacie procent	Wydajność procent	Pentozany w pozostałości procent
1	—	1,74	29,65	3,25
2	0,5	1,74	28,48	3,20
3	1,0	1,72	28,93	4,49
4	2,0	1,64	28,77	4,90
5	3,0	1,64	28,42	5,66
6	4,0	1,64	27,33	5,90

Tabela 8

## Oznaczanie celulozy według Schorninga-Jacopiana

I stopień: gotowanie 1 godz. z C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + HNO<sub>3</sub>

II stopień: ekstrakcja 4-procentowym NaOH

Zawartość pentozanów w pozostałości  
6,2%

I stopień: ekstrakcja 4-procentowym NaOH

II stopień: roztwarzanie za pomocą C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + HNO<sub>3</sub>Zawartość pentozanów w pozostałości  
12,3%

kolejności traktowania próbek na zawartość w nich pentozanów jest znaczny.

Przy trzech różnych rodzajach drewna (buk, świerk, topola) wyodrębniano celulozę według trzech metod i oznaczano w niej zawartość hemiceluloz odpornych. Nie mieliśmy tutaj zamiaru dokonać krytycznej oceny tych trzech metod. Interesowało nas jedynie to, co zachodzi wówczas, gdy drewno podda się traktowaniu alkalicznymi przed właściwym roztwarzaniem. Jak wiadomo, w metodzie oznaczania celulozy według Kürschnera-Popika (57) drewno poddaje się najpierw wstępnemu traktowaniu alkalicznemu, a następnie gotuje się w mieszaninie alkohol-kwas azotowy. Choć to wstępne traktowanie przeprowadza się w temperaturze 0°C i w bardzo krótkim czasie, to jednak zawartość hemiceluloz w pozostałości jest znacznie wyższa niż w przypadku, gdy drewna nie traktuje się wstępnie alkalicznymi. Wyniki uwidoczniono w tabeli 9. We wszystkich przypadkach wstępne traktowanie alkalicznymi powodowało podwyższenie zawartości hemiceluloz odpornych.

Tabela 9  
Analizy pozostałości drewna  
po oznaczaniu celulozy różnymi metodami

- I. Kürschner — Hoffer;  
II. Kürschner — Popik;  
III. Schorning — Jacopian;  
IV. Kürschner — Popik — Schorning — Jacopian

	Pozostałość celulozy procent	Pentozany w pozostałości procent	Mannan w pozostałości procent
--	------------------------------------	--	-------------------------------------

Świerk

I	52,22	7,20	4,65
II	65,98	6,43	9,27
III	48,23	2,89	
IV	46,58	4,34	

Topola

I	51,80	9,08	
II	57,24	17,05	
III	50,59	5,42	
IV	48,62	7,71	

Buk

I	46,67	10,95	
II	57,10	23,39	
III	44,03	6,75	
IV	42,15	8,47	

Po przeprowadzeniu badań nad zachowaniem się hemiceluloz występujących w surowcu włóknistym wydało się nam ciekawe stwierdzenie tego, co zachodzi wówczas, gdy do ługu warzelnego doda się wyodrębnione już hemicelulozy. W tym celu przeprowadziliśmy roztwarzania sodowe z hydrolizą wstępną drewna bukowego i topolowego. Stosowaliśmy rozmyślnie ług sodowy zamiast ługu siarczanowego, ponieważ oznaczanie zawartości alkaliów pozostałych w ługu powarzelnym jest łatwiejsze w przypadku ługu sodowego. W jednej serii doświadczalnej nie usuwano hydrolizatu, to znaczy rozpuszczonych hemiceluloz i kwasów organicznych. Natomiast w drugiej serii odciągano hydrolizat z warnika przed roztwarzaniem. Jak wynika z danych tab. 10, wydajności gotowań, przy których hydrolizatu nie usuwano, są o około 1% wyższe. Wyjściowe stężenia alkaliów były oczywiście w obu przypadkach takie same.

W naszej wcześniejszej pracy (51) stwierdziliśmy, że główne zużycie alkaliów podczas roztwarzania przypada na rozpuszczanie i degradację hemiceluloz oraz na zobojętnianie kwasów organicznych. W związku z tym,

Tabela 10

Roztwarzanie drewna bukowego  
Hydroliza wodna w 160°, następnie roztwarzanie za pomocą NaOH

	Wydajność %	$\alpha$ -celuloza %	Gumy drzewne %	Lep- kość mP	NaOH w lu- gu powa- rzelnym g/l
<b>B 25—30</b>					
Hydrolizatu nie odcia-	35,03	94,80	3,41	495	10,8
gano przed roztwarza-	34,93 $\emptyset$ 34,89	94,91 $\emptyset$ 94,96	3,28 $\emptyset$ 3,32	491	10,4
niem alkalicznym	34,71	95,22	3,28		9,6
Hydrolizat odciągano	33,66	96,77	2,56	377	18,2
	34,09 $\emptyset$ 33,91	96,14 $\emptyset$ 96,23	2,67 $\emptyset$ 2,67	362	15,2
	34,00	95,80	2,80		14,8

w przypadku gotowań, w których hydrolizatu nie usunięto, należy ustalić w pierw zużycie alkaliów na zobojętnienie kwasów i na degradację hemiceluloz. Zużycie to pomniejsza odrazu ilość alkaliów stojących do dyspozycji dla właściwego roztwarzania, tak że wyniki obu serii gotowań nie są wzajemnie porównywalne. Fakt wyższej o 1% wydajności nie jest według naszego zdania żadnym dowodem ochronnego działania hemiceluloz w stosunku do celulozy, ponieważ wyższa wydajność jest wyrównywana przez niższą zawartość alfa-celulozy i wyższą zawartość gum drzewnych. Rzeczywista zawartość celulozy jest wobec tego w obu przypadkach prawie taka sama. Jeżeli zużycie alkaliów zostanie skompensowane przed gotowaniem, wówczas otrzyma się w obu przypadkach takie same wydajności. Dane analityczne dla mas celulozowych, przy których gotowaniu usunięto hydrolizat, są nawet nieco lepsze. Tablice 11 i 12 podają wyniki

Tabela 11

Roztwarzanie drewna bukowego  
Hydroliza wodna przy 160°, następnie roztwarzanie NaOH

	Wydajność %	$\alpha$ -celuloza %	Gumy drzewne %	Pentozany %	Lep- kość mP	NaOH w lu- gu powa- rzelnym g/l
<b>B 43—48</b>						
Hydrolizatu nie odcia-	33,24	95,79	1,02	5,10	384	18,2
gano przed roztwarza-	32,42 $\emptyset$ 32,84	95,61 $\emptyset$ 95,70	1,07	4,37 $\emptyset$ 4,95	408	18,6
niem alkalicznym	32,97	95,70	1,22	5,38	368	18,4
Hydrolizat odciągano	32,61	95,93	0,96	3,92	286	20,9
	32,42 $\emptyset$ 32,65	95,99 $\emptyset$ 95,90	1,07	3,92 $\emptyset$ 3,94	329	20,8
	32,98	95,79	1,22	3,97	336	20,9

Tabela 12

Roztworzenie drewna bukowego  
Hydroliza wodna przy 160°, następnie roztwarzanie za pomocą NaOH

	Wydajność %	$\alpha$ -celuloza %	Gumy drzewne %	Pentozany %	Lep- kość mP	NaOH w ługu powa- rzelnym g/l
B 49—54						
Hydrolizatu nie odcią- gano przed roztwarza- niem alkalicznym	34,12 34,28 $\bar{\Delta}$ 34,15 34,07	95,01 95,42 $\bar{\Delta}$ 95,10 94,87	2,28 2,27 $\bar{\Delta}$ 2,29 2,33	5,15 6,15 $\bar{\Delta}$ 5,63 5,60	373 369 409	20,8 20,6 20,6
Hydrolizat odciągano	34,07 34,13 $\bar{\Delta}$ 34,03 33,89	95,44 95,97 $\bar{\Delta}$ 95,76 95,88	1,88 1,91 $\bar{\Delta}$ 1,92 1,98	4,19 4,16 $\bar{\Delta}$ 4,17 4,15	360 375 355	20,6 20,8 20,8

naszych badań, w których próbowaliśmy zawartość alkaliów w pierwotnym ługu warzelnym odmierzyć tak, aby skompensowała ona zużycie spowodowane przez pozostawanie hydrolizatu w warku. Zawartość alkaliów przy końcu gotowania jest wtedy taka sama, jak w przypadku gotowania w którym hydrolizat odciągnięto.

Rozpatrując tabele 11 i 12 stwierdzamy w obu gotowaniach jednakowe wydajności i lepkości, natomiast dane analityczne masy celulozowej uzyskanej po odciągnięciu hydrolizatu są nieco lepsze.

W przypadku drewna topolowego uzyskaliśmy takie same wyniki, przy czym nie tylko wydajność, ale także dane analityczne mas celulozowych nie wykazywały różnic (tab. 13). Jedną z prawdopodobnych przyczyn tego zjawiska jest budowa morfologiczna drewna topolowego.

Tabela 13

Roztworzenie drewna topolowego  
Hydroliza wodna przy 160°, następnie roztwarzanie NaOH

	Wydajność proc.	$\alpha$ -celuloza proc.	Gumy drzewne proc.	Pento- zany proc.	Lep- kość mP	NaOH w ługu po- warzelnym g/l
P2 — 7						
Przed roztwarzaniem alkalicznym hydroli- zatu nie odciągano	37,96 37,86 $\bar{\Delta}$ 37,92 37,95	95,80 95,39 $\bar{\Delta}$ 95,54 95,43	1,41 1,37 $\bar{\Delta}$ 1,39 1,39	3,18 3,19 3,19	300 306 293	21,60 21,76 21,76
Hydrolizat odciągano	37,89 37,67 $\bar{\Delta}$ 37,76 37,73	95,54 95,64 $\bar{\Delta}$ 95,53 95,41	1,24 1,30 1,28	3,73 3,55 3,55	325 347 332	19,20 19,20 19,52



Następnie badaliśmy zagadnienie, czy dodatek ługu merceryzacyjnego, tzn. ługu sodowego zawierającego hemicelulozy, do ługu warzelnego daje jakiegokolwiek korzyści podczas roztwarzania. Tabela 14 przedstawia wyniki roztwarzania drewna topolowego i bukowego z i bez dodatku hemiceluloz. Stężenie ługu warzelnego było w obu przypadkach takie samo.

Tabela 14

Roztworzenie siarczanowe drewna topolowego i bukowego  
105 min. do 160°, 4 godz. w temp. 160°  
Ług warzelny według Jaymea 36 g NaOH/l  
9,83 Na<sub>2</sub>S/l

	Wydajność warzenia procent	Wydajność ogółem procent	Alfa-celuloza procent	Gumy drzewne procent	Pozostałość po traktowaniu 7 procentowym NaOH procent	Pentozany w pozostałości procent	Pentozany w alfa-celulozie procent	Zawartość pentozanów w pozostałości po traktowaniu 7 procentowym NaOH	Lepkość mP
Topola roztwarzanie siarczanowe	55,14	82,33	12,93	82,95	19,45	10,19	9,67	543	
Topola roztwarzanie siarczanowe + 8,8% hemiceluloz	57,05	82,89	15,04	81,58	20,93	11,57	9,61	571	
Topola wstępnie hydrolizowana, roztwarzanie siarczanowe	51,73	40,00	92,37	2,96	93,55	3,97	2,41	2,40	331
Topola, wstępnie hydrolizowana, roztwarzanie siarczanowe + 8,8% hemiceluloz	54,93	42,48	87,52	5,52	89,63	7,96	2,61	3,20	336
Buk wstępnie hydrolizowany, roztwarzanie siarczanowe	46,28	34,10	92,52	2,85	93,28	5,57	3,79	3,40	302
Buk, wstępnie hydrolizowany, roztwarzanie siarcz. + 8,8% hemiceluloz	50,08	36,90	88,48	6,61	88,27	10,11	4,37	4,74	309

W tabelach 15, 16 i 17 podano wyniki roztwarzań drewna bukowego z dodatkiem i bez dodatku hemiceluloz. W obu roztwarzaniach dokonano poprawki dla spodziewanego zużycia alkaliów przez hemicelulozy.

Tabela 15

Roztworzenie drewna bukowego  
z dodatkiem i bez dodatku hemiceluloz

	Wydajność procent	Alfa- celuloza procent	Gumy drzewne procent	Pentozany procent	Lepkość mP	NaOH w ługu po- warzelnym g/l
B 69—72						
Roztworzenie bez hy- drolizy wstępnej, bez dodatku hemiceluloz	47,33 Ø47,32	90,24	13,09	22,02	700	17,44
	47,31	89,85	13,46	22,73	689	17,28
Roztworzenie bez hy- drolizy wstępnej z do- datkiem 5,8% hemi- celuloz	47,73 Ø47,81	90,16	13,55	22,79	603	18,56
	47,89	90,17	13,18	22,32	713	18,40

Tabela 16

Roztworzenie drewna bukowego  
z dodatkiem oraz bez dodatku hemiceluloz

	Wydajność procent	Alfa- celuloza procent	Gumy drzewne procent	Pentozany procent	Lepkość mP	NaOH w ługu powarzelnym g/l
B 59—60						
Hydroliza wodna Roztworzenie NaOH bez dodatku hemi- celuloz	33,26	96,07	1,79	4,53	360	23,8
Hydroliza wodna Roztworzenie NaOH z dodatkiem 5,8% hemiceluloz w sto- sunku do drewna	34,82	93,67	2,87	5,49	340	23,7

Jak wynika z danych doświadczalnych, dodatek ługu pomerceryzacyjnego przy roztwarzaniu wywiera wpływ na wskaźniki mas celulozowych, zwłaszcza w przypadku drewna wstępnie hydrolizowanego. Co prawda można stwierdzić nieznaczne podwyższenie wydajności masy, z drugiej jednakże strony zawartość w niej alfa-celulozy jest niższa, a zawartość

Tabela 17

Roztwarzanie drewna bukowego  
z dodatkiem oraz bez dodatku hemiceluloz

	Wydańność procent	Alfa- celuloza procent	Gumy drzewne procent	Pentozany procent	Lepkość mP	NaOH w ługu powarzelnym g/l
B 67—68						
Hydroliza wodna						
Roztwarzanie NaOH bez dodatku hemi- celuloz	34,53	95,78	1,96	4,55	220	20,48
Hydroliza wodna						
Roztwarzanie NaOH						
z dodatkiem 5,8% he- miceluloz w stosunku do drewna	35,09	93,86	3,14	4,78	386	22,72

gum drzewnych i pentozanów — wyższa. W przypadku drewna topolowego niehydrolizowanego wstępnie nie zanotowano wpływu dodatku hemiceluloz do ługu warzelnego.

W odczycie wygłoszonym w roku 1961 w Smolenicach, Lengyel (57) zakomunikował o serii doświadczeń nad alkalicznym roztwarzaniem drewna topolowego, w których do ługu warzelnego dodawano ksylan i glikomannan. Według jego stwierdzeń, masy celulozowe gotowane w obecności hemiceluloz wykazywały wyższą liczbę Kappa; zużycie alkaliów przy wytwarzaniu tych mas było również wyższe.

#### M e t o d y k a d o ś w i a d c z e ń

W naszych doświadczeniach stosowaliśmy zrębki wielkości ok. 3 cm (stosowane normalnie w przemyśle). Zrębków nie ekstrahowano przed roztwarzaniem. Roztwarzania przeprowadzono w 6 autoklawach o pojemności po 800 cm<sup>3</sup>, wykonanych ze stali V2A. Autoklawy wstawiano do łaźni, skonstruowanej w naszym Instytucie i wyposażonej w urządzenie obrotowe. Jako ciecz grzejna służyła gliceryna, która — w przeciwieństwie do oleju — daje się łatwo zmywać z autoklawu po ukończeniu doświadczenia. Łaźnię ogrzewano elektrycznie, przy czym regulację temperatury przeprowadza się za pomocą przekaźników i termometru kontaktowego.

Do oznaczania pentozanów stosowano metodę G. Jayme'a i P. Sarten (59). Stężenie alkaliów w ługu powarzelnym oznaczano potencjometrycznie wg W. V. Torrey'a i G. E. Nelsena (60).

## Podsumowanie

Badania nasze wykazują, że podczas alkalicznego roztwarzania drewna liściastego, część rozpuszczonego już ksylanu zostaje zaadsorbowana z powrotem przez celulozę z ługu warzelnego. Zjawisko to nie występuje w przypadku drewna wstępnie hydrolizowanego. Większa część resorbowanego ksylanu pozostaje trwale w masie celulozowej. Ksylany te są odporne i częściowo nie zostają usunięte także podczas późniejszego uszlachetniania masy na zimno. Traktowane wstępnie alkaliami drewno liściaste wykazuje skłonność do tworzenia pentozanów odpornych, trudno ulegających hydrolizie. W przypadku roztwarzania siarczanowego z hydrolizą wstępną, stadium hydrolizy decyduje o zawartości pentozanów w masie celulozowej. Łagodna hydroliza wstępna, po której następuje silne roztwarzanie alkaliczne nie daje mas celulozowych o niskiej zawartości pentozanów. Tworzenie się odpornych pentozanów zachodzi podczas roztwarzania. Nie należy zakładać, że występują one już w wyjściowym drewnie. Badania nasze potwierdzają pogląd, że mechanizm wytwarzania mas celulozowych wysokowydajnych polega na tym, że podczas początkowego stadium gotowania, na skutek łagodnych warunków, część hemiceluloz staje się odporna na następującą potem degradację hydrolytyczną.

Dalej, badania nasze nad tzw. działaniem ochronnym dodawanych hemiceluloz na celulozę podczas roztwarzania alkalicznego wykazały, że nieco podwyższona wydajność masy jest kompensowana przez niższą zawartość w niej alfa-celulozy oraz wyższą zawartość gum drzewnych i pentozanów. Nie możemy więc podzielić poglądu o działaniu ochronnym dodawanych hemiceluloz w stosunku do celulozy podczas roztwarzania alkalicznego, przy czym należy uwzględnić, że pogląd ten jest reprezentowany tylko przez niewielu autorów i że — wg naszych wiadomości — brak jest wyczerpujących materiałów rzeczowych dla jego podbudowy.

\*

\*

\*

Liczne badania analityczno-chemiczne zostały pilnie i sumiennie przeprowadzone przez naszych współpracowników — panią Meschonat, pannę Hetschfeld i pana Alsleben.

## LITERATURA

1. Hamilton J. K., Partlow E. V., Thompson N. S.: *Tappi* 41 (1958), s. 803—11 i 811—16.
2. Hamilton J. K., Thompson N. S.: *Jour. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957), s. 6464—69.

3. Hamilton J. K., Partlow E. V., Thompson N. S.: Jour. Amer. Chem. Soc. 82 (1960), s. 451—57.
4. Hamilton J. K., Kircher H. W., Thompson N. S.: Jour. Amer. Chem. Soc. 78 (1956), s. 2505—14.
5. Meier H.: Jour. of. Polymer Science 1961, s. 11—18.
6. Meier H.: Acta chemica Scandinavica 14 (1960), s. 749—756.
7. Meier H.: Acta chemica Scandinavica 12 (1958), s. 453.
8. Meier H.: Acta chemica Scandinavica 15 (1961), s. 11—18.
9. Meier H.: Acta chemica Scandinavica 12 (1958), s. 1911—18.
10. Meier H.: Acta chemica Scandinavica 15 (1961), s. 1381—85.
11. Lindberg B., Meier H.: Svensk Papperstidn. 60 (1956), s. 785.
12. Hamilton J. K., Thompson N. S.: Tappi 42 (1959), s. 752—60.
13. Timell T. E., Tymiąski A.: Tappi 40 (1957), s. 519—22.
14. Saarnio J., Wathen K., Gustafsson Ch.: Paperi ja Puu 36 (1954), s. 209—12.
15. Jones J. K. N., Wise L. E. Jour. Chem. Soc. (London) I (1952), s. 2750—56  
II (1952), s. 3389—93. Jour. Chem. Soc. 1957, s. 634—45.
16. Whistler R. L., Saarnio J.: Jour. Amer. Chem. Soc. 79 (1957), s. 6051—57.
17. Treiber E., Toplak H., Ruck M. i H.: Holzforschung 9 (1955), s. 49—59.
18. Adams G. A.: Can. J. Chem. 35 (1957), s. 556—64.
19. Aspinall G. O., Gupta P. C. Jour. Chem. Soc. (London) 1958, s. 3627—31.
20. Dutton G. G. S., Shmith F.: Jour. Amer. Chem. Soc. 78 (1956), s. 3744.
21. Merler E., Wise L. E.: Tappi 41 (1958), s. 80—86.
22. Tymiąski A., Timell T. E.: Jour. Amer. Chem. Soc. 82 (1960), s. 2823—30.
23. Öhm O. E., Croon I.: Svensk Papperstidn. 63 (1960), s. 601.
24. Gorin P. A.: Can. Jour. Chem. 35 (1957), s. 595—98.
25. Gillham J. K., Timell T. E.: Svensk Papperstidn. 61 (1958), s. 510—44.
26. Immergut B., Ranby B. G.: Svensk Papperstidn. 60 (1957), s. 573—81.
27. Centola G.: Ric. Sci. 23 (1953), s. 1780.
28. Parisot A., Derminot J.: Bull. Inst. Textile France 1958, s. 7.
29. Snyder J. L., Timell T. E.: Svensk Papperstidn. 58 (1955), s. 869.
30. Yllner S., Enström B.: Svensk Papperstidn. 59 (1956), s. 229, Svensk Papperstidn. 60 (1957), s. 549.
31. Wise L. E.: Paper Ind. 37 (1955), s. 643—45.
32. Jayme G., Lochmüller-Kerler E.: Holz als Roh- und Werkstoff 3 (1940), s. 2.
33. Jayme G., Lochmüller E., Holz als Roh- und Werkstoff 5 (1942), s. 10.
34. Jayme G.: Die Chemie 55 (1942), s. 323.
35. Jayme G., Cellulosechemie 21 (1943), s. 73.
36. Klauditz W.: Wochenblatt für Papierfabr. (1943), s. 247.
37. March R. E.: Tech. Assoc. Papers. 31 (1948), s. 240.
38. Roudier A.: Bull. Assoc. Tech. Ind. Pap. 5 (1951), s. 444.
39. Ratliff F. T.: Tappi 32 (1949), s. 357—67.
40. Fineman M. N. Tappi 35 (1952), s. 320—24.
41. Cushing M. L., Schuman K. R.: Tappi 42 (1959), s. 1006—16.
42. Chene M., Ayroud A. M., Jourdan A. M.: ATIP (1955), s. 105—19
43. Jayme G., Köppen A.: Das Papier 4 (1950), s. 373, 415, 455.
44. Saarnio J.: Papper and Timber 35 (1953), s. 217.
45. Backström C. E.: Patent szwed. nr 142 608 (1949).
46. Malm E.: Referat wygłoszony w Trondheim, Norwegia 21.11.1959.
47. Tyden H.: Svensk Papperstidn. 59 (1956), s. 296.

48. Annergren G. E., Rydholm S. A.: Svensk Papperstidn. 63 (1960), s. 591—600.
49. Borišek R.: Referat wygłoszony w Budapeszcie, październik 1962.
50. Fellegi J., Janci J., Kubinek V., Zemanek R.: Referat wygłoszony w Budapeszcie, październik 1962.
51. Correns E., Jacopian V.: Faserforsch. und Textiltech. 7, (1956), s. 273.
- 51a. Hartler N., Lund A.: Svensk Papperstidn. 65 (1962), s. 951—955.
52. Surewicz W.: Tappi 45 (1962), s. 570—78.
53. Meier H.: Svensk Papperstidn. 65 (1962), s. 589—94.
54. Axelsson S., Croon I., Enström B.: Svensk Papperstidn. 65 (1962) s. 693—7.
55. Most D. S.: Tappi 40 (1957), s. 705—12.
56. Schorning P., Jacopian V.: Faserforsch. und Textiltech. 7 (1956), s. 193—9.
57. Kürschner K., Popik M. G.: Holzforschung 16 (1962) s. 1—11.
58. Lengyel P.: Referat wygłoszony w Smolenicach, CSRS (1961).
59. Jayme G., Sarten P.: Biochem. Z. 308 (1941), s. 109.
60. Torrey W. V., Nelsen G. R.: Paper Mill News 68 (1945), s. 14.

#### WSPÓLNA DYSKUSJA

#### NAD REFERATAMI V. JACOPIANA i L. STOCKMANA

S. Borek (Polska): Jak wpływa ilość dozowanych alkaliów na mielność masy?

L. Stockman: Przy roztwarzaniu brzozy albo innego drewna liściastego, ze wzrostem ilości dodawanych alkaliów mielność poprawia się. W przypadku roztwarzania drewna iglastego (sosny, świerka) wpływ ilości dozowanych alkaliów na mielność masy jest stosunkowo nieznaczący. W przypadku zwiększonej ilości alkaliów, w masie znajdować się będzie nieco więcej glikomannanu i mannanu, a nieco mniej ksylanu — co może jednak mieć niewielki wpływ na mielność masy.

J. Nowakowski (Polska): Jak wynika z danych przytoczonych w obu referatach, dodatek borowodoru sodu działa stabilizująco na część hemiceluloz, zapobiegając ich rozpuszczaniu podczas roztwarzania. Czy prowadzone były próby stabilizowania zawartych w drewnie hemiceluloz przez wstępne traktowanie zrębków odpowiednimi środkami chemicznymi?

L. Stockman: Zarówno wstępne traktowanie drewna borowodorkiem lub też jego dodawanie do ługu białego powoduje stabilizację glikomannanów, których pozostałość w masie jest około dwa razy wyższa w porównaniu do wyników roztwarzań prowadzonych bez dodatku borowodoru. Niestety, borowodorek ze względu na swoją niską odporność termiczną nie może działać podczas całego okresu roztwarzania, a jedynie w początkowym okresie. Ponadto, wysoka cena borowodoru sodu powoduje, że jego stosowanie w warunkach przemysłowych nie może być

ekonomiczne. Mamy jednak inne środki chemiczne, których stosowanie wydaje się bardziej realne z praktycznego punktu widzenia, a mianowicie wielosiarczki. Są one znacznie tańsze oraz bardziej odporne na alkaliczne środowisko i temperatury stosowane w procesie warzenia. Ich dodatek powoduje utlenienie grup końcowych glikomannanu i — w niewielkim stopniu — także celulozy, zmniejszając tym samym podatność na rozszczepienie (peeling). Efektem tego jest wzrost wydajności masy podobny do tego, jaki uzyskuje się w przypadku stosowania borowodorku, przy czym jest on osiągnany znacznie tańszym kosztem.

V. J a c o p i a n : Istnieje inny jeszcze sposób, sprzyjający podwyższeniu wydajności mas, a mianowicie dwustopniowe roztwarzanie — przy użyciu w pierwszym stopniu obojętnego siarczynu sodu, a w drugim kwaśnego siarczynu sodu. W pierwszym stopniu roztwarzania glikomannany ulegają stabilizacji, co prowadzi w konsekwencji do podwyższenia końcowej wydajności mas. Prace na ten temat wykonywane były w Instytutach Celulozowo-Papierniczych w Bratysławie i w Szwecji.

T. L u k a n o f f (NRD): Czy prof. Stockman badał sorpcję ksylanu w niskich temperaturach i przy niższych wartościach pH. Jak wpływa obniżenie stężenia alkaliów w ługu na sorpcję ksylanu?

L. S t o c k m a n : Obniżenie pH sprzyja resorpcji ksylanu przez włókna celulozowe, jednak w warunkach procesu siarczanowego nie można obniżyć pH poniżej wartości, przy której zaczyna się wytrącać z ługu lignina. W możliwych granicach, obniżenie pH powoduje wzrost wydajności masy na skutek resorpcji ksylanu o około 1%.

W przypadku klasycznego roztwarzania siarczynowego z nadmiarem  $\text{SO}_2$  zaobserwowaliśmy również zjawisko resorpcji ksylanu, ale jego nasilenie było w tym przypadku znacznie mniejsze niż w procesie alkalicznego warzenia — przypuszczalnie resorbowane były tylko cząsteczki ksylanu o najniższym stopniu polimeryzacji. Niemniej można przyjąć, że w warunkach produkcji mas celulozowych metodą siarczynową, końcowy produkt zawiera pewne ilości resorbowanego ksylanu.

V. J a c o p i a n : Przeprowadzaliśmy w naszym Instytucie (NRD) badania nad sorpcją ksylanu z alkalicznych cieczy warzelnych nieco inną techniką, a mianowicie poddawaliśmy bawełnę dwugodzinnemu ogrzewaniu z ługiem powarzelnym. Wyniki były podobne do uzyskanych w Szwecji. W naszym przypadku włókna bawełny resorbowały z cieczy około 2% ksylanu.

W. S u r e w i c z (Polska): Jaki jest wpływ resorbowanego ksylanu na własności mas, ich mielność, bielność itp?

V. J a c o p i a n : W odniesieniu do przerobu chemicznego na włókna sztuczne można stwierdzić, że masy celulozowe zawierające resorbowany ksylan wykazują gorszą lub złą przydatność przerobową. Nie potrafię

wypowiedzieć się w sprawie wpływu resorbowanego ksylanu na bielność mas. Mogę tu tylko stwierdzić, że w przypadku dwustopniowego roz-  
twarzania alkalicznego z wymianą ługu warzelnego otrzymuje się masy  
łatwobielne. Sądzymy, że tego rodzaju masy powinny wykazywać szcze-  
gólnie dobrą przydatność do przerobu na włókna wiskozowe.

## THE BEHAVIOUR OF HEMICELLULOSES IN ALKALINE PULPING OF WOOD

*V. Jacopian*

Fibrous Materials Research Institute, German Academy of Sciences,  
Berlin, German Democratic Republic

### Summary

Tests were initiated to establish whether in beech wood alkaline pulping recrystallization of xylan on cellulose fibres really takes place. Several cookings were carried out with frequent cooking liquor rechanges at different temperatures. 4% NaOH solution was used as the cooking liquor. When the temperature of 110° C was reached the pulping was stopped. A measured volume of cooking liquor was then replaced by the same amount of fresh NaOH solution of suitable concentration and the cooking was continued. The same procedure was repeated at 130° C and 160° C temperatures.

The results indicate that a certain amount of xylan already dissolved in waste liquor is adsorbed by cellulose in the cooking process. The pentosan content in pulps cooked with the rechanges of the liquor was less than in normally cooked ones. However no such difference was observed when a prehydrolyzed wood was used for cooking. Also alkaline pulping of normal and prehydrolyzed wood with linters has shown that the xylan content in linters is higher in normally and lower in using prehydrolyzed wood, cooked pulps.

The results indicate that the adsorption of xylan depends, among others, on its chain length.

Further investigations have shown that the addition of hemicelluloses in the beech wood alkaline pulping either as hydrolyzate or as isolated hemicelluloses does not protect the cellulose. Moreover the addition of hemicelluloses results in decreasing the alkali concentration in the cooking liquor at the first stage of pulping and thus creates completely changed cooking conditions.

Finally, experiments were carried out in which a pretreatment of beech wood resulted in increasing the resistance of pentosans against degradation.



## О ПОВЕДЕНИИ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ ВО ВРЕМЯ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. Я ко п я н

Институт Волокнистых Материалов Немецкой Академии Наук, Берлин, ГДР

### Резюме

Проведены исследования с целью объяснения вопроса: происходит ли во время щелочной варки рекристаллизация на целлюлозных волокнах фрагментов ксилана, содержащегося в варочном щелоке. С этой целью проделан ряд варок, во время которых, при различных температурах, многократно меняли варочный щелок. В качестве варочной жидкости применяли 4-процентный раствор NaOH. Подняв температуры до 110° С варку прекращали. Отведённый из варочного котла щелок титровали, после чего вводили его равновесное количество свежей щелочи и соответствующей концентрацией, и продолжали варку. Таким же образом поступали при температуре 130° и 160° С.

Результаты этих исследований показали что целлюлоза действительно адсорбирует во время варки часть уже растворенного в щелоке ксилана. Количество пентозанов в целлюлозе после варки с обменов щелока было меньше, чем в целлюлозе полученной обычным методом. Аналогичные опыты с древесиной варенной с применением предгидролиза не давали однако различий в содержании пентозанов в целлюлозе получаемой обычным путём и с обменом варочной жидкости. В случае варки щелочным методом свежей и предварительно гидролизованной древесины с делинтом констатировали, что линт в случае варок с негидролизованной щепой содержал больше пентозанов, чем в случае варки совместно со щепой, подвергавшейся предгидролизу. Результаты этих опытов указывают, что адсорбция ксилана зависит тоже от длины его щепей.

В дальнейших исследованиях констатировано, что добавка гемицеллюлоз во время щелочной варки буковой древесины — введённых в виде гидролизата, или в виде изолированных гемицеллюлоз — не только не играет защитной роли по отношению к целлюлозе, но по причине связывания большего количества щелочи в начальной стадии варки добавление большего количества гемицеллюлоз вызывает снижение её концентрации и создает совершенно другие условия для варки.

Проведены тоже опыты, в которых путём предварительной обработки буковой древесины иммунизировали содержащиеся в ней пентозаны к деградации.