

## O REAKTYWNOŚCI WŁÓKIEN CELULOZOWYCH W PROCESACH ROZTWARZANIA

JEAN CHIAVERINA

Politechnika w Grenoble, Francja

Z punktu widzenia morfologii, ścianki komórki roślinnej są zbudowane z trzech warstw (rys. 1):

- błona pierwotna  $M_1$ ,
- błona wtórna  $M_2$ , składająca się z wielu cienkich warstw koncentrycznych, z których zewnętrzna warstwa ( $M_2$  zewnętrzna) wyróżnia się swymi szczególnymi własnościami,
- błona trzeciorzędowa  $M_3$ .

Są one oddzielone substancją międzykomórkową, zwaną blaszką środkową LM.

Włókna są to szczególne przypadki komórek; rozróżniamy włókna celulozowe takie jak włókna lnu, konopi, ramii, które znajdują się w łyku tych roślin oraz włókna z lignifikowane, stanowiące zasadniczą część drewna z łądyg roślin jednoliściennych jak: trzcina, bambus, bagassa, słoma pszenicy, owsa, żyta itd.

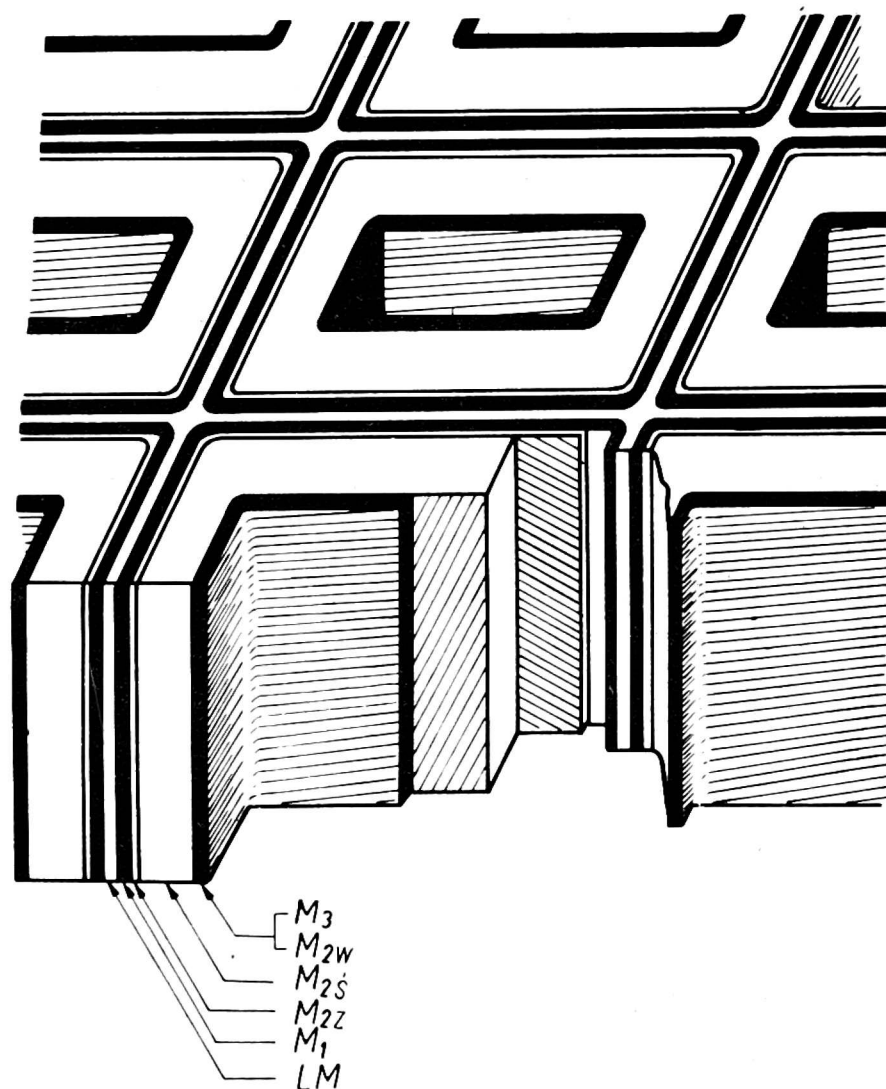
Drewno drzew iglastych jest ubogie we włókna, lecz bogate w tracheidy, które stanowią zasadniczą część tego drewna. Ich zewnętrzna morfologia, bardzo podobna do morfologii włókien, powoduje, że w praktyce nadajemy tracheidom nazwę „włókna drzew iglastych“. W niniejszej wypowiedzi będziemy posługiwali się tą terminologią, ponieważ tracheidy reagują w taki sam sposób jak i włókna.

Z chemicznego punktu widzenia ścianki włókien drewna są zbudowane głównie z celulozy, hemiceluloz i ligniny, których proporcje i charakter zależą od rodzaju rośliny. Ich rozkład we włóknach (tracheidach) zależy od dojrzałości tych ostatnich. Różne prace, a szczególnie prace Langego (1, 2) precyzują topografię tych substancji.

1. W drewnie dojrzałym blaszka środkowa zostaje zredukowana prawie całkowicie. Uboga w celulozę, zawiera ona mało hemiceluloz i dużo ligniny.

2. We włóknach drzew liściastych lignina znajduje się głównie w LM,  $M_1$  i  $M_2$  zewnętrznej, lecz nie ma jej w  $M_2$  środkowej i  $M_3$ .

3. We „włóknach drzew iglastych“ (tracheidach) — LM,  $M_1$  i  $M_2$  zewnętrzna zawierają duże ilości ligniny; w  $M_2$  środkowej znajdują się małe jej ilości, a w  $M_3$  — dużo większe, do 10% całkowitej zawartości.



Rys. 1. Budowa włókna

Fig. 1. Fiber structure

- $M_3$  — błona trzeciorzędowa lub tertiary wall or
- $M_{2W}$  — błona wtórna wewnętrzna inner layer, secondary wall
- $M_{2S}$  — błona wtórna środkowa middle layer, secondary wall
- $M_{2Z}$  — błona wtórna zewnętrzna outer layer, secondary wall
- $M_1$  — błona pierwotna primary wall
- LM — blaszka środkowa true middle lamella
- $M_2 = M_{2W} + M_{2S} + M_{2Z}$  wg Bailey'a
- $M_2 = M_{2Z} + M_{2S}$  wg Roelofsena-Buchera
- Blaszka środkowa złożona =  $LM + M_1$
- Compound middle lamella

Na poziomie  $M_2$  zewnętrznej znajdują się cztery linie ligniny (3) mniej dostępnej lub bardziej odpornej na środki delignifikujące (rys. 2).

4. Holoceluloza (celuloza + hemicelulozy) jest mniej więcej równomiernie ułożona w ściankach naczyń i włókien drewna liściastego.

5. Zawartość celulozy wzrasta od zewnętrznej ścianki włókien; w  $M_3$  ilość jej jest około dwa razy większa niż w  $M_1$  i w  $M_2$  zewnętrznej.

6. Zawartość hemiceluloz spada od zewnętrznej ścianki w kierunku lumenu: wynosi ona 50% w  $M_1$  i  $M_2$  zewnętrznej, a tylko 10 do 20% w  $M_3$ .

7. Stopień krystaliczności i orientacji spada w kierunku od  $M_3$  do LM, w której znajdującą się w bardzo małej ilości celulozę można uważać za bezpostaciową i bardzo porowatą.



Rys. 2. Częściowe przechodzenie w żel tracheidy masy siarczanowej. Uwidocznienie czterech linii ligniny, tutaj zwińniętych w spirale wskutek rotacji włókna w czasie reakcji ( $ZnCl_2$ ,  $d = 1,85$ )

Fig. 2. Partial gelatinization of a sulphate pulp tracheid. Four lines of lignin are seen here spirally wound as a result of fiber rotation during reaction ( $ZnCl_2$  density — 1,85)



Rys. 3. Włókno morwy papierniczej.  $M_1$  oddzielona od  $M_2$  jak rękaw koszuli od ręki

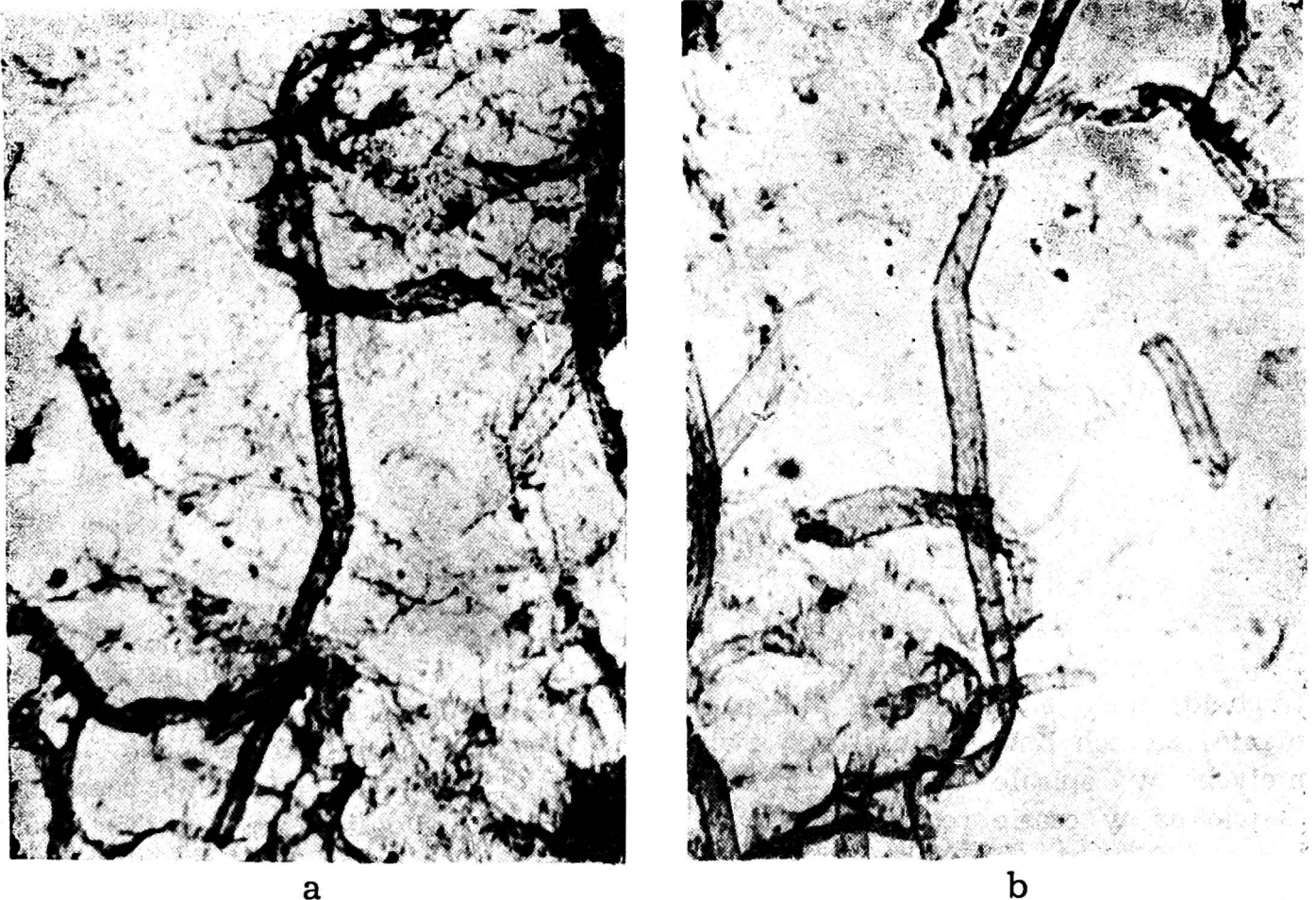
Fig. 3. A Kozo fiber  $M_1$  separated from  $M_2$  as a sleeve of a shirt from the hand

Wydzielanie włókien przez roztwarzanie i bielenie, przynajmniej częściowo eliminuje i zmienia te składniki, wskutek czego włókna mają różny skład, zależnie od rodzaju masy. Jest to przyczyną różnych własności technicznych, nawet, gdy morfologia zewnętrzna jest podobna. Składną  $M_1$  i  $M_2$  są we włóknach mas papierniczych słabo ze sobą połączone i prawdopodobnie bardzo często rozdzielone. Ten ostatni przypadek odnosi się szczególnie do włókien kory morwy papierniczej [Mitsumata papyrifera (rys. 3)] jak również włókien manilli i caroa; często można go zaobserwować w zmielonych włóknach drzew iglastych.

\*  
\*       \*

Celuloza jest polimerem liniowym bezwodnika beta-glikozy. Frakcja makrocząsteczek nieuporządkowanych tworzy celulozę bezpostaciową, a uporządkowana — krystaliczną, która ugina promienie X, pod warunkiem, że siatka jest dostatecznie znaczna (4).

Istnieje wiele metod określania stosunku części bezpostaciowej i krystalicznej włókien. Rozrzut wyników jest wprost fantastyczny (5).



Rys. 4. *a* — włókno suche, *b* — włókno w wodzie. Na uwagę zasługuje różny wygląd powierzchni włókien

Fig. 4. *a* — dry fiber, *b* — fiber in water. To note different appearance of fiber surfaces



I tak, w zależności od metody, ilość celulozy krystalicznej waha się:

od 58 do 94% dla tej samej bawełny;

od 53 do 91% dla tej samej celulozy z drewna iglastego.

W łańcuchach celulozowych istnieją wady, lub „czułe punkty“ (6), spowodowane prawdopodobnie przez zniekształcenie cząsteczkowe lub przez zastąpienie jednostki glikozowej innym cukrem (ew. z obu powodów). Sądzi się, że te punkty „czułe“, o których dotychczas nie wiadomo czy są one umieszczone w łańcuchach celulozowych w regularnych odstępach, czy też nie, reagują 1000 razy szybciej niż pozostała część łańcucha (7).

Błony są zbudowane z siatki celulozowej, która posiada pory i szparki, jak również mikropory, gdzie umieszczone są składniki niecelulozowe — hemicelulozy i lignina; nie jest wykluczone, że część tej ostatniej jest związana z celulozą.

Celuloza krystaliczna i bezpostaciowa łącznie tworzą mikrofibryle, których szerokość wynosi 200 Å, grubość 100 Å, a długość jest nieokreślona. Jedni autorzy twierdzą, że mikrofibryle składają się z samej celulozy (8), inni natomiast, że celuloza łączy się w nich z substancjami niecelulozowymi (9, 10). Ich położenie i orientacja zmienia się w  $M_1$  i w  $M_3$ , jak również w każdej z warstw  $M_2$  (11, 12).

W skład hemiceluloz wchodzi wiele różnych wielocukrów, a przede wszystkim pentozany i heksozany oraz pewne ich kombinacje. Są one różne, zależnie od rodzaju rośliny, jak również mogą być różne w poszczególnych tkankach i częściach tej samej rośliny. Traktowanie chemiczne, któremu poddaje się drewno w procesie otrzymywania masy celulozowej, modyfikuje hemicelulozy, degraduje je i powoduje powstawanie ich nowych kombinacji itd.

Drewno drzew iglastych zawiera: 12—13% heksozanów, 8—10% pentozanów.

Drewno drzew liściastych: 2—6% heksozanów, 12—20% pentozanów.

Część hemiceluloz jest prawdopodobnie związana z celulozą, a niektóre ułożone są w długie łańcuchy liniowe przypominające ją pod względem struktury.

Lignina jest bardzo złożona; zawiera przynajmniej jeden pierścień fenolowy, a jej własności znacznie różnią się od własności celulozy. Jedna frakcja ligniny jest prawdopodobnie połączona z celulozą za pośrednictwem hemiceluloz. Zmienia się ona z wiekiem drewna, jak również po jego ścięciu.

Jeżeli we włóknach ścieru lignina, hemicelulozy i celuloza są prawdopodobnie takie same jak w drewnie, to w masie półchemicznej znajduje się mniej ligniny, w masie niebielonej jeszcze mniej, a w masie bielonej

nie ma jej prawie wcale. Co się tyczy hemiceluloz, ich zawartości zmniejsza się równocześnie z zawartością ligniny, przy czym przynajmniej częściowo ulegają one zmianie (15).

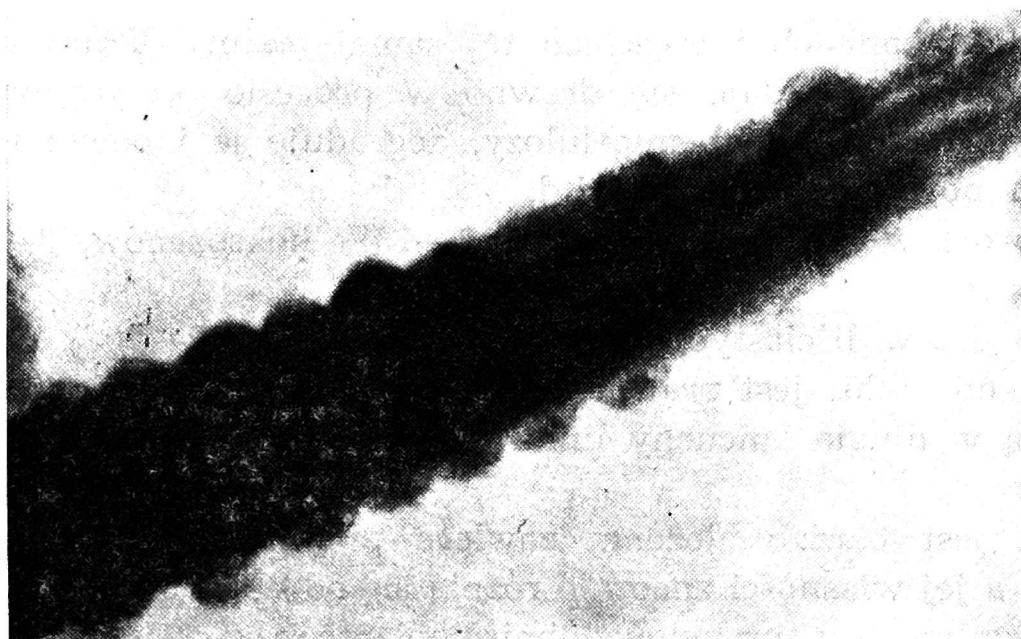
### Działanie reagentów spęczniających

Odczynnikami spęczniającymi nazywamy te związki, które przy dostatecznym stężeniu i w odpowiednich warunkach powodują pęcznienie włókna, często poprzedzające jego dyspersję.

Istnieje wiele substancji spęczniających, między innymi:

- kwasy: siarkowy, fosforowy, nadchlorowy,
- chlorek cynku, rodanek baru,
- odczynnik Schweizera, roztwór etylenodwuaminomiedziowy, etylenodwuaminokadmowy lub cadoxen itd.

Działając odczynnikami na włókna zabarwione wskaźnikami pH, można w sposób ciągły obserwować ich przenikanie przez błonę komórkową, dzięki zachodzącej zmianie odcienia. Badania mikroskopowe przeprowadza się od chwili, gdy odczynnik dostaje się na suche włókno, aż do końca widocznych zmian w morfologii włókna: reakcje trwają od kilku dziesiątych sekundy do kilkudziesięciu minut, zależnie od rodzaju włókna oraz rodzaju i stężenia czynnika spęczniającego. Nieobecność płytki przykrywającej preparat zapewnia całkowitą swobodę ruchów włóknom podczas ich przeobrażania się.



Rys. 5. Włókno masy siarczanowej. Działanie  $\text{ZnCl}_2$   $d = 1,75$ . Częściowa przemiana w żel błony  $M_2$ , która wydobywa się przez punkty przebicia, tworząc pęcherzyki

Fig. 5. A fiber of sulphate pulp. Action of  $\text{ZnCl}_2$  ( $d = 1,75$ ). Partial gelatinization of  $M_2$ , which projects through punctures forming bubbles



Rys. 6.  $M_2$  — wygląd pozornie helikoidalny. Bielona masa celulozowa z jod-  
ly.  $H_2SO_4$  1000 g/l

Fig. 6.  $M_2$  — looking falsely helicoid  
like. Bleached fir pulp.  $H_2SO_4$  1000 g/l

Większość odczynników działa w sposób specyficzny.

Ogólnie biorąc, odczynniki o niskim stężeniu powodują skręcanie się błon wtórnych, wywołane jakby przegrupowaniem wewnętrznym, wywierającym nacisk na błony pierwotne, które zaledwie poruszają się, rozciągając się nieco (rys. 5 i 6). Wynikające stąd zmiany rozmiarów są znaczne, nawet podczas pęcznienia w wodzie (14).

Wyższe stężenia powodują reakcje bardziej szybkie: ulegają przyspieszeniu rotacje wewnętrzne, czemu towarzyszy znaczny wzrost objętości włókna.  $M_2$  częściowo pęcznieje, przechodząc miejscami przez osłabione odcinki  $M_1$  pod postacią małych wybrzuszeń (rys. 5). Podczas tych rotacji  $M_2$  może porwać za sobą  $M_1$ , która zwija się w kształcie spirali.

Jeszcze wyższe stężenia dyspergują  $M_1$ ;  $M_2$  pęcznieje zwiększając znacz-



Rys. 7. Sznurowe perełki z nienapęczniałymi obrączkami z  $M_1$ . Włókno buka zaatakowane przez lekko rozcieńczony roztwór Cadoxenu

Fig. 7. Pearl strings with nonswollen rings of  $M_1$ . Beech fibers attacked by slightly diluted Cadoxen solution



nie swe wymiary w kierunku poprzecznym, najczęściej bez rozpuszczenia.  $M_3$  ukazuje się w postaci rozciągniętej w kierunku poprzecznym błonki (rys. 6), wskutek czego przypisywano jej budowę spiralną. Pewne odczynniki, jak cadoxen, w niewielkim stopniu działają na  $M_1$ , sprzyjając tworzeniu się sznurów perełek lub baloników (rys. 7).

Silne odczynniki, w miarę przenikania, działają bardzo szybko na włókna, lecz ich działanie prędko słabnie. Zachodzi bądź dyspergowanie, bądź też powierzchniowe słabsze lub mocniejsze pęcznienie (powstawanie żelu); wszystko to dzieje się w ciągu krótkiej chwili.

Tworzą się figury, które swym wyglądem przypominają sznury, cewki, okrzemki lub igły (rys. 8). Przed końcem takiego pęcznienia, włókna kurczą się w kierunku wzdłużnym i stają się podobne do ułożonych w stos talerzy lub kryzki (zdwojenie otrzewnej) (rys. 9, 10 i 11).

Znaczna część celulozy przechodzi do roztworu nawet przy użyciu słabych roztworów odczynników; w następstwie wytrąca się ona częściowo i powoli, a pod działaniem roztworu zawierającego jod — błyskawicznie.

Ułożenie włókien jednych na drugich jak i tworzenie się na ich powierzchni żelu, posiada duże znaczenie ochronne (rys. 12). Zawsze w przypadku stężonych odczynników, szczególnie kwasów, uwydatnia się wyraźną poprzeczną niejednorodność włókien (rys. 13) i stwierdza się, że znaczna część  $M_2$  zostaje wyparta w postaci żelu lub roztworu, pozostawiając trwałą, przypominającą wiązkę, szkielet, który zachowuje zorientowaną strukturę.

### Z a s t o s o w a n i e p r a k t y c z n e

Badania dynamiki pęcznienia wykazują, że szybkości reakcji włókien są dużo wyższe w kierunku poprzecznym niż wzdłużnym. Gdy na powierzchni tworzy się żel, reakcje powodują silne rozszerzanie włókna w kierunku poprzecznym oraz znaczne skracanie; wyglądem zewnętrznym przypomina to stosy talerzy lub kryzkę. Wykazały one również, że włókna masy celulozowej papierniczej zawierają co najmniej trzy frakcje różniące się pod względem szybkości i sposobu reakcji: jedna, dość duża — łatwo rozpuszczalna, druga — tworząca żel, trzecia — większa od dwu pozostałych, posiada strukturę wiązkową i trudno dysperguje się.

Zachodzące modyfikacje pociągają za sobą zmianę warunków przenikania reagentów w czasie reakcji, z jednej strony ze względu na ich rozcieńczanie się, a z drugiej — dzięki miejscowemu zwiększeniu ciśnienia i związanym z tym konsekwencjom.

Dla odczynników o niskim stężeniu, mechanizm reakcji pozostaje taki sam, co pozwala wnioskować o przebiegu różnych procesów, stanowią-





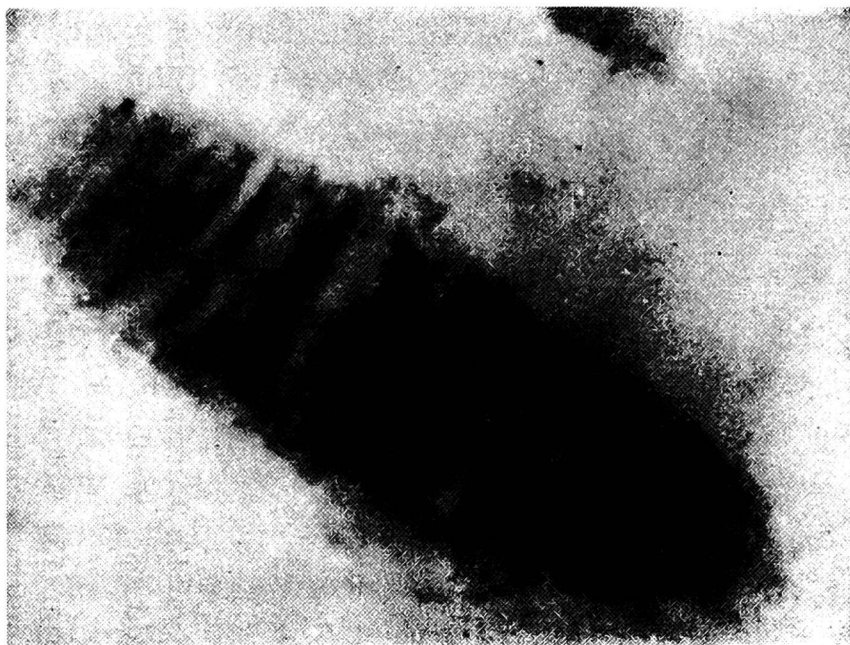
Rys. 8. Chwaściki „okrzemki“, taśmowe tworzenie się żelu. Włókna ramii,  $H_3PO_4$  1430 g/l po trzech minutach reakcji

Fig. 8. „Diatomite“ weeds, ribbon like gelatinization. Ramie fiber,  $H_3PO_4$ , 1430 g/l, after 3 minutes of reaction



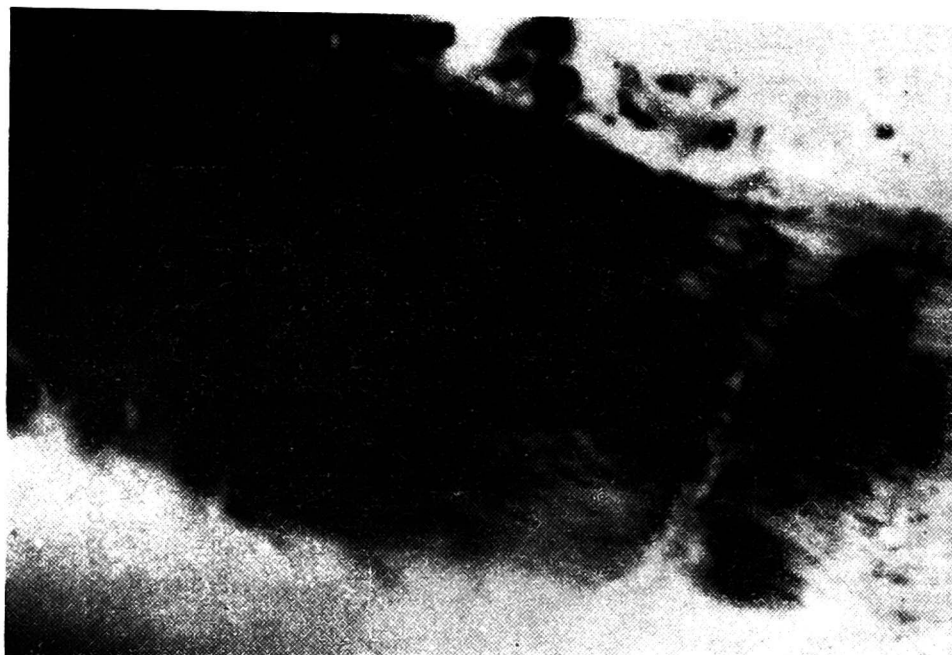
Rys. 9. Układ w postaci „stosu talerzy“, częściowo rozrzucony i rozpuszczony. Masa celulozowa bielona z jodły,  $H_3PO_4$  1380 g/l

Fig. 9. System in the shape of a „plate pile“, partially dispersed and dissolved. Bleached fir pulp,  $H_3PO_4$ , 1380 g/l



Rys. 10. Kryzka. Całe włókno jodły skurczone do 2/10 swej wyjściowej długości,  $H_2SO_4$  1000 g/l

Fig. 10. Mesentery. Whole fir fiber contracted to 2/10 of its initial length  $H_2SO_4$  1000 g/l



Rys. 13. Budowa wiązki i niejednorodność wzdłuż i w poprzek. Jodła,  $\text{HClO}_4$  1000 g/l

Fig. 13. String structure and heterogeneity lengthwise and crosswise Fir,  $\text{HClO}_4$  1000 g/l



Rys. 12. Włókno Inu

Fig. 12. Flax fiber



Rys. 11. Początkowa faza tworzenia się „stosu talerzy” wokół sznura w regresji. Masa celulozowa bielona z jodły,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1000 g/l

Fig. 11. Initial stage of „platepile” forming around a string in regression. Bleached fir pulp,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1000 g/l

cych przedmiot bezpośredniego zainteresowania techników, a w szczególności: impregnacji drewna, roztwarzania, bielenia i mycia masy.

W celu uzyskania szybkiego i jednorodnego roztwarzania w chwili gdy zaczynają się reakcje roztwarzania, zrębki powinny być równomiernie zaimpregnowane roztworem warzelnym. Jeżeli ten warunek nie jest spełniony, podwyższenie temperatury wewnątrz zrębków powoduje ich hydrolizę i uwalnianie się różnych kwasów organicznych, które wywierają zmiany we włóknach; jeżeli temperatura jest dostatecznie wysoka, zrębki wewnątrz czernieją. Sprawdza się to na „zrębkach“ o kształcie prostopadłościanów (o długości boków wynoszącej kilka centymetrów), traktowanych w zwykłych warunkach roztwarzania sodowego: przenikanie alkaliów jest powierzchowne, pH wewnątrz „zrębka“ po wielu godzinach roztwarzania jest bardzo niskie itd.

Wytłumaczenie tego zjawiska jest następujące: ponieważ drewno jest materiałem zbudowanym z komórek roślinnych, wśród których największą część stanowią włókna, roztwór warzelny musi przenikać każdą błonę komórkową tak, aby w każdym punkcie znajdować się w odpowiednim stężeniu.

Każde włókno reaguje według wcześniej opisanego mechanizmu. Zachodzące zmiany przejawiają się przez miejscowe rozszerzanie się włókna. Odczynnik osłabia się w miarę przedostawania się do wewnątrz drewna wskutek tego, że zmienia się jego skład; w szczególności ulega on miejscowemu związaniu i wzbogaceniu się w produkty rozpuszczalne pochodzące z reakcji spowodowanych przez ten odczynnik. Co się tyczy rozszerzania się błon komórkowych, które pociąga za sobą wzrost ciśnienia na części zewnętrzne zrębków, to stwarza ono dodatkową przeszkodę dla dyfuzji roztworu warzelnego.

Aby uczynić mniej szkodliwym to zachowanie się substancji roztwarzających, zmniejsza się do minimum rozmiary zrębków, lecz to zwiększa zużycie energii i powoduje osłabienie włókien wskutek mechanicznego ich rozdzielania.

Inne procesy, jak stosowanie podciśnienia lub ciśnienia hydrostatycznego, przynoszą niewielką poprawę, jednakże właściwe ekonomiczne rozwiązanie problemu pozostaje sprawą przyszłości.

Zastosowanie substancji powierzchniowo-czynnych ułatwia przenikanie przede wszystkim wody, która w mniejszym lub większym stopniu nasycza zrębek, przeszkadzając przenikaniu substancji czynnych roztworu warzelnego, które są blokowane w strefie zewnętrznej. Zamiast dyfuzji zachodzi wówczas wymiana cząsteczek posuwająca się coraz dalej, wymiana, której przeszkadzają: miejscowe wiązanie się substancji czynnych na atakowanym materiale, a także struktura drewna i samych włókien.



Natomiast wpływ temperatury może być dodatni; reakcje hydrolizy na początku roztwarzania ograniczają jego skuteczność.

Ostatecznie, dla każdego typu zrębków (budowy i rodzaju), cykl gotowania winien zawierać fazę „impregnacji termicznej“, zachodzącej podczas podnoszenia temperatury umożliwiającego przenikanie roztworu warzelnego, lecz niewystarczającego dla skutecznego zaatakowania przez substancje chemiczne i wodę rdzenia zrębków.

Po zakończeniu impregnacji, wzrost temperatury aż do temperatury maksymalnej roztwarzania może być szybki.

Mechanizm procesów bielenia i mycia jest całkowicie bezpośrednim zastosowaniem opisanych zjawisk reaktywności, jednak z pewnym ograniczeniem: ogólnie biorąc, stężenia cieczy bielącej są niewystarczające, by wywołać znaczne pęcznienie zewnętrznych części włókien.

Aby bielenie było efektywne i szybkie, należy zapewnić bezpośredni kontakt między cieczą bielącą i włóknami, jak również dobrą jej penetrację. W celu uzyskania takich warunków, przede wszystkim stężenie masy powinno być stosunkowo niskie, aby włókna mogły być jednorodnie zaimpregnowane cieczą nie zmienioną przez impregnację pierwszej warstwy włókien. W tym stadium pożądane jest stosowanie nadmiaru reagentów o żądanym stężeniu, nadmiaru, który później można usunąć za pomocą filtracji lub odprasowania, aby uniknąć transportowania zbyt dużych objętości zawiesiny. Każde włókno otrzyma w ten sposób przeznaczoną dlań ilość roztworu czynnego, podczas gdy zetknięcie się niewielkiej ilości roztworu z masą powoduje znaczną absorpcję odczynnika przez pierwszą napotkaną warstwę włókien; późniejsza homogenizacja jest trudna do przeprowadzenia. Z tego punktu widzenia, usunięcie nadmiaru odczynnika drogą odprasowania jest efektywniejsze niż przez samą filtrację. Jedynie w przypadku zakończenia fazy impregnacji mogą być zapewnione optymalne warunki reakcji.

Mycie masy stawia również ten sam problem „dostępności“. W celu usunięcia ługu należy go zastąpić wodą. Obieg włókna i wody wprowadza szybką wymianę ze strefą zewnętrzną włókna, w takim stopniu, w którym stężenie masy jest wystarczające, aby każde włókno mogło znaleźć się w obecności wody myjącej. Aby woda jak najszybciej mogła dostać się do najgłębszych warstw włókien, należy spowodować wewnętrzną cyrkulację, którą uzyskuje się przez następujące po sobie stadia prasowania i mycia masy.

W konkluzji należy stwierdzić, że jeżeli badanie dynamiki pęcznienia wyjaśnia sposób reagowania włókien, uzyskane stąd wskazania mogą znaleźć interesujące zastosowanie praktyczne.



## LITERATURA

1. Lange P. W. — Svensk Papperstidn. 53, 23, 749—766 (1950).
2. Lange P. W. — Usytuowanie składników chemicznych w ściance komórkowej. Sympozjum w Cambridge 1957.
3. Chiaverina J. — Przyczynek do badań struktury i reaktywności włókien roślinnych. Praca doktorska. Grenoble 1962 r.
4. Oberlin M. — Badania budowy i struktury krystalicznej celulozy. Praca doktorska, Paryż 1960.
5. Centola G. — Ind. della Carta 12, 135—140 (1950).
6. Parisot A., Champetier G., C et I. 77, 6, 1317—1322 (1957).
7. Sharples A., J. Polymer, Sc., 14, 95 (1954).
8. Frey-Wyssling A. — Forsch. Chem. Org. Naturstoffe, 8, 1—27 (1951).
9. Wardrop A. B. — Tappi, 40, 225, (1957).
10. Lange P. W. — Tappi, 42, 786—792, (1959).
11. Bailey I. W. — The Am. Ass. for Adv. of Sc. nr 14, 31, (1940).
12. Frey-Wyssling A. — Ogólna budowa włókien. Sympozjum w Cambridge 1957.
13. Hamilton J. K., Thomson N. S. — Tappi, 42, 9, 752—760 (1959).
14. Chiaverina J. — Bull. ATIP nr 4, 261 (1963).

## DYSKUSJA PO REFERACIE PROF. J. CHIAVERINA

V. J a c o p i a n (NRD): Czy na podstawie obrazu spęczniałych włókien potrafimy już obecnie odtworzyć strukturę poszczególnych warstw włókna i ich skład chemiczny?

J. C h i a v e r i n a: Niestety, na podstawie obrazu mikroskopowego spęczniałych włókien nie można dokładnie określić ani struktury tych warstw, ani ich składu chemicznego. Trudność polega na tym, że używany odczynnik nie przenika dogłębnie we włókno, a obecność substancji niecelulozowych hamuje pęcznienie.

I. Ł a p i ń s k a (Polska): Jakie odczynniki zaleca Pan stosować przy badaniach procesów impregnacji drewna?

J. C h i a v e r i n a: W pracach swoich używałem sody i nadmanganianu potasu. Nadmanganian potasu miał tę zaletę, że nie powodował pęcznienia, natomiast soda powodowała częściowe pęcznienie włókien.

T. L u k a n o f f (NRD): W przeciwieństwie do metod kwaśnych, w procesie alkalicznego warzenia impregnacja zrębków zachodzi szybko. Z badań prowadzonych w Instytucie Materiałów Włóknistych NRD w Teltow wynika, że podczas intensywnej impregnacji stężenie alkaliów w cieczy obniża się w ciągu kilku minut blisko 3-krotnie, a po 10 minutach zrębki były mniej więcej równomiernie zaimpregnowane. Jak powinna przebiegać kontrola procesu impregnacji w tych warunkach?

J. Chiaverina: W celu śledzenia przebiegu procesu roztwarzania należy obserwować przenikanie ługu do drewna. Tego rodzaju obserwacje wykonuje się na przekrojach zrębków, pobieranych z warnika w określonych odstępach czasu, przy czym do badań używa się zabarwionego roztworu NaOH.

W naszych badaniach obserwacje rozpoczynaliśmy od temperatury  $100^{\circ}\text{C}$ , dochodząc stopniowo do  $160^{\circ}\text{C}$ . Całkowity czas roztwarzania wynosił 5 godzin. Badając przekroje zrębków i śledząc na jaką odległość przeniknął ług, zaobserwowaliśmy, że zabarwienia zrębków na zewnętrznej ich powierzchni jest silniejsze i słabnie w miarę oddalania się od powierzchni.

Największą trudność w przeprowadzeniu dobrej impregnacji stanowiło pęcznienie włókien. Aby zapobiec pęcznieniu używano alkoholu, wówczas impregnacja zachodziła szybko i była całkowita.

L. Stockman (Szwecja): Specyfika impregnacji przy przenikaniu ługu w metodzie alkalicznej polega przede wszystkim na tym, że przenikający początkowo ług jest w znacznie większym stopniu zużywany, niż ług doprowadzany w następnych fazach procesu.

Czy prof. Chiaverina zauważył, że w czasie roztwarzania metodą siarczanową włókna nie pęcznieją, zwłaszcza jeśli proces prowadzi się w wysokiej temperaturze? Włókna mają wówczas wygląd podobny jak w drewnie i nie wykazują tendencji do pęcznienia, a szczególnie nie ulega pęcznieniu błona trzeciorzędowa. W referacie podkreślono, że do badania pęcznienia używają się słabych odczynników. Te środki dają więc technologom możliwość śledzenia tylko tych procesów, w których występują niskie stężenia chemikaliów, np. procesu mycia i bielienia. Wydaje się jednak, że nawet w odniesieniu do tych procesów metody chemiczne pozwalają na uzyskiwanie dokładniejszych wskaźników ich przebiegu, niż metody podane w referacie.

## ON THE REACTIVITY OF INDUSTRIAL CELLULOSE FIBRES

J. Chiaverina

Technical University of Grenoble, France

### Summary

The paper discusses chemical composition and structure of cellulose fibers from the standpoint of their swelling ability and accessibility to some reagents. Special attention has been turned towards connection of fiber reactivity with dynamics of their swelling. On the background of

theoretical considerations the behaviour of cellulose fibres in the wood impregnating processes, as well as those of pulping of wood and bleaching of pulps has been discussed.

## О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Ж. Чьяверина

Политехнический институт, Гренобль, Франция

### Резюме

Обсужден химический состав и строение целлюлозных волокон с точки зрения их способности к набуханию и доступности для реагентов. Обращено внимание на связь между реакционной способностью волокон и динамикой их набухания. На основании теоретических предпосылок объяснено поведение целлюлозных волокон во время производственных процессов пропитки древесины, варки и отбелики волокнистых масс