

## XILITEKBŐL KINYERT CELLULÓZ NÉHÁNY TULAJDONSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

Írták: SIPOS SÁNDOR és SIPOSNÉ KEDVES ÉVA

A xilitekből különböző módszerek útján kinyert cellulóz morfológiai vizsgálata a tulajdonságok megállapítására nem bizonyult elégségesnek. Sok esetben morfológiai vizsgálatok útján azonosnak minősített minták a további részletes vizsgálatok során igen eltérő tulajdonságokat mutattak.

Előző vizsgálataink során tapasztaltuk, hogy a feltárás körülményei, az alkalmazott koncentráció, feltárási idő, nyomás, hőmérséklet nagymértékben befolyásolja a kapott termék mennyiségét és minőségét [6]. Annak a kérdésnek az eldöntésére, hogy a súlycsökkenés és a tisztasági fok változása mellett az eljárások során kapott cellulóz milyen mértékű lebomlást szenvedett, illetőleg milyen mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, az alábbi vizsgálatokat végeztük.

A lebomlás mértékének megállapítására végeztük el a kapott termékek polimerizációs fokának, valamint az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  módosulatok százalékos arányának megállapítását.

A polimerizációs fok meghatározása viszkozimetriás úton rézoxidammó-niás oldatban történt STAUDINGER [1] szerint, Ubellode viszkoziméterben. N. I. NYIKITIN [2] vizsgálatai szerint a cellulóz a fenti módszer alkalmazása során könnyen oxidálódik. Ezért néhány próbán a műveletet nitrogén atmoszféra jelenlétében is elvégeztük, továbbá összehasonlítás céljából H. DOERING [3, 4] szerint is. A két utóbbi módszerrel mintegy 10–15%-kal kisebb értékeket kaptunk, mint STAUDINGER módszerével.

Tekintettel arra, hogy csak az egyes termékek polimerizációs fokának összehasonlítását kívántuk elvégezni, nem törekedtünk a polimerizációs fok abszolút értékének megállapítására. A Staudinger módszeréből adódó relatív hiba az összehasonlítást nem zavarta.

Az  $\alpha$  és  $\beta$  cellulóz százalékos arányának megállapítását oldószeres elválasztás útján határoztuk meg, a  $\gamma$  cellulózt gravimetriás úton.

A polimerizációs fok, valamint a különböző módosulatok és a mechanikai stabilitással összefüggő szakítási szilárdság értékei az 1. táblázatban láthatók, melyek az ecsédi xilitből nyert cellulózra vonatkoznak.

Mint az 1. táblázatból látható 2n lúggal a feltárás során kapott terméknel a polimerizációs fok csökkenése 160 és 170 °C között még jelentéktelen, míg 170 és 180 °C között nagymértékű. A cellulóz részleges lebomlása tehát ezen hőmérsékleti értékek között történt. Az  $\alpha$  cellulóz változása a hőmérséklettel

1. táblázat

| Feltárás körülményei       | Polimerizációs fok | $\alpha$ cellulóz %-ban | $\beta$ cellulóz %-ban | $\gamma$ cellulóz %-ban | Szakítási szilárdság méterben |
|----------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 2n NaOH<br>160° C<br>2 óra | 3245               | 94,5                    | 5,5                    | 1,0                     | 606                           |
| 2n NaOH<br>170° C<br>2 óra | 3127               | 90,7                    | 7,2                    | 1,2                     | 190                           |
| 2n NaOH<br>180° C<br>2 óra | 2079               | 80,7                    | 15,2                   | 3,1                     | nem mérhetően csekély         |
| 1n NaOH<br>170° C<br>2 óra | 3667               | 93,8                    | 3,6                    | 1,4                     | 1250                          |
| 1n NaOH<br>180° C<br>2 óra | 3031               | 82,4                    | 14,1                   | 2,6                     | nem mérhetően csekély         |
| Klórdioxidos módszer       | 3050               | 98,4                    | 0,6                    | —                       | 2435                          |
| Salétromsavas módszer      | 1212               | 71,0                    | 22,0                   | 4,0                     | nem mérhetően csekély         |

A szakítási szilárdság vizsgálatait E. MERCK [5] szerint végeztük.

ugyanilyen lefutást mutat. Az alacsonyabb lúgkoncentráció mellett még 180 °C-on is elég magas polimerizációs fokot tapasztalunk, amely azonban nem éri el a 2n NaOH-val 170 °C-on kapott termék polimerizációs fokának értékét. Ugyanezen hőfokon vizsgálva az  $\alpha$  cellulóz mennyiségét megállapítható, hogy ez hasonló a 2n NaOH-val előállított termék értékéhez.

Előző vizsgálatokból ismeretes a megadott termékeknek a kiindulási anyagokra vonatkoztatott százalékos mennyisége, valamint szennyezettségi foka [6]. A szerkezetvizsgálatok alapján eldönthető, hogy az igényeknek megfelelő feltárási körülményt válasszuk ki. Amennyiben nagy szálhosszúságú, magasabb szakítási szilárdságú termékre van szükség, úgy célszerű a feltárást 1n NaOH-val 170 °C-on végezni. Ennek az eljárásnak mennyiségi hozama is jelentős (43,6%), de a kísérő szennyezés is nagymértékű: (8,4%). Nagyobb tisztasági fok igénye esetén célszerű 2n NaOH-nak 170 °C-on vagy 1n NaOH-nak 180 °C-on való alkalmazása 2 órás főzési idő mellett. Ezen körülmények között a százalékos kitermelés még elfogadható (34, illetve 37%), a szennyezettségi fok viszont lényegesen kisebb (1,5, ill. 4,4%).

A salétromsavas módszerrel előállított cellulóz polimerizációs foka a vizsgált módszerek között a legalacsonyabb, amelyre a morfológiai vizsgálatoknál tapasztalt porszerű minőségből már következtetni lehetett.  $\alpha$  módosulata is

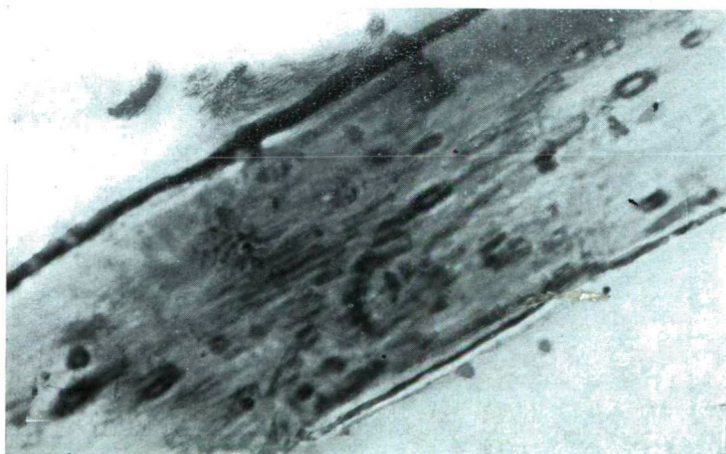
ennek megfelelő. Bár a termék szennyezettsége elhanyagolhatóan kicsi, az eljárás cellulózhozama és minősége nem kielégítő.

A klór-dioxiddal előállított terméket vizsgálva polimerizációs foka az 1n NaOH-val 180°-on előállított termék polimerizációs fokához hasonló.  $\alpha$  módosulatának százalékos mennyisége a legmagasabb, valamint szakítási szilárdsága a lúgos eljárás során kapott termék legelőnyösebb értékéhez viszonyítva annak csaknem kétszerese. Hajtogatási próbát végeztünk valamennyi cellulózmintán, amely eredménytelennek bizonyult, kivéve ezen eljárással nyert cellulóz esetében. Ez a cellulóz a papírgyári ipari normák 5-ös fokozatának megfelelő hajtogatási szilárdsággal rendelkezett. Hozzászámítva ehhez az eljárás során kapható magas cellulózhozamot, ennek elhanyagolható szennyezettségét, a klór-dioxidos módszer a legelőnyösebbnek tekinthető.

Az eddigi eredmények alátámasztására a kinyert cellulózt mikroszkópos



1. ábra

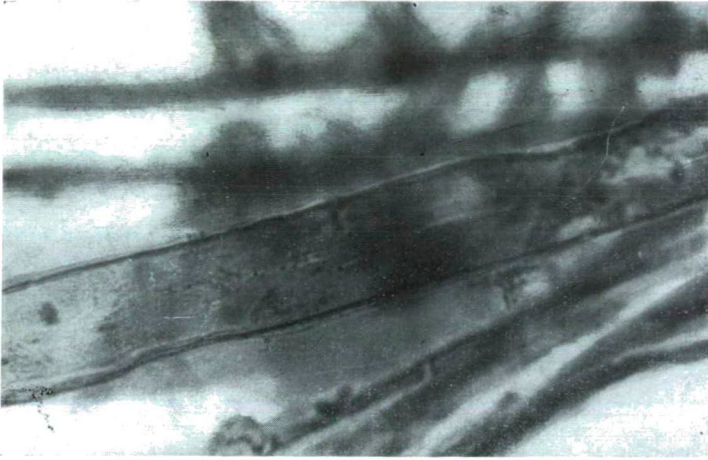


2. ábra

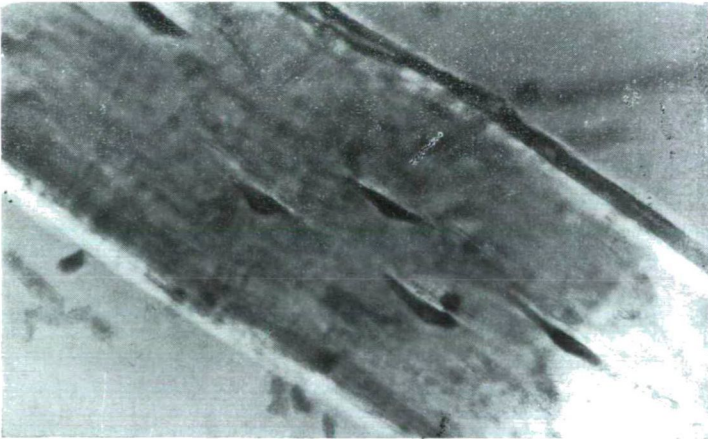
vizsgálat alá vettük. A vizsgálatoknál egyrészt 40-szeres száraz, másrészt 60-szoros olajimmerziós objektíveket használtunk 10-szeres okulárokkal. A mikroszkópos felvételeknél a kicsinyítésű felvételek 400-szoros száraz, a nagyítású 1000-szeres olajimmerziós objektívekkel készültek.

A mikroszkópos vizsgálatok során megállapítható volt, hogy ezen xilitek fenyőfából képződtek és a belőlük kinyert cellulóz nem egyéb, mint fenyőfa tracheidák tömege. Általános jelenségként állapítható meg, hogy a fa-rész szűk lumenű őszi pásztyájának tracheidái maradtak meg többé-kevésbé ép állapotban, a vékony falú tavaszi fa tracheidái a szénülés folyamán jórészt dezorganizálódtak. Az őszi fa tracheidái vastag falukról és jellegzetes udvaros gödörkézettségeikről ismerhetők fel.

Az 1. ábrán látható a 2n NaOH-val 150 °C-on feltárt cellulóz kicsinyí-



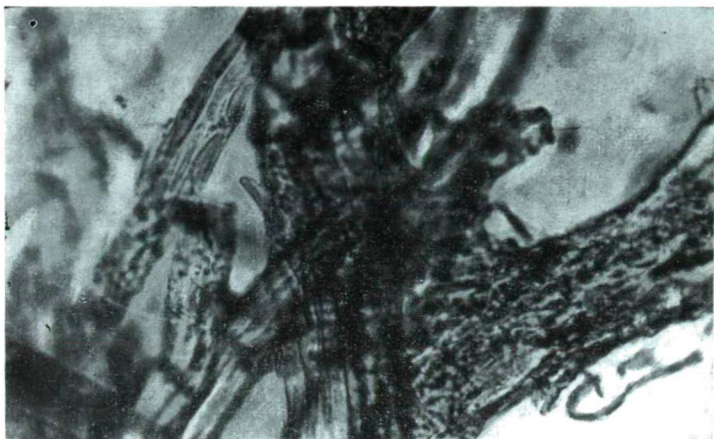
3. ábra



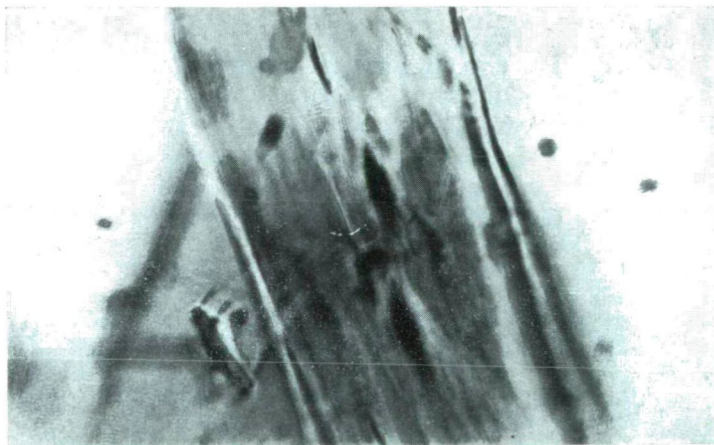
4. ábra



tású mikroszkópos felvétele. Ezen jól megfigyelhető, hogy számos tracheida többé-kevésbé eredeti állapotában helyezkedik el, vagyis a fatest tracheidákra való szétválása sem teljes. Helyenként tavaszi tracheidák is előfordulnak. Az őszi fa tracheidái általában épek (2. ábra, amely ugyanezen mintáról nagy nagyításban készült).



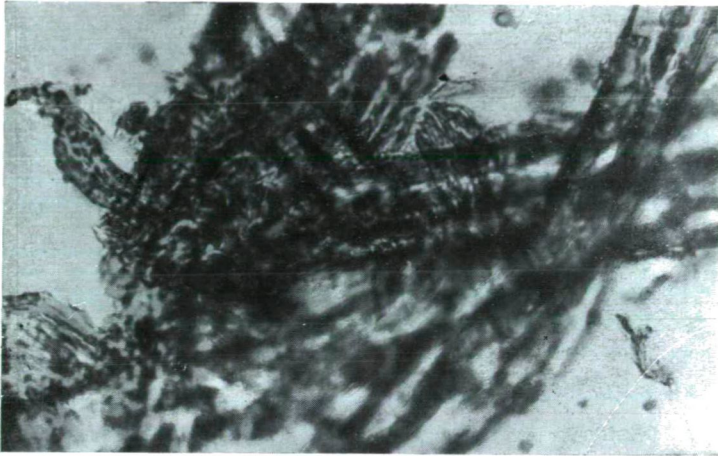
5. ábra



6. ábra

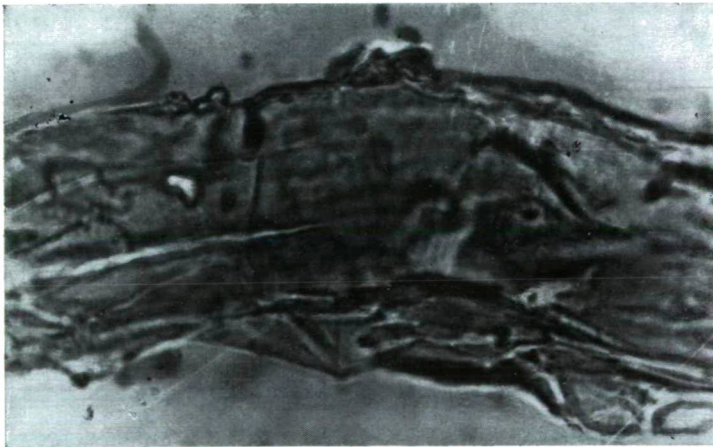
A 3. és 4. ábrán látható a 2n NaOH-dal 160 °C-on feltárt cellulóz kis- és nagynagyítású felvételei. Jellemző az ép őszi tracheidák tömege, amelyek külön-külön helyezkedtek el. Olyan bomlatlan tracheidacsomók, mint az előbbi mintánál, nem figyelhetők meg. Az őszi fa tracheidáinak jellegzetes vastagodásai különösen jól látszanak a 4. felvételen. Az őszi tracheidák mellett az előbbinél jóval roncsoltabb tavaszi tracheidák is előfordulnak.

Az 5. és 6. ábrán a 2n NaOH-dal 170 °C-on feltárt cellulóz kis- és nagy-  
nagyítású felvételei láthatók. Tavaszi tracheidát itt egyáltalán nem sikerült  
megfigyelni, a vastag falú őszi tracheidák is roncsoltak és a kezelés következ-  
tében szakadozottak, ami jól látható az 5. ábrán. Az őszi tracheidák sejtes  
szerkezetének amorffá válása is elkezdődött, azonban még ép sejtfa-  
lú tracheidák is előfordulnak helyenként.



7. ábra

A 7. és 8. ábrán 2n NaOH-dal 180°-on feltárt cellulóz kis- és nagy-  
nagyítású felvételei láthatók. Itt már az őszi fa tracheidái is rendkívül roncsol-  
tak, ép sejtfa szerkezetet úgyszólván egyáltalán nem sikerült megfigyelni. A sej-  
tes szerkezet nélküli tömegben elég gyakoriak a roncsolt sejtfa-  
lú tracheidák.



8. ábra



A 9. és 10. ábrán láthatók 1n NaOH-dal 170°-on feltárt cellulóz kis- és nagyagyítású felvételei, amelyek hasonlóak a 3. és 4. ábrán látható szerkezet-hez. Ezek a mikroszkópikus felvételek alátámasztják a kémiai vizsgálatok során nyert azon megállapítást, mely szerint nagyobb lúgkoncentráció mellett alacsonyabb hőmérsékleten nyerhető megközelítőleg olyan termék, amelyet kisebb lúgkoncentráció esetén magasabb hőmérsékleten nyerhetünk.



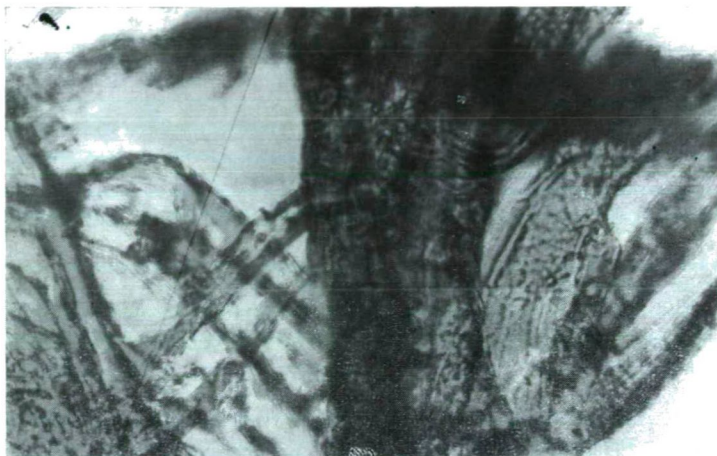
9. ábra



10. ábra

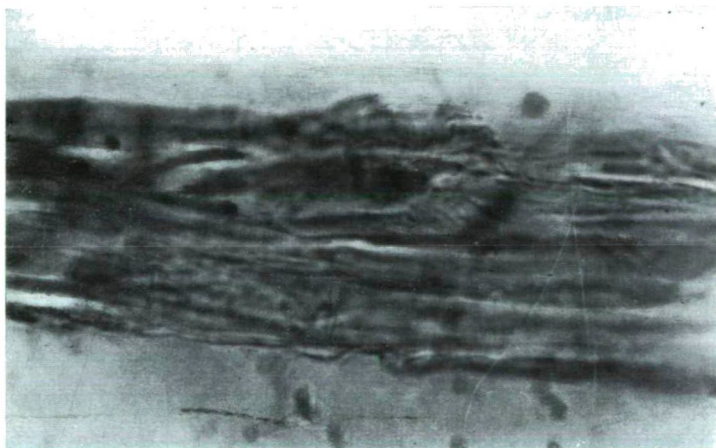
A 11. és 12. ábrák, amelyek 1n NaOH-dal 180 °C-on feltárt cellulóz kis- és nagyagyítású felvételei szerkezet szempontjából nagymértékű hasonlatosságot mutatnak a 7. és 8. ábrával. Mindkét esetben a cellulóz kinyerésére a különböző lúgkoncentráció mellett azonos hőmérsékletet, 180 °C-t alkalmaztunk. A kémiai vizsgálatok során tapasztaltuk ezen hőmérsékleti értéknél a cellulózhozam, valamint a polimerizációs fok és az  $\alpha$  módosulat jelentős csökke-

nését. A felvételek jól alátámasztják azt a feltételezést, hogy ezen a hőmérsékleten a cellulóz anyaga nagymértékben károsodik, tovább emelve a hőmérsékletet nagyrészt lebomlik. Tehát mind a kémiai, mind a mikroszkópos vizsgálatok bizonyítják, hogy  $170^{\circ}\text{C}$  felett van az a hőmérsékleti érték, amelyen függetlenül a lúg koncentrációjától a cellulózrostok jelentős bomlása megkezdődik.



11. ábra

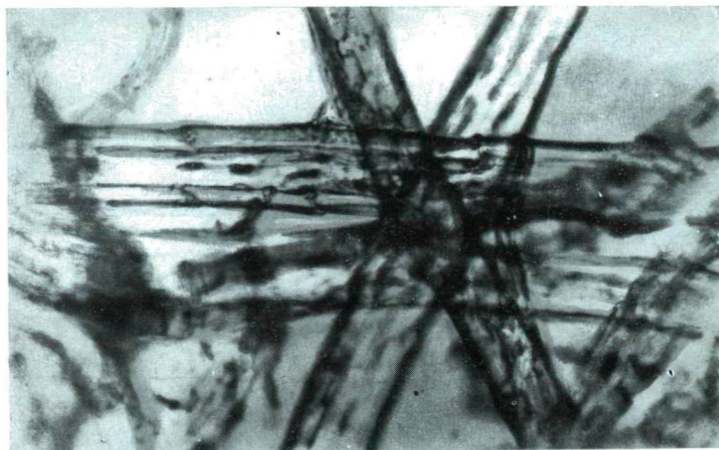
A lúgos főzés során egyrészt a primer sejtfa pektin anyaga oldódott fel és így a tracheidák szabaddá váltak, a főzési hőmérséklet emelésével a lignin egyre inkább kioldódott a tracheida falakból és ennek következtében a micelláris szerkezet fellazult, a tracheidák így törékennyé váltak. A lignin mellett megindult a cellulóz molekuláris lebomlása is. További kezelés sejtes elemek teljes dezorganizációjához vezet. Ezzel magyarázható, hogy  $190^{\circ}$ -tól már a kapott termék oldatba ment.



12. ábra



A 13. és 14. ábrák a klór-dioxiddal előállított cellulóz kis- és nagy-nagyítású felvételei. Látható, hogy az őszi fa tracheidái egyenként fordulnak elő, faluk sértetlen, finomabb szerkezet is jól felismerhető. Igen gyakoriak a kevésbé bomlott tavaszi tracheidák maradványai is. A klór-dioxidos kezelés ezek szerint a pektint és a lignint oxidálta a cellulóz micelláris rendszerét érintetlenül hagyta, amit a tracheidák ép volta bizonyít. Ez alátámasztja az előbbi azon megállapítást, miszerint a lúgos kezelésnél a pektin és lignin kioldása után hamar elkezdődik a cellulóz molekuláris lebomlása is, melynek következtében a tracheidák elszakadoztak.



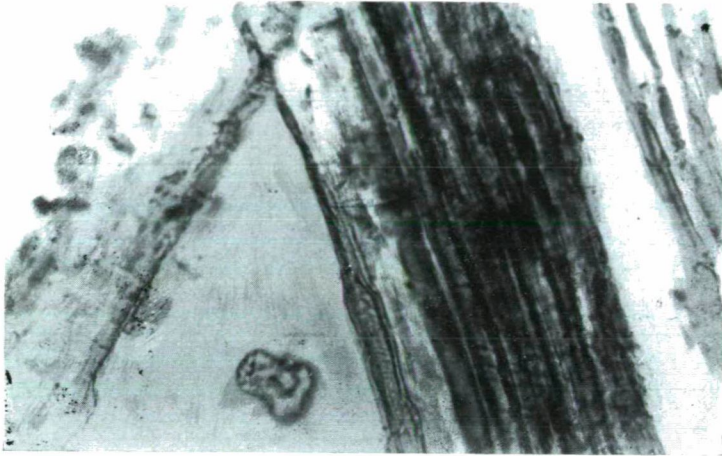
13. ábra



14. ábra

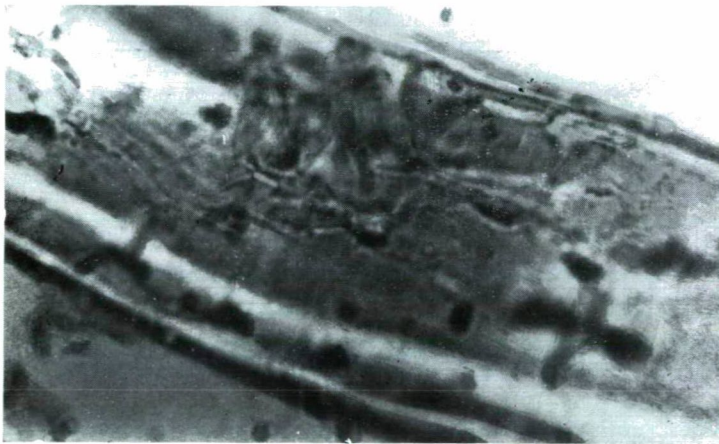
A 15. és 16. ábrák a cellulóz salétromsavval előállított kis- és nagy-nagyítású felvételei. A mikroszkópos vizsgálatok szerint a salétromsav a következő hatást okozta: a primer sejtfa oxidációja kismértékű, ezt bizonyítja,

hogy a tracheidák nem válnak szét csak minimális mértékben. A lignin-molekula roncsolásával párhuzamosan a cellulóz nitrálására utal a sejtes szerkezetnek a megszűnése a tracheidákra való válás és felszakadozás nélkül.



15. ábra

Összefoglalóan megállapíthatjuk tehát, hogy a kémiai vizsgálatok során kapott mennyiségi és minőségi eredményeket a mikroszkópos felvételek igazolják, esetleges felhasználás szempontjából a feltárási körülmények megválasztása ezen vizsgálatok alapján a kívánt minőségű cellulóz kinyeréséhez vezet.



16. ábra

## IRODALOM

- [1] STAUDINGER, H.: Organische kolloidchemie 141, 1940.
- [2] NYIKITIN, N. I.: A fa kémiája, 80, 1955.
- [3] DOERING, H.: Papierfabr. 38, 80, 1940.
- [4] DOERING, H.: Das Papier. 4, 197, 1950.
- [5] MERCK, E.: Chemische-Technische Untersuchungsmethoden für die Cellstoff und Papierfabrikation. 112, 1957.
- [6] SIPOS, S.: Néhány cellulóz kinyerési módszer vizsgálata hazai zilitmintákon. Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közlem. II, , 1964.



## АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ КСИЛИТА

*Ш. Шипош и Шипошне Е. Кедвеш*

Авторы расследовали различные реакции видов целлюлозы, полученной из ксилита. Они определили степень полимеризации продуктов, их процентное отношение, так же величину прочности, важную с точки зрения механики. Установили, что кроме качественного изменения и степени засорённости целлюлоза, и построение полученной целлюлозы зависит от условий обнаруживания. Далее установили авторы, что независимо от концентрации примененного реагента значительное разложение целлюлозы наступает выше 170°. Для подкрепления результатов химических исследований авторы сделали микроскопическую съёмку в увеличении в 400-раз в сухой, а в 1000-раз маслянной иммерсии. Съёмки в каждом случае подтверждали результаты химических исследований.

## UNTERSUCHUNG EINIGER EIGENSCHAFTEN AUS XILITEN ERHALTENER ZELLULOSE

Von

*S. Sipos und Frau É. Sipos*

Von den Verfassern wurde die Untersuchungen der über verschiedene Aufschlussbedingungen aus Xiliten erhaltenen Zelluloseproben durchgeführt. Die untersuchten den Polymerisationsgrad der Produkte, das prozentuale Verhältnis der Modifikationen, sowie die Reisslänge der Proben. Sie haben festgestellt, dass auch die Struktur der erhaltenen Zellulose ausser der Menge und Qualität von den Aufschlussbedingungen abhängig ist. Ferner haben sie festgestellt, dass der Abbau der Zellulose unabhängig von den Konzentrationen über 180°C erfolgt. Auf Begründen der Chemischen Untersuchungen haben sie mikroskopische Photoaufnahme von den Zelluloseproben gemacht. Diese Aufnahmen begründeten die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen in jeden Fälle.