

U vodi topivi polisaharidi bijeljene kraft celuloze borovine — Dio 2: Stupanj polimerizacije i adsorpcija

WATER SOLUBLE POLYSACCHARIDES OF BLEACHED KRAFT (PINE) PULP

Part 2. Degree of polymerization and adsorption

Mr Salah S. Awad El-Karim, dipl. ing.
Istraživački odjel kemije i tehnologije
celuloze
KHARTOUM, SUDAN

UDK 630*861

Prispjelo 20. listopada 1987.

Izvorni znanstveni rad

Prihvaćeno: 10. studenog 1987.

Sažetak

U radu su istražena tri ekstrakta u vodi topivih polisaharida iz bijeljene kraft celuloze borovine (NaOH, Medway i Valley ekstrakt). Rezultati pokazuju da Medway i Valley ekstrakti imaju jednak stupanj polimerizacije.

Kao dio ove studije istražena je adsorpcija iz vodene otopine s ciljem da se razjasni taloženje u vodi topivih polisaharida na vlaknima i da se odredi brzina i opseg adsorpcije. Istraživanja su pokazala da je adsorpcija dva puta veća u slučaju ekstrakta s natrij-hidroksidom nego s ekstraktima Medway i Valley.

Gljučne riječi: celuloza, polisaharid, stupanj polimerizacije, adsorpcija, ekstrakcija, viskozitet.

Summary

Three different water soluble polysaccharides extracts from bleached kraft softwood pine pulp (Sodium hydroxide, Medway and Valley extracts) have been studied. Investigations have shown that Medway and Valley extracts have similar degree of polymerization.

As a part of this study adsorption from aqueous solution has been investigated in order to clarify whether water-soluble polysaccharides are reabsorbed by the fibres and to examine the rate and extent of adsorption. Experiments have shown that the adsorption uptake, in the case of sodium hydroxide extract, is twice that of the Medway and Valley extracts.

Key words: pulp — polysaccharide — degree of polymerization — adsorption — extraction — viscosity

1. UVOD

Stupanj polimerizacije ima značajan utjecaj na proces adsorpcije. Brzina adsorpcije ovisi o stupnju polimerizacije kao što je koeficijent difuzije vrlo ovisan o molekulskoj masi i koncentraciji tvari [1]. Hartler i dr. [2, 3] zaključuju da se ksilani s niskim stupnjem polimerizacije mnogo bolje adsorbiraju nego ksilani s visokim stupnjem polimerizacije, ali za to ne daju uvjerljive eksperimentalne podatke.

Interesantne i vrijedne studije izvedene su na području adsorpcije. Yllner i Enstrom [4] istražili su adsorpciju ksilana na vlaknima celuloze za vrijeme sulfatnog kuhanja. Oni zapažaju da se ksilani otapaju u prvoj fazi kuhanja i da se značajno adsorbiraju na vlakna celuloze u kasnoj fazi kuhanja. Oni su, također, našli da je adsorpcija iz crnog luga nepovratna.

Hartler i Lund [2] istraživali su adsorpciju ksilana na pamuku pod raznim uvjetima. Nađeno je da viša temperatura i niži pH pospješuje adsorpciju. Most [5] je također istraživao fakto-

re koji utječu na adsorpciju. Hansson i Hartler [3] su istraživali faktore koji utječu na adsorpciju ksilana na vlakno pamuka. Našli su da je struktura ksilana imala značajan utjecaj na adsorpciju. Molekule ksilana koje su se pretežno adsorbirale bile su one s niskim sadržajem uronskih kiselina. Oni su istraživali i utjecaj vode na adsorpciju ksilana, upotrebljujući ksilane iz brezovine otopljene u dimetilsulfoksidu. Nađeno je da dodatkom 1% vode brzina adsorpcije pada na polovinu, što se tumači stvaranjem vodikovih veza i time inaktivacijom hidroksilnih grupa ksilana. Hansson [6] je istraživao utjecaj temperature na adsorpciju ksilana brezovine i glukomanana borovine na vlakno pamuka. Ksilani brezovine i glukomanani borovine ekstrahirani su s kalij-hidroksidom (24%) pod uvjetima sličnim onima prilikom kuhanja celuloze. Nađeno je, da je adsorpcija ksilana i glukomanana bila jako uvjetovana temperaturom.

Mehanizam adsorpcije hemiceluloze još nije sasvim razjašnjen. Most [5] zaključuje da se od-

vija adsorpcija hemiceluloze na već adsorbiranu hemicelulozu kada je površina adsorbenta potpuno pokrivena lancima hemiceluloze.

Russo i Thode [7] zaključuju da se mehanizam adsorpcije hemiceluloze može karakterizirati slijedećim stupnjevima:

1. Difuzija makromolekula kroz otopinu do površine adsorbenta.
2. Adsorpcija ugljikohidrata na površinu adsorbenta.
3. Difuzija adsorbiranih makromolekula u pore adsorbenta.
4. Ponavljanje stupnjeva 1. do 3.

2. METODA RADA

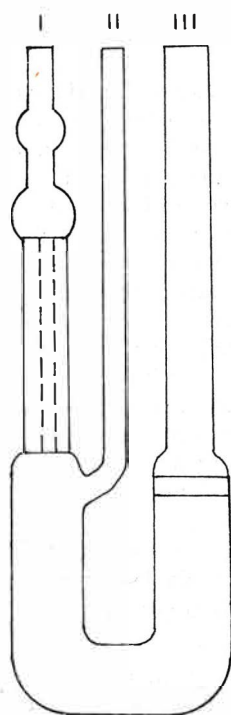
2.1. Određivanje stupnja polimerizacije u vodi topivih polisaharida

2.1.1. Priprema otopina

60 g natrij-hidroksida doda se u 1 l dimetilsulfoksida i ostavi preko noći. Zatim se dimetilsulfoksid prelije u tikvicu za destilaciju i doda 50 g svježeg NaOH. Destilacija se vrši pri vakuumu (~ 0.004 bara) i temperaturi 70—90° C. Prvih 100 ml destilata se odbaci, a srednja frakcija od 700 ml se uzima za viskozimetrijska mjerenja.

2.1.2. Priprema otopine polisaharida

140 mg u vodi topivih polisaharida sušenih smrzavanjem (iz ekstrakta s 8% NaOH, iz Medway i Valley mljevenja) otopi se u 14 ml bezvodnog dimetilsulfoksida, u tikvici dobro promiješa i ostavi preko noći.



Slika 1. Viskozimetar — 4332 Konstant No. 2

Fig. 1. Viscosimeter — 4332 Konstant No. 2

2.1.3. Određivanje viskoziteta

Temperatura vodene kupelji regulira se točno na 25° C. Viskozimetar 4332 Konstant ASTM No. 2 i tikvica s otopinom polisaharida djelomično je uronjena u vodenu kupelj dok se ne stabiliziraju na 25° C i zatim se otopina pažljivo prenese u viskozimetar.

Viskozimetar je prikazan na sl. 1. Najprije se prstom zatvori cijev II. i tekućina usiše u cijev I. iznad gornje referentne oznake. Potrebno je spriječiti ulazak mjehurića zraka u cijev I. Kada je cijev I. puna, otvori se cijev II. Cijev I. puni se tri puta da se omogući potpuno miješanje u viskozimetru za svaku koncentraciju. Vrijeme se mjeri od momenta prolaza meniskusa kraj gornje oznake do momenta prolaza meniskusa kraj donje oznake. Potrebno je izvršiti tri mjerenja i izračunati srednju vrijednost.

Otopina se zatim razrjeđuje dikretno u viskozimetru pipetiranjem 2 ml bezvodnog dimetilsulfoksida kroz cijev III. Izvršeno je devet razrjeđenja.

Viskozimetar je izvađen iz vodene kupelji i ispran. Dobro je ispran s vodom, kromnom kiselinom, vodom, acetonom i bezvodnim eterom prije sušenja u sušioniku. Poslije sušenja viskozimetar je ponovo postavljen u vodenu kupelj tako da je kapilara bila okomita. Tada je izvršeno mjerenje s bezvodnim dimetilsulfoksidom.

Pomoću izmjerenih vremena određen je viskozitet i ekstrapoliran na koncentraciju nula.

Stupanj polimerizacije u vodi topivih polisaharida izračuna se pomoću izraza $DP = K(\eta)$. Prema Timellu [8] vrijednost konstante iznosi 346.

2.2. Priprema pamuka za određivanje adsorpcije

120 g zrako-suhe celuloze pamuka močeno je preko noći u vodi. Zatim je uzorak razvlaknjen na Medway mlinu u roku od 3 min. bez opterećenja i zatim 3 min. uz opterećenje od 9 kg.

Suspenzija je tada frakcionirana na Bauer Mc Nett frakcionatoru uz sito od 150 mesha. Frakcija dugih vlakana odvojena je filtracijom s Büchner lijevkom i vlakna su sušena smrzavanjem. Celuloza pamuka je prije upotrebe držana u eksikatoru najmanje tjedan dana iznad P_2O_5 .

2.3 Adsorpcija iz vodene otopine

Uzorak od oko 50 mg u vodi topivih polisaharida sušenih smrzavanjem (ekstrakti NaOH, Medway ili Valley) precizno je odvagnut u staklenoj posudici i zatim je dodano 6 ml destilirane vode. Otopina je prenesena u odmjernu tikvicu od 100 ml, dodano je destilirane vode da se dobije homogena otopina volumena 100 ml. 2 ml ove otopine odpipetira se u odmjernu tikvicu od 25 ml i odredi koncentracija ugljikohidrata pomoću postupka fenol-sumporna kiselina [13]. Preostala otopina,

(oko 95 ml), prenese se u epruvetu s čepom (250 ml) i stavi u kupelj na 25^o C. 1 g celuloze pamuka koji je čuvan iznad P₂O₅ stavi se u epruvetu koja se učvrsti u kupelji. Kada oba uzorka postignu temperaturu od 25^o C, tada se pomiješaju. Zatim se uzimaju uzorci otopine u raznim intervalima i filtriraju kroz sloj staklene vune. Koncentracija ugljikohidrata u svakom filtratu odredi se fenol-sumporna kiselina testom.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Stupanj polimerizacije u vodi topivih polisaharida

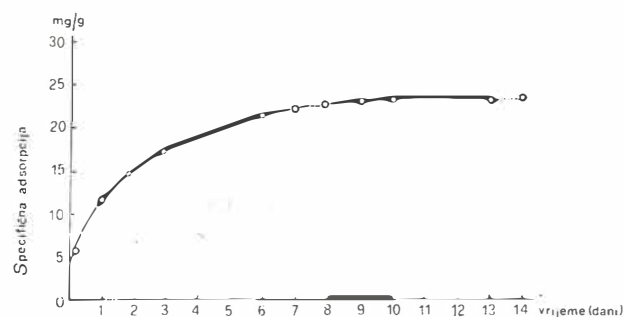
U vodi topivi polisaharidi sušeni smrzavanjem otopljeni su u bezvodnom dimetilsulfoksidu i viskozitet je određen pri 25^o C i uobičajeno sa 9 različitih koncentracija (0,467—1,0 g/dm³).

Vrijednost za K bila je 346 po Timellu [8] za ksilane u dimetilsulfoksidu.

Rezultati dobiveni mjerenjem viskoziteta za u vodi topive polisaharide, ekstrahirane (ili direktno za vrijeme Medway i Valley mljevenja ili sa otopinom NaOH) iz bijeljene kraft borove celuloze, prikazani su u tablici I. Polisaharidi ekstrahirani za vrijeme mljevenja pokazuju viši stupanj sličnosti, dok rezultati viskoziteta za u vodi topive polisaharide, ekstrahirane s 8^o%-tnom otopinom NaOH, imaju samo polovinu vrijednosti za ekstrakte dobivene mljevenjem.

Stupnjevi polimerizacije ekstrakata dobivenih mljevenjem također su vrlo podjednaki, a stupanj polimerizacije ekstrakta dobivenog s otopinom NaOH ima samo polovinu vrijednosti DP ekstrakata dobivenih mljevenjem.

Vjerojatno upotreba otopine NaOH (8^o%) kao ekstraktivnog medija uzrokuje signifikantnu depolimerizaciju. Interesantno je pitanje zašto ksilani, koji mogu biti ekstrahirani u vodi za vrijeme mljevenja, nisu depolimerizirani za vrijeme kuhanja pod ostrim alkalnim uvjetima.



Slika 2. Adsorpcija u vodi topivih polisaharida (iz Medway mljevenja)
Fig. 2. Adsorption of water soluble polysaccharide (from Medway beating)

Tablica I
STUPANJ POLIMERIZACIJE U VODI TOPIVIH POLISAHARIDA IZ BIJELENE KRAFT CELULOZE BOROVINE, IZOLIRANIH RAZNIM METODAMA EKSTRAKCIJE

	(η)	DPn
U vodi topivi polisaharidi iz Medway mljevenja	0,367	126,98
U vodi topivi polisaharidi iz Valley mljevenja	0,365	126,29
U vodi topivi polisaharidi ekstrahirani s 8 ^o % NaOH	0,183	63,32

3.2. Adsorpcija u vodi topivih polisaharida iz vodene otopine

Dosadašnja istraživanja adsorpcije hemiceluloze izvršena su s polisaharidima ekstrahiranim s kemikalijama, u najvećem broju s otopinama alkalijskih različitih koncentracija.

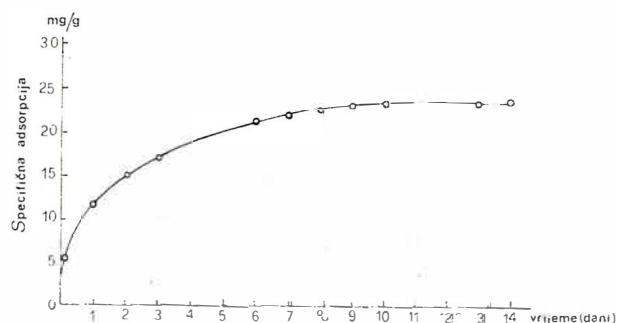
U ovom radu izvršena je komparativna studija između adsorpcije polisaharida topivih u vodi (ekstrahiranih s otopinom 8^o%-tne NaOH) i polisaharida koji su ekstrahirani direktno za vrijeme mljevenja. Zapažena je signifikantna razlika u njihovoj adsorpciji. Kao adsorbent je upotrebljena slabo mljevena celuloza pamuka. Zadatak, ovog rada je bio: istražiti, da li se u vodi topivi polisaharidi, oslobođeni za vrijeme mljevenja, ponovo adsorbiraju na vlaknima.

3.3. Adsorpcija u vodi topivih polisaharida iz vodene otopine na celulozu pamuka

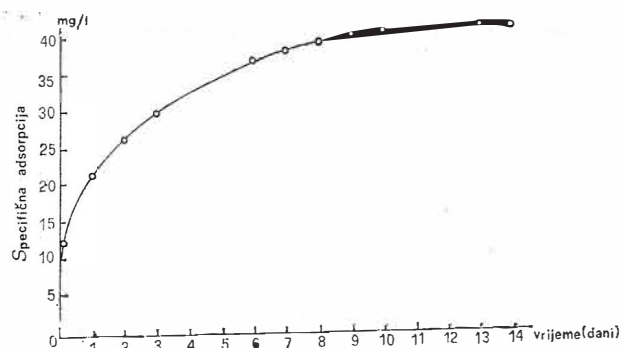
Celuloza pamuka je pripremljena i frakcionirana po postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu. Postupak je proveden da se eliminiraju fina vlakna, čija prisutnost može smetati analitičkom određivanju u vodi topivih polisaharida. Celuloza pamuka je sušena smrzavanjem i čuvana prije upotrebe jedan tjedan iznad P₂O₅.

Pokusi su provedeni unošenjem vlakana u otopinu poznate koncentracije i zatim mjerenjem koncentracije ugljikohidrata pri različitim intervalima vremena radi određivanja veličine adsorpcije.

Rezultati za tri vrste ekstrakcije hemiceluloze prikazani su na slikama 2, 3 i 4. Zapaža se da je adsorpcija u početku vrlo brza, a zatim opada s postizanjem ravnoteže. To se može objasniti činje-



Slika 3. Adsorpcija u vodi topivih polisaharida (iz Valley mljevenja)
Fig. 3. Adsorption of water soluble polysaccharide (from Valley beating)



Slika 4. Adsorpcija u vodi topivih polisaharida (ekstrakt s 8% NaOH)
Fig. 4. Adsorption of water soluble polysaccharide (8% NaOH extract)

nicom da je u početku slobodna velika površina vlakana koja može adsorbirati molekule u vodi topivih polisaharida. S vremenom se smanjuje aktivna površina i s time se smanjuje stupanj adsorpcije.

Slike 2. i 3. pokazuju veliku sličnost, što je vjerojatno posljedica činjenice da ekstrakti iz Medway i Valley mljevenja imaju slične stupnjeve polimerizacije.

Međutim, krivulja adsorpcije za ekstrakt dobiven s NaOH (sl. 4) pokazuje višu granicu adsorpcije nego za ekstrakte iz Medway i Valley mljevenja (sl. 2. i 3) pod istim uvjetima. Oko 70% ekstrakta s NaOH je adsorbirano u odnosu na ekstrakte iz Medway i Valley mljevenja, gdje je adsorbirano samo oko 35% ekstrakta. To se može objasniti na sljedeći način:

— Razlikom stupnja polimerizacije: već je prikazano da je stupanj polimerizacije za NaOH ekstrakt samo pola vrijednosti za ekstrakte dobivene mljevenjem (tab. 1). To znači da molekule u vodi topivih polisaharida s nižim DP brže zaposjedaju površinu vlakana, pod istim uvjetima, nego molekule s višim stupnjem polimerizacije.

— Svojstva ekstrakta polisaharida s NaOH kao adsorbata mogu se poboljšati kao rezultat kemijske modifikacije za vrijeme alkalne ekstrakcije.

— Relativno visoki sadržaj pepela u ekstraktima dobivenim mljevenjem [12] može sniziti granicu adsorpcije.

4. ZAKLJUČAK

1. Mehanička izolacija dala je hemicelulozu s dva puta većim stupnjem polimerizacije od stupnja polimerizacije u ekstraktu sa NaOH.

2. Adsorpcija iz vodene otopine polisaharida dobivenih ekstrakcijom po svim metodama je u početku brza, ali se ravnoteža postiže tek poslije 10—14 dana.

3. Pod istim uvjetima, granica specifične adsorpcije je dvostruko viša za ekstrakt dobiven s NaOH od specifične adsorpcije za ekstrakte dobivene mljevenjem.

4. Ekstrakti dobiveni Medway i Valley mljevenjem imaju slične specifične adsorpcije na celulozu pamuka.

LITERATURA

- [1] LIPATOV, Yu. S., SERGEEVA, L. M.: Adsorption of Polymers, (1972).
- [2] HARTLER, N., LUND, A.: Svensk Papperstidn., 23 (1962), 951.
- [3] HANSSON, J. A., HARTLER, N.: Svensk Papperstidn., 72 (1969), 521.
- [4] YLLNER, S., ENSTROM, B.: Svensk Papperstidn., 59 (1956), 229.
- [5] MOST, D. S.: Tappi, 40, 9 (1957), 705.
- [6] HANSSON, J. A.: Svensk Papperstidn., 73 (1970), 49.
- [7] RUSSO, V. A., THODE, E. F.: Tappi, 43, 3 (1960), 209.
- [8] GLAUDMANS, C. P. J., TIMELL, T. E.: Svensk Papperstidn., 61 (1958), 1.
- [9] CORBETT, W. M., KENNER, J., RICHARDS, G. N.: J. Chem. Soc., (1955), 1709.
- [10] KENNER, J., RICHARDS, G. N.: J. Chem. Soc., (1957), 3019.
- [11] AXELSSON, S., CROON, L., ENSTROM, B.: Svensk Papperstidn., 65 (1962), 693.
- [12] AWAD EL-KARIM, S. S.: A study of the role of water-soluble polysaccharides in the beating of wood pulp, M. Sc. Thesis, U.M.I.S.T., (1981), 52.
- [13] DAFTARY, R. D., POMERARY, Y.: Analytica Chim. Acta, 46 (1969), 143.

Recenzent: prof. dr Ivan Opačić

ISPRAVAK

U broju 9—10/87 časopisa »Drvna industrija« omaškom je otisnut pogrešan naslov članka doc. dr Stjepana Tkaleca, koji ispravno glasi: **ISPITIVANJE ČVRSTOĆE SPOJEVA OKRUGLIM ČEPOM**. Uredništvo se ispričava autoru i čitaocima.