

O STANOVENÍ LIGNÍNU V BIELENEJ VISKÓZOVEJ CELULÓZE

I. SLÁVIK, L. KUNIAK

Oddelenie dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Každá bielená celulóza vyrobená z dreva obsahuje ešte malé zvyšky lignínu, ktoré nie je možné odstrániť obvyklými technickými bieliacimi postupmi pomocou chlórnanových roztokov, resp. elementárneho chlóru. Aj vo veľmi intenzívne vybielených a zošlachtených celulózach možno pri hydrolyze silnými kyselinami dokázať malý podiel látok pochádzajúcich z lignínovej zložky dreva. Obsah tohto lignínového podielu vo viskózovej celulóze sa často považuje za ukazovateľa jej kvality v tom zmysle, že vyšší nerozpustný zvyšok po hydrolyze kyselinami sa pokladá za znamenie horšej kvality. Niektoré akostné normy pre viskózovú celulózu, napr. sovietska (Gost 278-41), takéto stanovenie aj predpisujú.

Zvyšky lignínu vo vláknach môžu byť dvojakého pôvodu. V hlbších vrstvách bunkovej steny môže byť prítomný pomerne rovnomerne rozdelený lignín, neodstránený z vlákien preto, lebo nebol dostatočne prístupný chlorácii a alkalickéj extrakcii, takže sa ani intenzívnym dobieľovaním nemohol zoxydovať na splodiny rozpustné vo vode. Druhá forma lignínu pochádza z nedostatočne odstránenej strednej lamely. Vyskytuje sa v ojedinelých vláknach, ktoré často bývajú spojené vo väčšie alebo menšie zväzky. Túto formu lignínu možno kvalitatívne zistiť vyfarbovaním zásaditými farbivami, čo však nie je možné pri prvej forme, ktorá je v celulóze prítomná v takej nízkej „koncentracii“, že nemôže pôsobiť na prijímanie zásaditých farbív. Pri tom všetkom čo do celkového množstva prvý druh lignínu v obvyklých viskózových celulózach oveľa prevyšuje druhý.

Stanovenie lignínového zvyšku v bielenej celulóze je sťažené jednak tým, že ho býva v pomere k celulóze len veľmi malé množstvo, jednak tým, že každá drevná celulóza obsahuje viac alebo menej extraktu, t. j. živíc, tukov a voskov rozpustných v organických rozpúšťadlách. Tieto sa však pri stanovení lignínu chovajú obdobne ako sám lignín v tom zmysle, že po hydrolyze celulózy zostávajú nerozpustené a spolu s lignínom sa prevažne odfiltrujú. Pri nízkom obsahu lignínu, aký sa môže vyskytnúť v bielenej celulóze, môžu takéto spolu stanovené zložky extraktu veľmi značne ovplyvniť výsledok stanovenia, ba môžu skutočne prítomný lignín aj niekoľkonásobne prevýšiť. Doteraz používané metódy na stanovenie lignínu alebo neberú dostatočne zreteľ na túto okolnosť a predpisujú stanovenie bez extrakcie, takže ich výsledky zahrnujú aj určitý podiel zložiek extraktu v nájdenom ligníne, alebo tým, že vopred odstránia extrakt, zároveň znížia i obsah látok lignínovej povahy.

Na oddelenie extraktu od lignínu pri stanovení sa odporúča celulózu najprv extrahovať. Na to je vhodný (najmä pre nebielené celulózy) napr. acetón [1], éter [2], etanol [3], benzén-alkoholová zmes [4]. Vo všeobecnosti ide tu o viac alebo menej polárne rozpúšťadlá, o ktorých je známe, že okrem živíc, tukov a voskov rozpúšťajú aj iné zložky, najmä niektoré nižšie formy lignínu. Možno teda predpokladať, že obsah lignínu stanovený po extrakcii týmito rozpúšťadlami bude nižší, než je v skutočnosti. Iný spôsob predpisuje po hydrolýze zriediť zmes etanolom namiesto vodou [5], čím sa majú zložky extraktu previesť do roztoku. Tu sú možné obidve chyby, t. j. na jednej strane nemusí sa extrakt úplne rozpustiť v alkohole a na druhej strane môže sa v ňom rozpustiť aj niečo látok lignínovej povahy. Ďalšia skupina metód zahŕňa spôsoby kolorimetrické, napr. Bartunkov [6] alebo Giertzov [7]. Tieto spôsoby sú nevýhodné preto, lebo neukazujú skutočné množstvo prítomného lignínu, ale dávajú len relatívne čísla.

Pre stanovenie lignínu po extrakcii zostali by teda metódy používajúce vážkové stanovenie po hydrolýze v tom prípade, že by sa našlo rozpúšťadlo, ktoré by vopred odstránilo zložky extraktu, nie však lignín. Je pravdepodobné, že by to mohlo byť len rozpúšťadlo nepolárne, nemiešajúce sa s vodou. O takýchto rozpúšťadlách je však známe, že nerozpúšťajú úplne všetky zložky extraktu, najmä nie všetky zložky živíc, pričom sa však môže v nich rozpustiť aj určitý podiel lignínu. Nemožno tu teda očakávať, že sa podarí oddeliť lignín od zložiek extraktu jednoducho extrahovaním niektorým rozpúšťadlom a stanovením lignínu po takejto extrakcii. V najlepšom prípade by sa mohlo nájsť také rozpúšťadlo, ktorým by sa kladná a záporná chyba obidvoch stanovení zhruba vyrovnala, čím by sa získali výsledky blízke skutočnosti.

Aby bolo možné vôbec hľadať takéto rozpúšťadlo, bolo treba najprv nájsť spôsob, ako oddeliť tieto dve zložky celulózy, a presvedčiť sa o ich skutočnom obsahu. Na to zasa bolo potrebné presne definovať vlastnosti týchto látok, t. j. uvedomiť si, čo sa pod tou ktorou látkou má rozumieť. Pre našu prácu sme spomenuté látky definovali takto:

Lignín je látka aromatickej povahy, ľahko prístupná oxydácii a prechádzajúca oxydáciou v látky rozpustné vo vode. Keďže lignín v bielennej celulóze prekonal jednak sulfitovú várku, jednak rozličné bieliace stupne, bude značne odbúrany, ba ešte môže byť čiastočne sulfónovaný, ako aj chlórovaný. Ako taký bude po uvoľnení z celulóзовých vlákien vo veľkej miere rozpustný v alkáliách.

Živice, tuky a vosky sú látky alifatické, resp. cyklické, odolnejšie voči oxydácii, a to tým viac, že počas bielenia prekonal už energické oxydačné pôsobenie. Keďže pri bielení a alkalizácii zostali nerozpustené v alkáliách, možno predpokladať, že v celulóze zostal len najťažšie rozpustný podiel, ktorý možno z alkalického roztoku okyslením kvantitatívne získať späť.

Týmto definíciám obidvoch látok sme prispôbili náš postup pri ich oddeľovaní.

Experimentálna časť

Pripravili sme bežným spôsobom z celulózy extrakt, ktorý ako predpokladáme, obsahuje lignín a živicu. Najprv sme sa pokúsili na zoxydovanie lignínu za účelom jeho oddelenia od živočíšnych zložiek extraktu použiť elementárny chlór, a to tak, že sme extrakt po zväžení rozpustili v metanole a po zriedení vodou sme pridali chlóróvú vodu s potrebným množstvom rozpusteného chlóru. Po zoxydovaní lignínu sme nadbytok chlóru viazali pridaním vodného roztoku kyslíčnika siričitého. Potom sme nezoxydované zložky vytrepávali benzénom alebo éterom.

Od tohto postupu sme museli upustiť z niekoľkých dôvodov. Najprv sme prešli namiesto rozpúšťania v metanole na rozpúšťanie v sodnom lúhu, lebo metanol nebolo vždy možné použiť v prípade izolovaného lignínu, ba vyžadoval aj značné zvýšenie prísady chlór. Na oxydáciu sme namiesto chlóróru zaviedli kyslíčnik chloričitý, pretože tento pôsobí omnoho rýchlejšie a okrem toho prakticky neúčinkuje na alifatické látky, ku ktorým treba zaradiť živočíšne zložky extraktu. Napokon sme namiesto vytrepávania zaviedli filtrovanie pomocou sklenených filtrov po okyslení alkalického roztoku a po zoxydovaní lignínovej zložky, pretože z lignínu po oxydácii prechádzali do rozpúšťadla neprchavé látky. Celkový postup bol takýto:

Extrakt sme stanovovali z 20 g absolútne suchej celulózy a po zväžení sme ho rozvarením rozpustili v 50 ml 0,2 % sodného lúhu. Po ochladení sme extrakt okyslili zriedenou kyselinou octovou na pH asi 4, načo sme pridali 0,2 g chloritanu sodného v podobe vodného roztoku a ekvivalentné množstvo chlórnanového roztoku. Nechali sme 1/2 hod. stáť v uzavretej nádobe za studena, potom sme pridali tuhý siričitan sodný pre viazanie aktívneho chlóróru a filtrovali cez sklenený filtračný téglík G3. Tým sme na filtri zadržali živice. Po premytí a vysušení zvyšok na filtri sme rozpúšťali benzén-alkoholovou zmesou a roztok zachytili v pôvodnej extrakčnej banke. Po vysušení sme znovu vážili.

Lignín sme určovali v 5 g absolútne suchej celulózy tak, že sme vzorku vopred ovlhčili 40 ml 50 % kyseliny sírovej a dôkladne rozvláknili. Potom sme po malých čiastkach pridali dovedna 35 ml 96 % kyseliny sírovej a chladili tak, aby teplota nestúpila nad 30 °C. Nakoniec sme ochladili na 20 °C a nechali 2 hod. stáť. Nato sme zriedili vodou na 700 ml, zahriali do varu, nechali cez noc stáť, filtrovali cez sklenený téglík G4, premyli, vysušili a vážili. Tým sme zistili lignín so živicom. Potom sme téglík s lignínom a živicom vložili do 0,2 %-ného NaOH a varili tak dlho, až sa zvyšok na filtri prakticky rozpustil. Nato sme roztok ochladili a oxydovali kyslíčnikom chloričitým tak ako v prípade stanovovania extraktov. Po oxydácii v kyslom prostredí sme zakalený roztok filtrovali cez ten istý filtračný téglík a po vysušení tak isto rozpúšťali v benzén-alkoholovej zmesi, načo sme po vysušení vážili. Takto sme zistili váhu živice, ktorú sme odpočítali od prv nájdenej váhy lignínu so živicom.

Aby sme sa presvedčili o správnosti našich predpokladov o vlastnostiach obidvoch látok, urobili sme tieto pokusy:

Smrekové drevo sme predvarili sulfitovou varnou kyselinou a dovarili sodným lúhom. Z alkalického výluhu sme vyžrážali alkalilignín a po vysušení sme z neho oddelili zložku rozpustnú v metanole. Takýto vysušený lignínový preparát sme extrahovali chloridom uhličitým, potom sme ho rozpustili v malom množstve NaOH a po vyžrážaní kyselinou, octovou sme oxydovali tak isto kyslíčnikom chloričitým, ako sme už uviedli. Po 1/2 hod.

Tabuľka 1

Rozdelenie lignínu a živíc získaných z bielených celulóz

Vzor- ka	Lignín bez extrakcie %			BA-extrakt %			Éterový extrakt %			CCl ₄ -extrakt %		
	celkový	z toho		celkový	z toho		celkový	z toho		celkový	z toho	
		živice	lignín		živice	lignín		živice	lignín		živice	lignín
A	0,76	0,50	0,26	0,62	0,48	0,14	0,44	0,42	0,02	0,42	0,41	0,01
B	0,45	0,23	0,22	0,54	0,38	0,16	0,41	0,38	0,03	0,28	0,26	0,02
C	0,34	0,16	0,18	0,40	0,30	0,10	0,31	0,26	0,05	0,25	0,23	0,02

Tabuľka 2

Rozdelenie lignínu a živíc získaných z extrahovaných celulóz

Vzor- ka	Lignín po extrakcii Ba-zmesou %			Lignín po extrakcii éterom %			Lignín po extrakcii chloridom uhl. %		
	celkový	z toho		celkový	z toho		celkový	z toho	
		živice	skutočný lignín		živice	skutočný lignín		živice	skutočný lignín
A	0,19	0,06	0,13	0,32	0,09	0,23	0,37	0,10	0,27
B	0,13	0,05	0,08	0,20	0,04	0,16	0,29	0,13	0,16
C	0,08	0,02	0,06	0,18	0,04	0,14	0,22	0,04	0,18

Tabuľka 3

Rozloženie skutočného obsahu lignínu na zvyšok v extrahovanej celulóze a na extrakt

Vzorka	Skutočný lignín bez extrakcie	Skutočný obsah lignínu po extrakcii %			Obsah lignínu v extrakte %			Spolu, celkový obsah skutočného lignínu %		
		BA-zmesou	éterom	CCl ₄	BA-zmesou	éterom	CCl ₄	BA-zmesou	éterom	CCl ₄
A	0,26	0,13	0,23	0,27	0,14	0,02	0,01	0,27	0,25	0,28
B	0,22	0,08	0,16	0,16	0,16	0,03	0,02	0,24	0,19	0,18
C	0,18	0,06	0,14	0,18	0,10	0,05	0,02	0,16	0,19	0,20

Tabuľka 4

Rozloženie živíc na lignín izolovaný z extrahovanej celulózy a na extrakt

Vzorka	Skutočný obsah živíc v ligníne z celulózy extrahovanej %			Skutočný obsah živíc v extrakte %			Spolu, celkový obsah extraktívnych látok %		
	BA-zmesou	éterom	CCl ₄	BA-zmesou	éterom	CCl ₄	BA-zmesou	éterom	CCl ₄
A	0,06	0,09	0,10	0,48	0,42	0,41	0,54	0,51	0,51
B	0,05	0,04	0,13	0,41	0,38	0,26	0,46	0,42	0,39
C	0,02	0,04	0,04	0,30	0,26	0,23	0,32	0,30	0,27

oxydácii prešiel lignín úplne do roztoku a nezanechal na filtri nijaký zväžitelný zvyšok. Týmto sme dokázali, že zvolený spôsob oxydácie skutočne odstraňuje tie formy lignínu, ktoré sa môžu v bielenej celulóze vyskytnúť.

Pripravili sme extrakt z bielenej celulózy pomocou chloridu uhličitého a benzén-alkoholovej zmesi. Tieto extrakty sme rozpustili v malom množstve sodného líhu a bez oxydácie sme ich vyžrážali kyselinou octovou. Filtrovaním, sušením a rozpúšťaním v benzén-alkoholovej zmesi sme v oboch prípadoch získali celé množstvo kvantitatívne späť, čo je dôkazom, že náš predpoklad o nerozpustnosti týchto látok v kyslom prostredí bol správny.

Extrakt v chloride uhlíčitom sme podrobili oxydácii opísaným spôsobom, pričom strata na váhe bola veľmi nízka. Potom sme na extrakt znovu pôsobili 1/2 hod. kyslíčnikom chloriditým a po zistení váhy sme oxydáciu opakovali ešte tretíkrát, avšak s predĺžením doby na 2 hod. Po druhej a tretej oxydácii neprejavila sa už nijaká strata na váhe, čo znamená, že po odstránení lignínových látok je zvyšok dostatočne odolný voči oxydácii kyslíčnikom chloriditým.

Uvedeným spôsobom sme preskúšali tri vzorky celulózy, a to jednu tuzemskú s obsahom α -celulózy asi 89 % a dve cudzie s obsahom α -celulózy 91 a 93 % (vzorky A, B, C). Extrahovali sme benzén-alkoholovou zmesou, éterom a chloridom uhličitým a lignín sme stanovili jednak v celulóze neextrahovanej, jednak po extrakcii týmito tromi rozpúšťadlami.

Oxydáciu extraktov a „lignínov“ opísaným spôsobom rozdelili sme ich na podiel extraktívnych látok a na podiel lignínu (tab. 1 a 2). Spočítaním týchto podielov v extrakte a v „ligníne“ stanovenom po extrakcii tým istým rozpúšťadlom získali sme hodnoty, ktoré by mali udávať skutočný obsah lignínu, ako aj extraktívnych látok (živíc) v skúšaných celulózach. Keby to tak bolo, mali by takéto hodnoty navzájom súhlasiť po použití ktoréhokoľvek rozpúšťadla, prirodzene v rámci experimentálnych chýb (tab. 3 a 4). Lignínový podiel „lignínu“ stanoveného bez extrakcie mal by ukazovať skutočný obsah lignínu a mal by sa výškove zhodovať s uvedenými súčtami pre lignín po extrakcii.

Z výsledkov vidieť, že s klesajúcou polárnosťou rozpúšťadla v poradí benzén-alkoholová zmes—éter—chlorid uhčitý klesá lignínový podiel v extrakte a naopak stúpa obsah skutočného lignínu v „ligníne“. Ani jedno rozpúšťadlo nerozpustí živичné látky úplne, a to tým menej, čím je menej polárne, a naopak rozpustí tým viac lignínových látok, čím je polárnejšie.

Výsledky ďalej potvrdzujú, že lignín zistený v „ligníne“ bez extrakcie sa výškove zhruba zhoduje s lignínom vypočítaným z lignínového podielu extraktu a „lignínu“ určeného po extrakcii. Čím vyšší je skutočný obsah lignínu, tým lepšia je táto zhoda. Naproti tomu s klesajúcim obsahom lignínu sa viac prejavujú experimentálne chyby, ktoré však pri našich pokusoch neprekročili $\pm 10\%$. Podobne aj celkový obsah živíc vypočítaný zo živичných podielov extraktu a „lignínu“ súhlasí pre tri použité rozpúšťadlá tým lepšie, čím vyšší je ich obsah.

Z výsledkov ďalej vyplýva, že nie je možné navrhnúť určité rozpúšťadlo, ktorým by sa obsah lignínu v extrakte a obsah živíc v „ligníne“ v každom prípade vykompenzoval, lebo výška týchto podielov závisí zrejme aj od povahy skúšanej celulózy. Najlepšie takejto požiadavke vyhovuje éter, keďže pri jeho použití sa v niektorých prípadoch zistila výška extraktu veľmi blízka skutočnému obsahu živíc a na druhej strane po extrakcii éterom sa zistil obsah lignínu blízky skutočnému obsahu lignínu v skúšanej celulóze. Éter by sa teda mohol používať ako rozpúšťadlo, ktoré by umožnilo získať výsledky najbližšie skutočnému obsahu živíc a lignínu.

Зáver

Pre zistenie skutočného obsahu extraktívnych látok a lignínu v bielenej viskózovej celulóze navrhujeme oddeľovanie týchto dvoch skupín za použitia oxydácie kyslíčnikom chloričitým opísaným spôsobom. Pre bežné určovanie extraktívnych látok a lignínu navrhujeme extrahovať éterom a lignín určovať po takejto extrakcii. Takto získame výsledky stojace najbližšie skutočnosti a dopustíme sa najmenej chyby čo do skutočného obsahu stanovovaných látok.

Сúhrн

Bežné metódy na stanovenie lignínu v bielenej celulóze nedávajú správne výsledky, lebo po hydrolýze silnými kyselinami prejde do zrazeniny vždy aj časť živичných látok. Ani bežné extrakčné metódy neudávajú správny obsah živичných látok, lebo každé rozpúšťadlo rozpustí aj niečo lignínových látok a na druhej strane zanechá časť živíc nerozpustenú.

Na oddelenie lignínu od živíc sa použil postup založený na rozpúšťaní v slabom lúhu, oxydácii kyslíčnikom chloričitým po okyslení, odfiltrovaní vylúčených živíc, načo sa po vysušení vykonalo rozpúšťanie v benzén-alkohole. Takto sa spracovali jednak extrakty, jednak izolované ligníny, pričom sa získali čísla pre skutočný obsah lignínu a živíc.

K takýmto skutočným obsahom uvedených zložiek najbližšie sú výsledky získané použitím éteru ako rozpúšťadla, takže extrakt zhruba odpovedá skutočnému obsahu živíc a lignín určený po extrakcii éterom je blízky skutočnému obsahu lignínu. Pre bežné skúšanie bielených viskózových celulóz sa preto odporúča použitie éteru ako extrahovadla a stanovenie lignínu po takejto extrakcii.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛИГНИНА В ОТБЕЛЕННОЙ ВИСКОЗНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

И. СЛАВИК, Л. КУНИАК

Отделение дерева, целлюлозы и искусственных волокон Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Обычные методы для определения лигнина в отбеленной целлюлозе не дают правильных результатов, так как после гидролиза сильными кислотами переходит в осадок всегда и часть смолистых веществ. То же и обычные экстракционные методы не дают правильное содержание смолы, потому что каждый растворитель переводит в раствор часть лигниновых веществ а с другой стороны часть смолы остается нерастворенной.

К отделению лигнина от смолы был применен способ растворения в слабом щелоке, окисдированием двуокисью хлора по окислению, фильтрацией выделенной смолы и по высушиванию растворением в бензоловом спирте. Таким образом были обработаны отчасти экстракты, отчасти изолированные лигнины и были получены результаты, указывающие на действительное содержание лигнина и смолы.

К таким действительным содержаниям этих составных частей приближаются результаты, полученные при применении эфира как растворителя, так что экстракт в грубых чертах отвечает действительному содержанию смолы а лигнин, определенный после экстракции эфиром, приближается к действительному содержанию лигнина. Для обычного исследования отбеленных вискозных целлюлоз поэтому рекомендуется применение эфира, как экстрагирующего вещества а определение лигнина проводить после таковой экстракции.

Поступило в редакцию 27. 4. 1956 г.

ÜBER DIE BESTIMMUNG DES LIGNINS IN GEBLEICHTEM VISCLOSEZELLSTOFF

I. SLÁVIK, L. KUNIAK

Abteilung für Holz, Zellulose und Kunstfasern des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die üblichen Methoden der Ligninbestimmung in gebleichtem Zellstoff führen zu unrichtigen Ergebnissen, denn nach der Hydrolyse mit starken Säuren geht stets auch ein Teil der harzigen Stoffe in den Niederschlag über. Ebenso geben die üblichen Extraktionsmethoden nicht den richtigen Gehalt an harzigen Stoffen an, nachdem jedes Lösungsmittel auch etwas von den Ligninstoffen auflöst und andererseits ein Teil des Harzes ungelöst bleibt.

Zur Trennung des Lignins von den Harzen verwendet man das Verfahren des Lösens in schwacher Lauge, der Oxydation mit Chlordioxyd nach dem Ansäuern, des Abfiltrierens der ausgeschiedenen Harze und, nach dem Trocknen, des Lösens in Benzol-Alkohol. In dieser Weise wurden einerseits Extrakte und andererseits isolierte Lignine behandelt, wodurch Zahlen für den tatsächlichen Gehalt an Lignin und Harzen erhalten wurden.

Dem tatsächlichen Gehalt dieser Bestandteile liegen am nächsten jene Ergebnisse, die bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel erhalten wurden, so dass man sagen kann, dass der Extrakt ungefähr dem tatsächlichen Harzgehalt entspricht und dass das Lignin nach der Ätherextraktion sehr nahe dem tatsächlichen Ligningehalt liegt. Für die laufende Prüfung gebleichter Viscosezellstoffen wird deshalb die Verwendung von Äther als Extraktionsmittel und die Bestimmung des Lignins nach einer solchen Extraktion empfohlen.

In die Redaktion eingelangt den 27. 4. 1956

LITERATÚRA

1. Fínska metóda A 4053/1940. — 2. Fínska metóda A 4051/1940. — 3. Švédská metóda CCA 5/1940. — 4. Americká metóda Tappi T 222 m-43. — 5. Noll A., Bolz F., Fiedler H., Papierfabrikant 30, 613 (1932). — 6. Bartunek R., Cellulosechemie 25, 56 (1944). — 7. Giertz H. W., Zpráva švédského drevárskeho výskumného ústavu, č. 7, 1945.

Došlo do redakcie 27. 4. 1956