

UDK: 630*813.6:661.728

Vpliv vode, piridina in dioksana na celulozo

Influence of water, pyridine and dioxane on cellulose

avtorja: prof. dr. **Vesna TIŠLER, Miro TOMAŽIČ**, univ. dipl. inž. les., Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina cesta VIII/34, 1000 Ljubljana

izvleček/Abstract

Na podlagi pregledane literature smo ugotovili, da voda, piridin in dioksan različno delujejo na celulozo. Voda povzroča nabrekanje celuloze. Piridin se adsorbira na celulozo, vendar povzroča manjše nabrekanje kot voda. Dioksan ne more tvoriti vodikovih vezi. Zaradi tega se ne more adsorbirati na celulozo, le vključi se lahko v celulozno zgradbo.

At reviewing the literature it was established that water, pyridine and dioxane have different effects on cellulose. Water causes swelling of cellulose. Pyridine adsorbes on cellulose, but its swelling effect is lesser than at water. Dioxane can not form hydrogen bonds. For that reason it can not adsorb on cellulose, it may incorporate itself into cellulose's structure.

Ključne besede: celuloza, voda, piridin, dioksan

Keywords: cellulose, water, pyridine, dioxane

1. UVOD

Les lahko tehnično definiramo kot trdno vlakneno snov pod skorjo debel in vej. Celična stena lesa je zgrajena iz različnih polimerov. Ti polimeri so lignin, celuloza ter različni tipi hemiceluloz. Njihove lastnosti zelo vplivajo na fizikalne in kemične karakteristike lesa.

Razgradnja lignina, celuloze ali hemiceluloz močno spremeni lastnosti lesa. Njihovo degradacijo lahko zmanjšamo z ustrežno kemično obdelavo, ki je lahko tudi tako imenovana modifikacija lesa. Kemična modifikacija lesa je definirana kot splet reakcij med reaktivnimi deli polimerov celične stene in kemičnimi reagenti. Pri teh postopkih lahko uporabljamo tudi katalizator (Roger, 1998).

Modifikacija lesa je pri obdelavi z različnimi materiali zelo pomembna in se v literaturi pogosto pojavlja. Izvajamo jo lahko v različnih medijih, kar vpliva na potek reakcij. Ker se nameravamo v bodoče poglobljeno ukvarjati s kemično modifikacijo lesa, smo se na začetku odločili za preučevanje delovanja različnih topil. Izbrali smo vodo, piridin in dioksan. Ker je les preveč zapleten

sistem, smo vpliv teh treh topil raziskovali le na najpomembnejšem polimeru celične stene, to je na celulozi.

2. CELULOZA

Celuloza je najbolj razširjen organski material na Zemlji. Vsebujejo jo visoko razvite drevesne vrste kot tudi primitivne morske rastline, bičkarji in bakterije. Celuloza, ki je bila odkrita v živalskem svetu, je enaka rastlinski celulozi. Velik delež celuloze najdemo v bombažu; najmanj pa je vsebujejo mahovi, preslice ter bakterije (preglednica 1).

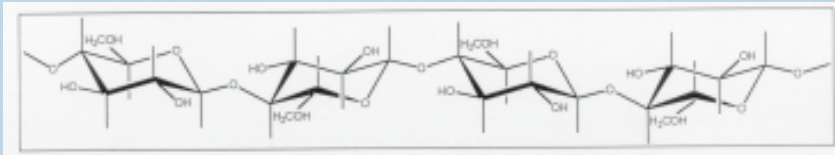
Delež celuloze je različen med različnimi rastlinskimi materiali in tudi variira znotraj ene skupine materialov (preglednica 2).

□ Preglednica 1. Variiranje deleža celuloze pri različnih materialih (Fengel, Wegener, 1984)

Rastlinski material	Celuloza (%)
Bombaž	95-99
Bambus	40-50
Les	40-50
Skorja	20-30
Mahovi	25-30
Preslica	20-25
Bakterije	20-30

□ **Preglednica 2.** Kemična sestava smrekovega in bukovega lesa (Fengel, Wegener, 1984)

Les	Celuloza (%)	Lignin (%)	Polioze (%)	Pepel (%)
Smreka	40,4	28,0	31,1	0,5
Bukev	43,3	24,4	31,8	0,5



□ **Slika 1.** Stereokemijska formula celuloze (Fengel, Wegener, 1984)

2.1. SESTAVA CELULOZE

Celuloza je homopolisaharid sestavljen iz β -D-glukopiranoznih enot, povezanih z (1 - 4)-glukozidnimi vezmi (slika 1). Od drugih rastlinskih polisaharidov se razlikuje po tem, da je sestavljena iz zelo dolgih molekulskih verig, vsebuje le eno ponavljajočo se heksozno enoto in je pretežno kristalinična.

2.1.1. Molekulska masa

Poznamo povprečno številčno molekulsko maso \bar{M}_n in povprečno masno molekulsko maso \bar{M}_w . Razmerje \bar{M}_w/\bar{M}_n je mera za polidisperznost, ki odgovarja širini porazdelitve molekulskih mas in znaša za tipični polimer od 1,5 - 2,0 do 20 - 50. Če sta \bar{M}_w in \bar{M}_n enaki, pomeni da je sistem monodisperzen in je razmerje enako ena. Za celulozni nitrat znaša razmerje \bar{M}_w/\bar{M}_n 1,8. Celulozo lahko opredelimo tudi s stopnjo polimerizacije. Stopnja polimerizacije DP (degree of polymerization) nam pove koliko glukozidnih enot je med seboj povezanih v molekulo.

$$DP = \frac{\text{molekulska masa celuloze}}{\text{molekulska masa glukozne enote}}$$

Dolžina posamezne celulozne verige z DP 14.000 znaša 7,2 μm . Če to vrednost primerjamo z vzdolžnim in

prečnim premerom glukozne enote, predstavlja 14.000 kratno ali 7.000 kratno vrednost. Iz podatkov lahko vidimo, da se celuloza sestoji iz izredno dolgih molekul, povezanih v verigo, ki ima obliko traku.

2.1.2. Vodikove vezi

Stabilnost dolgih molekulskih verig je odvisna od prisotnosti funkcionalnih skupin, ki ne reagirajo ena z drugo, ampak so povezane z vodikovimi vezmi. Na vsako glukozno enoto so vezane tri hidroksilne skupine. Te OH- skupine niso pomembne samo za kristalinično zgradbo, temveč so od njih odvisne tudi kemične in fizi-

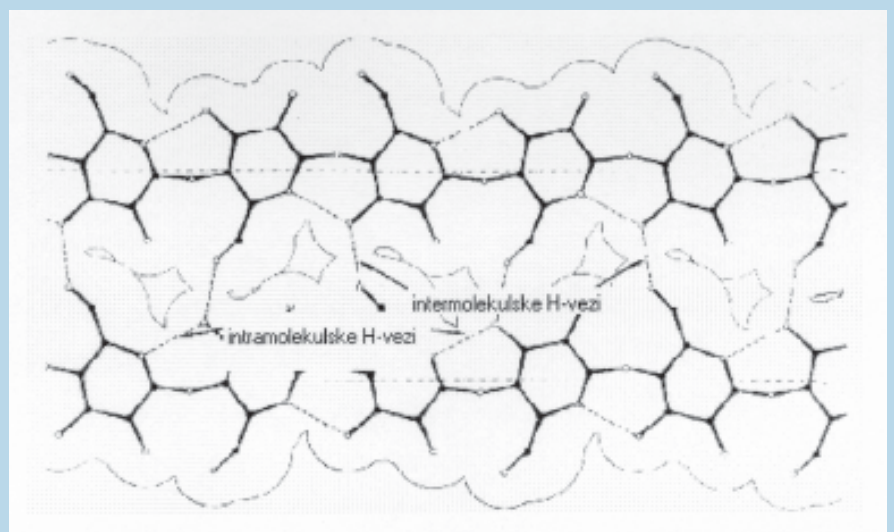
□ **Preglednica 3.** Energija različnih vezi (Stuart, 1967; Cotton, Wilkinson, 1974, cit. po Fengel, Wegener, 1984).

Vezi	Sestava	Energija $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
V.d.Waals	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tekočina}}$	0,155
$\text{O}\cdots\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{tekočina}}$	15
$\text{O}\cdots\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ (Celuloza)	28
$\text{N}\cdots\text{N}$	Melamin	25
O-H		460
C-O		356
C-H		414

kalne lastnosti. Primerjava energije vezi med različnimi atomi kaže, da je energija vodikove vezi 10-krat manjša kot kovalentna vez, ter da je 20-krat močnejša od Van-der-Waalsove vezi (preglednica 3.).

Domnevamo lahko, da je energija vezi med celuloznimi OH- skupinami enaka ali pa tudi včasih večja kot pri OH- skupinah alkohola. Energija vodikovih vezi med vodo in celulozo je 25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Celulozne molekule močno težijo k nastanku intramolekulskih in intermolekulskih vodikovih vezi. Prve so v sami celulozni molekuli, druge pa



□ **Slika 2.** Intramolekulske in intermolekulske vezi dveh celuloznih molekul (Fengel, Wegener, 1984)

so med sosednjimi molekulami celuloze (slika 2). Vsaka glukozna enota lahko tvori dve intramolekulski vodikovi vezi: O3-H...O5 in O2-H...O6 in eno intermolekulsko vodikovo vez, ki nastane med O6-H...O3. Intramolekulske vezi dajo osnovni verigi določeno togost, medtem ko intermolekulske vezi povzročijo supramolekulsko strukturo.

3. LASTNOSTI TOPIL

3.1. VODA

Voda je nenavadna tekočina. Razen izjemno visokega vrelišča in izparilne entalpije ima še nekaj anomalnih lastnosti. V primerjavi s tekočinami s primerljivimi molskimi masami ima voda veliko specifično toploto 4,18 kJ/kg. Naslednja anomalna lastnost je, da ima led za približno 9 % manjšo gostoto od tekoče vode pri 0°C (0,920 g/cm³). Povezovanje molekul vode ni mogoče razlagati le z molekulskimi vezmi. Voda je odlično topilo, ker ima polarne molekule. Dipolni moment je 6,3 $\times 10^{-30}$ Cm ali 1,9 D. Zlasti dobro se topijo v vodi nekateri ionski kristali in močno polarne molekule. Pogosto raztopljene snovi protolitsko reagirajo z vodo (Lazarini in Brenčič, 1984) (preglednica 4).

3.2. PIRIDIN

Piridin je obarvano organsko topilo neprijetnega vonja. Pridobivajo ga iz surove katanove smole ali z organsko sintezo. Piridin se uporablja kot surovina za sintezo vitaminov, dišav, lepil, insekticidov in herbicidov. Piridin lahko nastane pri razpadu mnogih naravnih materialov. Zelo je hlapen ter topen v vodi. V zraku je lahko nekaj mesecev ali let preden razpade. Dobro prodira tudi v zemljo. V vodi ali zemlji lahko razpade že v nekaj dneh ali mesecih, če ga razgradijo

□ Preglednica 4. Lastnosti vode (Lazarini, Brenčič, 1984; Burdick & Jackson 2000)

Ime	Molska masa (g/mol)	Ledišče °C	Vrelišče °C	Gostota (g/ml)	Molarni volumen	Dielektrična konstanta	Polarni indeks P'	Dipolni moment
Voda	18,016	0	100,0	1,00	nizek	80,1	10,2	1,9

□ Preglednica 5. Lastnosti piridina (Pyridine Solvent Properties, Burdick & Jackson 2000)

Ime	Molska masa (g/mol)	Ledišče °C	Vrelišče °C	Gostota (g/ml)	Molarni volumen	Dielektrična konstanta	Polarni indeks P'	Dipolni moment
Piridin	79,1	-42	115,5	0,98	nizek	12,4	5,3	2,37

□ Preglednica 6. Lastnosti 1,4-dioksana (1,4-Dioxan, 2001; Burdick & Jackson, 2000)

Ime	Molska masa (g/mol)	Ledišče °C	Vrelišče °C	Gostota (g/ml)	Molarni volumen	Dielektrična konstanta	Polarni indeks P'	Dipolni moment
1,4-dioksan	88,11	11,8	101	1,03	nizek	2,25	4,8	0,45

mikroorganizmi. Piridin se ne vgrajuje v rastline in živali (Pyridine, 1992) (preglednica 5).

3.3. DIOKSAN

1,4-dioksan je obarvana tekočina nežnega eteričnega vonja. V vodi in v večini organskih topil je neomejeno topen. 1,4-dioksan tvori z vodo in drugimi organskimi topili azeotropne zmesi. Ker je zelo higroskopičen in reagira z vodo, tvori v prisotnosti zraka eksplozivne peroksidge. 1,4-dioksan se uporablja kot topilo za olja, lepila, voske, celulozne estre in etre. Uporablja se tudi za stabilizacijo topil. Majhen delež dioksana na enoto volumna že stabilizira klorirana topila. (Acute Toxicity Summary, 1992; Ntp Chemical Repository, 1991) (preglednica 6).

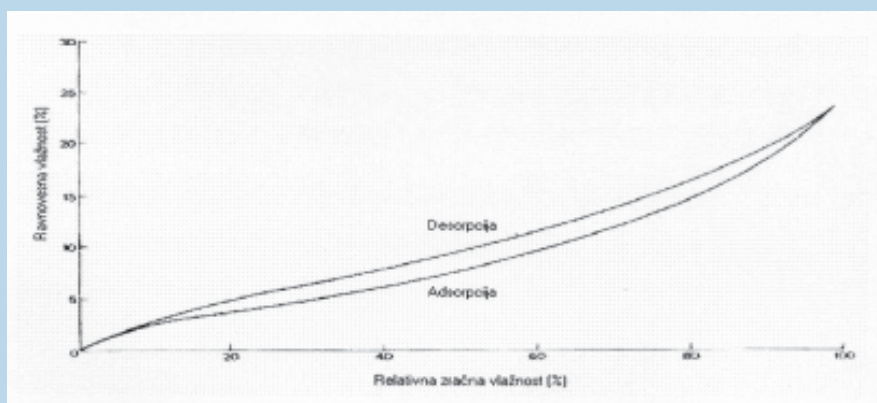
4. VPLIV VODE, PIRIDINA IN DIOKSANA NA CELULOZO

West in Banks (1998) sta predlagala enostavni model za interpretacijo

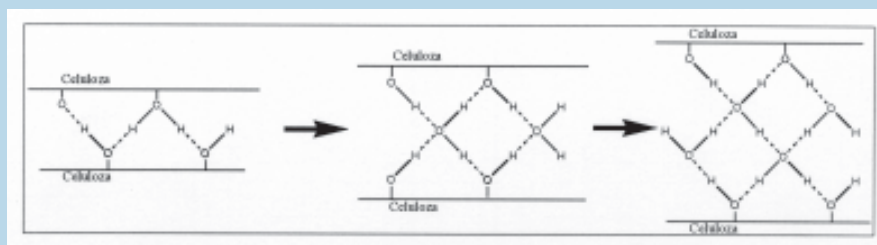
nabrekanja lesa s kakršnokoli tekočino. Predpostavila sta, da sta reaktanta organsko topilo in suha celična stena. Hidroksilne skupine v celični steni so med seboj povezane z vodikovimi vezmi, medtem ko je privlak med molekulami topila posledica interakcij dipol-dipol. Med reakcijo topilo - celična stena, se vodikove vezi pretrgajo, kar zahteva določeno energijo. Nastane nabrekli produkt, v katerem so molekule topila vezane na hidroksilne skupine z vodikovimi vezmi.

4.1. VPLIV VODE NA CELULOZO

Vodikove vezi ne obstajajo samo med celuloznimi OH- skupinami, temveč tudi med OH- celuloze in OH- vode. Odvisno od prostornine je lahko na površino celulozne molekule vezana z vodikovo vezjo ena sama molekula vode ali pa skupina molekul vode. Adsorpcija vode je odvisna od prostih OH- skupin na celulozni molekuli, ki niso vezane med sabo. V nasičenem



□ Slika 3. Adsorpcija in desorpcija vode na celulozi (Dinwoodie, 2000)



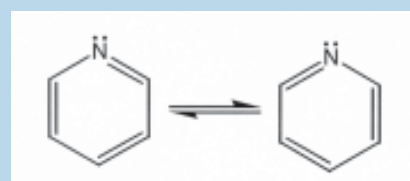
□ Slika 4. Vodikove vezi pri adsorpciji vode na dveh sosednjih celuloznih površinah (Fengel, Wegener, 1984)

stanju so vse hidroksilne skupine stenskih sestavin nasičene z adsorbirano vodo. Pri sušenju hidroksilne skupine oddajajo vodo, in se zaradi krčenja celične stene približajo ter medsebojno zasitijo. Pri naslednji adsorpciji vse hidroksilne skupine niso takoj v stanju vezati vodo, zato je ravnovesna vlažnost v poteku adsorpcije nižja. To lahko prikažemo z adsorpcijsko in desorpcijsko izotermo. Adsorpcijska izoterma tvori z desorpcijsko izotermo histerezno zanko (slika 3).

Posledica adsorpcije vode je nabrekanje celuloze. Kristaliti vežejo vodo z vodikovimi vezmi le na svoji površini. Pri adsorpciji se voda veže na hidroksilne skupine, celulozna kristalna mreža se širi, celična stena nabreka (slika 4).

4.2. VPLIV PIRIDINA NA CELULOZO

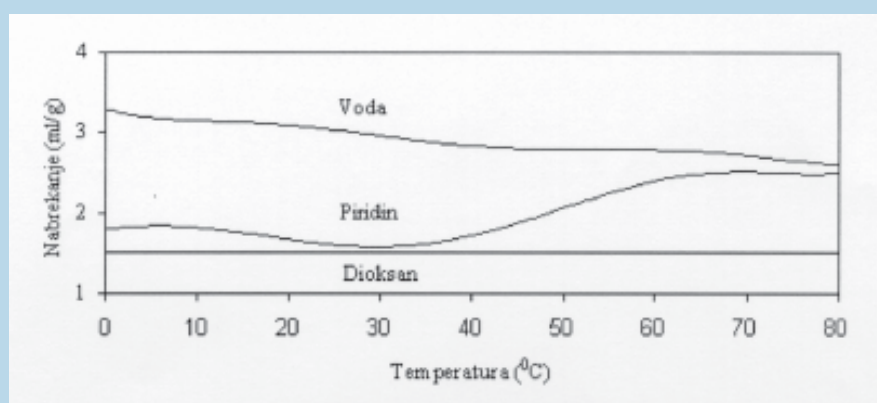
Piridin spada med heterociklične aromatske spojine. Je šibka baza. Dušikov atom vsebuje prosti elektronski par, ki se ne vključuje v π sistem in na aromatski značaj piridina ima le malo vpliva. Dušikov



□ Slika 5. Hibrid dveh benzeno podobnih razporeditvenih struktur piridina (Carey, 1996)

atom v piridinu je sp^2 hibridiziran (Carey, 1996). Molekulo lahko prikažemo kot hibrid dveh benzeno podobnih razporeditvenih struktur (slika 5).

Ker piridin vsebuje NH- skupine, se lahko adsorbira na celulozo in poveže z vodikovimi vezmi in povzroči nabrekanje celuloze. Richter in sod. (1957) so ugotovili, da piridin nabreka mercejirano celulozo. Nabrekanje celuloze je počasno pri sobni temperaturi. Tudi po 30 dneh pri sobni temperaturi, piridin ne nabreka celuloze toliko, kot s potopitvijo le-te v vodo. Podoben pojav sta opazila Chitumbo in Brown (1974). Nabrek celuloze v piridinu je počasen do prehoda temperature 24°C , ker OH- skupine celuloze, povezane z vodikovimi vezmi zadržujejo molekule piridina. Ko se temperatura dvigne, postanejo interakcije med NH- skupinami in OH- skupinami celuloze energetsko ugodne in piridin



□ Slika 6. Nabrekanje celuloze z različnimi topili (Chitumbo, Brown, 1974)

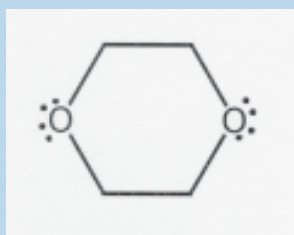
se lahko adsorbira. Število vključenih molekul piridina se poveča z zvišanjem temperature, kar prikazuje slika 6. Larsson in Stenius (1987) sta ugotovila, da adsorpcija piridina v začetku strmo narašča in se kasneje ustali. Časovno traja več ur in še po 24 urah ni zaključena. Ko se piridin adsorbira na celulozo, omogoči vstop drugih reagentov v les in istočasno lahko kot nukleofil katalizira reakcijo (Hill in sod., 1998) (slika 6).

Larsson in Stenius (1987) sta ugotovila, da obstaja velika razlika v afiniteti celuloze do topil. To sta poskušala razložiti z uporabo kislinsko - bazične teorije. Ker je piridin organska baza, je akceptor celuloznega protona, kar pripelje do njegove adsorpcije.

4.3. VPLIV DIOKSANA NA CELULOZO

Ponavadi organske spojine nimajo več kot eno etersko vez. To ne velja za dieter 1,4-dioksan (slika 7).

Iz njegove zgradbe lahko razberemo, da ni aromatska spojina kot piridin, pač pa ciklični dieter, ki je poznan kot zelo dobro organsko topilo. Kljub temu, da ima vsak kisikov atom v dioksanu kar dva prosta elektronska para (slika 7), so poizkusi pokazali, da to dejstvo na nabrekanje celuloze bistveno ne vpliva (slika 6). Vstop v celulozno kristalno mrežo je oviran z relativno velikostjo molekule dioksana (Chitumbo in Brown, 1974). Z zvišanjem temperature se nabre-



□ Slika 7. Dieter 1,4 - dioksan (Carey, 1996)

kanje ne spreminja. Dioksan ne vsebuje OH- skupin, zato se na celulozo ne more adsorbirati, le vključi se lahko v celulozno zgradbo. Iz celuloze ga ne moremo odstraniti, tudi če uporabimo sušenje v visokem vakuumu. Za nepolarna topila velja, da preprečujejo nastanek intermolekulskih vodikovih vezi. S tem so OH- skupine celuloze proste in reaktivne (Richter in sod., 1957). Možne so številne modifikacije.

5. SKLEP

Celulozna kemija in tehnologija imata že zelo dolgo zgodovino in prinašata poleg najvažnejšega papirja še industrijske produkte imenovane celulozni derivati. Sem spadajo številni estri in etri celuloze, ki imajo še danes pomembno komercialno vrednost. V nekaterih primerih so derivati samo vmesni produkt. Če celulozo predelujemo v druge produkte, nas velikokrat zanima, kakšno je njeno obnašanje v topilih. Pregledali smo dostopno literaturo in obdelali vpliv vode, piridina in dioksana na celulozo. Posledica adsorpcije vode je nabrekanje celuloze. Kristaliti vežejo vodo z vodikovimi vezmi na svoji površini. Pri adsorpciji se voda veže na hidrosilne skupine, celulozna kristalna mreža se širi, celična stena nabreka. Piridin je baza. Ima sposobnost tvorjenja vodikovih vezi, kar pomeni, da se zelo dobro adsorbira na OH- skupine celuloze. Omogoča vstop drugih reagentov ter lahko katalizira nekatere reakcije. Piridin se uporablja kot topilo in katalizator pri sililiranju, ki je ena od možnosti modifikacije celuloze oziroma lesa. Dioksan je velika molekula. Ima nizko dielektrično konstanto in ne more tvoriti vodikovih vezi. Zaradi tega se ne more adsorbirati na celulozo, le vključi se lahko v celulozno zgradbo. Ker je nepo-

laren, preprečuje nastanek intermolekulskih vodikovih vezi in s tem povzroči reaktivnost OH- skupin celuloze. Na ta način so omogočene številne modifikacije celuloze. Zaključimo lahko, da sta piridin in dioksan primerna za modifikacijo celuloze. Oba povečata reaktivnost celuloze s svojo prisotnostjo v kristalni mreži. V nasprotju z omenjenima topiloma, se voda adsorbira na OH- skupine celuloze z dodatnimi vodikovimi vezmi kar zmanjšuje zmožnost modifikacije celuloze.

literatura

1. **Acute Toxicity Summary. 1992.** http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/pdf/123911A.pdf (17. jan. 2002).
2. **Burdick & Jackson 2000.** Solvent physical properties <http://www.bandj.com/BSolvents/Solvents/Pyridine/Pyridine.htm> (18. feb. 2002)
3. **Burdick & Jackson 2000.** Solvent physical properties <http://www.bandj.com/BSolvents/Solvents/14Dioxane/14Dioxan1.htm> (18. feb. 2002)
4. **Burdick & Jackson 2000.** Solvent physical properties <http://www.bandj.com/BSolvents/Solvents/Water/Water.htm> (18. feb. 2002)
5. **Carey, A. Francis 1996.** Organic Chemistry. Third edition. The McGraw Hill Companies, University of Virginia, 1151 str.
6. **Chitumbo, K.; Brown, W. 1974.** J. Poly. Sci, Symposia No. 47, 261-268
7. **Dinwodie, J. 2000.** Timber: its nature and behavior 2nd ed. London, E & FN Spon: 257 str.
8. **Hill, C.A.S.; Jones, D.; Strickland, G. in N.S. Cetin 1998.** Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforchung*, 52 (6), 623-629
9. **Fengel, D.; Wegener, G. 1984.** 1 Wood, Chemistry Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1984 str. 611
10. **Larsson, A.; Stenius, P. 1987.** Sorption of small organic molecules by cellulose from hexane solutions. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 3, 87-91
11. **Lazarini, F.; Brenčič, J. 1984.** Splošna in anorganska kemija. Ljubljana, DZS: 547 str.
12. **Ntp Chemical Repository (Radian Corporation, August 29, 1991)** 1,4-Dioxane http://15798.10.135/NTP_Reports/NTP_Chem_H&S/NTP_Chem1/Radian123-91-1.txt (18. feb. 2002)
13. **Pyridine Solvent Properties.** <http://www.bandj.com/BSolvents/Solvents/Pyridine/Pyridine.htm> (18. jan. 2002)
14. **Pyridine 1992.** <http://www.eco-usa.net/toxics/pyridine.shtml> (17. jan. 2002)
15. **Richter, G.A.; Herdle, L. E.; Wathera, W.E. 1957.** *Ind. Eng. Chem.* 49, 907-912
16. **Roger, M.R. 1991.** Chemical Modification of Wood. V: Wood and Cellulosic Chemistry. David N.-S. Hon, Nobuo Shirashi (ur.). New York, Bia: 703-756
17. **West, H.; Banks, W.B. 1988.** A chemical kinetics approach to wood swelling V: Schuerch C. (ur.). *Cellulose and Wood, Chemistry and Technology*, New York 1215-1234
18. **1,4-Dioxan 2001.** <http://www.gifte.de/1,4-diox.htm> (17. jan. 2002).