

CHARAKTERIZÁCIA CELULÓZY A BUNIČÍN METÓDOU GÉLOVEJ PERMEAČNEJ CHROMATOGRAFIE A VISKOZIMETRIE

CHARACTERISATION OF CELLULOSE AND PULPS BY THE METHODS OF GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY AND VISCOMETRY

František Kačík – Jarmila Geffertová – Danica Kačíková

ABSTRACT

Molar weight and polydispersity of cellulose have an influence on the mechanical properties of the final products and the semiproducts chemical reactivity. The aim of paper was to compare different methods of viscometry and gel permeation chromatography at the characterisation of cellulose and pulps samples. The samples (microcrystalline cellulose, Whatman paper, spruce cellulose, hardwoods pulp, oak pulps – *Q. robur L.*, *Q. cerris L.*) were analysed by viscometry in CED, in FeTNa and by gel permeation chromatography (GPC) of cellulose tricarbonylates (CTC). The used methods give the various absolute values of the average degree of polymerisation (DP), the correlations between the methods are linear with the high correlation coefficients ($R^2 = 0.9040 - 0.9969$). All tested methods (viscometry in CED, in FeTNa solution and gel permeation chromatography of cellulose tricarbonylates – GPC CTC) can be used for DP determination at the description of the cellulose alterations during various treatments of lignocellulosic materials (LCM). The method of GPC is more suitable to use for the characterisation of LCM alterations. GPC gives the information about the molecular weights values, polydispersity and about the degradation process homogeneity.

Key words: cellulose, pulp, degree of polymerization, gel permeation chromatography (GPC), molecular weight distribution, polydispersity, viscometry, CED, FeTNa

ÚVOD

Celulóza je biopolymér zložený z β -D-glukopyranózových jednotiek lineárne spojených v polohách 1 \rightarrow 4. Celulóza je teda homopolysacharid, na rozdiel od buničiny, ktorá vzniká delignifikáciou dreva a okrem celulózy obsahuje aj hemicelulózy, zvyšky lignínu a iných látok.

Relatívna molekulová hmotnosť (M), resp. polymerizačný stupeň ($n = M/162$) celulózy, sa dá určiť chemickými a fyzikálnymi metódami, všeobecne používanými na sledovanie relatívnej molekulovej hmotnosti prírodných aj syntetických polymérov (napr. ebullioskopia, kryoskopia, rozptyl svetla, viskozimetria, metódy stanovenia koncových skupín, gélová permeačná chromatografia, osmometria atď.). Pri celulóze sa však používajú iba niektoré, nakoľko agresívne rozpúšťadlá celulózy môžu spôsobovať jej degradáciu (najmä za prítomnosti vzdušného kyslíka) a tým skresľovať pôvodné hodnoty relatívnej molekulovej hmotnosti a polymerizačného stupňa.

Polydisperzita celulózy určuje jej zloženie z molekúl rôznej dĺžky. Vzorka celulózy sa neskladá z molekúl jednotnej dĺžky, ale každá obsahuje polyméry od najkratších až po určitú maximálnu dĺžku v najrôznejšom pomere. Pri charakterizovaní buničín je potrebné zisťovať aj množstvo takýchto molekulových frakcií, napr. buničiny určené na chemické spracovanie majú mať čo najrovnomernejšiu polydisperzitu, t.j. majú obsahovať čo najmenej krátkych a dlhých molekúl a čo najviac molekúl strednej dĺžky.

Rýchlou a jednoduchou metódou na určenie priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulózy a jej derivátov je viskozimetria. Táto metóda má však značnú nevýhodu v tom, že poskytuje len hodnotu viskozitnej priemernej molekulovej hmotnosti (M_v), ktorá nie je absolútnym priemerom, keďže závisí od podmienok stanovenia – rozpúšťadla a teploty. Nedáva však informácie o distribúcii mólových hmotností polymérnych látok. Ďalšia nevýhoda je degradácia celulózy pri používaní niektorých rozpúšťadiel, najmä pri analyzovaní oxidovaných celulóz. Viskozimetria sa stále bežne používa pri analýze celulózy napriek viacerým výhodám GPC, ktorá umožňuje charakterizovať distribúciu mólových hmotností a určiť viaceré priemery mólových hmotností: číselnú mólovú hmotnosť (M_n), hmotnostnú mólovú hmotnosť (M_w), zetovú mólovú hmotnosť (M_z), viskozitnú mólovú hmotnosť (M_v). GPC poskytuje informácie aj o degradačných frakciách, čím pomáha objasňovať mechanizmus zmien celulózy pri rôznych procesoch jej spracovania (DUPONT, MORTHA 2004). Aj viskozimetrické výsledky sa navzájom líšia pri použití rozličných rozpúšťadiel a to najmä v závislosti od agresívneho pôsobenia na celulózu a oxidačného vplyvu kyslíka.

Metódy gélovej chromatografie celulózy a jej derivátov sa principiálne rozdeľujú do dvoch skupín podľa použitého druhu mobilnej fázy. Ak sa používa organické rozpúšťadlo, chromatografická metóda sa nazýva gélová permeačná chromatografia – gel permeation chromatography (GPC), pri vodných roztokoch anorganických solí (NaCl, NaH_2PO_4 , Na_2SO_4) sa uprednostňuje názov gélová filtrácia, resp. gélová filtračná chromatografia (GFC), niektorí autori uprednostňujú názov size exclusion chromatography (SEC). V prvom prípade sa analyzuje buď priamo celulóza alebo jej deriváty (nitráty, trikarbaniláty, hydroxyetylcelulóza, acetát celulózy, etylcelulóza); v druhom prípade sú to: hydroxyetylcelulóza, karboxymetylcelulóza, metylcelulóza. Prehľad jednotlivých aplikácií uvádza KENNEDY *et al.* (1992).

V súčasnosti sa na GPC celulózy používajú najmä tieto tri metódy:

- derivatizovaná celulóza vo forme trikarbanilátov (CTC),
- nederivatizovaná celulóza v roztoku chloridu lítneho v dimetylacetamide (LiCl/DMAc),
- nederivatizovaná celulóza v roztoku chloridu lítneho v 1,3-dimetyl-2-imidazolidinóne (LiCl/DMI).

Výborné vlastnosti trikarbanilátov na štruktúrne analýzy celulózy a škrobu prvýkrát publikovali BURCHARD a HUSEMANN (1961). Hlavnou výhodou karbanilátov v porovnaní s nitrátmi je to, že derivatizačný proces úplnej trisubstitúcie prebehne v jednom reakčnom kroku bez degradačného účinku na celulózu. Odozva trikarbanilátu pri použití RI detektora je oveľa väčšia ako v prípade nitrátu, čo je veľmi výhodné pri analýze metódou GPC (VALTASAARI, SAARELA 1975). Derivatizácia na trikarbanilát je vhodná aj v tom prípade, keď vzorka obsahuje až 20 % hemicelulóz (EL ASHMAWY *et al.*, 1974). Relatívnou nevýhodou trikarbanilátov je značné zvýšenie relatívnych molekulových hmotností vzoriek celulóz (pri výpočte priemerného polymerizačného stupňa nederivatizovanej celulózy je potrebné použiť vzťah: $\text{PPS} = M/519$), čo si vyžaduje aplikáciu kolón s veľkou vylučovacou medzou. Trikarbaniláty celulózy (celulose tricarbanilates - CTC) z rôznych technologických procesov boli analyzované metódou GPC viacerými autormi (DAŇHELKA *et al.* 1976, EL ASHMAWY *et al.* 1974, VALTASAARI, SAARELA 1975, LAURIOL *et al.* 1987a, b, c, PALA *et al.* 2007, ČABALOVÁ 2008, ČABALOVÁ *et al.* 2009, KAČÍK *et al.* 2009).

V snahe vyhnúť sa derivatizácii bolo vyvinuté vhodné rozpúšťadlo nederivatizovanej celulózy: roztok LiCl v DMAc (dimetylacetamid). Uvedené rozpúšťadlo nedegraduje celulózu, rozpúšťanie je pomerne jednoduché a umožňuje použitie GPC analýzy rôznych vzoriek. Aj systém LiCl/DMAc má však niektoré obmedzenia, napr. ťažšie rozpúšťa vysokomolekulovú celulózu a v tom prípade je potrebné predlžovať proces rozpúšťania a to aj za zvýšenej teploty. Niekedy ani táto modifikácia postupu nevedie k úplnému rozpusteniu vzoriek. Okrem toho zvýšená teplota pri rozpúšťaní môže spôsobovať degradáciu celulózy a pokles PPS (ROUSSELLE, HOWLEY 1998, ROUSSELLE 2002, BIKOVA, TREIMANIS 2002). Na rozpúšťanie nederivatizovanej celulózy bola použitá zmes LiCl/1,3-dimetyl-2-imidazolidinón (LiCl/DMI) s cieľom vytvoriť homogénne prostredie na prípravu derivátov celulózy (TAKARAGI *et al.* 1999). ROUSSELLE (2002) použila solvent LiCl/DMI na GPC celulózy a vypracovala postup na predúpravu vzoriek, ktorý umožnil kompletne rozpustenie aj vysokomolekulových vzoriek celulózy. Podľa doterajších poznatkov (YANAGISAWA *et al.* 2004, YANAGISAWA, ISOGAI 2007) je solvent LiCl/DMI vhodné rozpúšťadlo pre celulózu, ktorá v ňom nedegraduje ani po dlhodobom skladovaní (6 mesiacov) a umožňuje aj bezproblémovú GPC analýzu. Nevýhodou DMI v porovnaní s DMAc je však vyššia cena, čo pri použití DMI ako mobilnej fázy podstatne zvyšuje cenu analýzy.

Správnosť určenia hmotnostnej mólovej hmotnosti M_w závisí od rôznych konštánt a parametrov používaných pri výpočtoch. Faktory, ktoré môžu viesť k významnej neistote, sú spojené s prístrojovým vybavením, najmä v oblasti detektorov. Pri derivatizácii na CTC môže chyba vznikáť aj pri nekompletnej substitúcii. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že viskozimetria poskytuje nižšie hodnoty mólových hmotností v porovnaní s GPC-CTC a tie nižšie ako GPC v systéme LiCl/DMAc. Na tieto rozdiely sú rôzne hypotézy (napr. degradácia celulózy pri derivatizácii na CTC, resp. vznikanie komplexov pri rozpúšťaní celulózy v LiCl/DMAc (DUPONT, MORTHA 2004). Výsledky PPS získané pomocou GPC trikarbanilátov celulózy majú podobný trend ale vyššie absolútne hodnoty v porovnaní s výsledkami z viskozimetrie nitrátov celulózy (SOLÁR *et al.* 2001). Trikarbaniláty poskytujú vyššie hodnoty M_w ale nižšie M_n ako boli zistené viskozimetricky v kuprietyléndiamíne CED (COHEN *et al.* 2002). Odlišnosti v určení mólových hmotností spočívajú aj v použití rôznych detektorov a tiež v používaní rôznych spôsobov kalibrácie GPC systému a následných výpočtov. Na kalibráciu sa používajú polystyrénové štandardy, polysacharidy so známou mólovou hmotnosťou, univerzálne kalibračné závislosti s rôznymi hodnotami Mark-Houwinkových konštánt ap. Na detekciu sa používajú refraktometrické, spektrometrické, viskozimetrické detektory a detektory s rozptylom svetla, prípadne ich kombinácia.

Cieľom príspevku bolo porovnať rôzne metódy a techniky viskozimetrie navzájom a porovnať ich s metódou gélovej permeačnej chromatografie trikarbanilátov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre stanovenie limitného viskozitného čísla (LVČ) a priemerného polymerizačného stupňa (PPS) boli použité vzorky:

1. Mikrokryštalická celulóza LT – pre chromatografiu na tenké vrstvy (LACHEMA Brno)
2. Whatman papier 42 – bezpopulový (Laboratory Division Springfield Mill, Maidstone, Kent, England)
3. Seifertova celulóza – izolovaná zo smrekového dreva pôsobením delignifikačného činidla acetylacetón a dioxán v prostredí kyseliny chlorovodíkovej
4. Nebielená buničina pred kyslíkovým bieliacim stupňom – pripravená sulfátovým varným postupom zo zmesi listnáčov v Mondí BP SCP Ružomberok

5. Nebielená buničina z duba cerového – pripravená laboratórne sulfátovým varným postupom za štandardných podmienok (16,5 % Na₂O, hydromodul 1:4, teplota várky 170 °C, doba várky 1h)
6. Nebielená buničina z duba zimného - pripravená laboratórne sulfátovým varným postupom za štandardných podmienok (16,5 % Na₂O, hydromodul 1:4, teplota várky 170 °C, doba várky 1h)

Viskozimetrické stanovenie limitného viskozitného bolo vykonané podľa normy ISO 5351/1 (1994) v roztoku kuprietyléndiamínu (CED) na kapilárnom Ubbelohdeho viskozimetri UIa pri teplote (25 ± 0,1)°C a na viskozimetri VS2004P (VISTEC Praha). Pre výpočet limitného viskozitného čísla je daná empirická konštanta 0,13 pre systém celulóza – kuprietyléndiamín.

Ďalšie viskozimetrické stanovenie bolo vykonané podľa normy ISO 5351/2 (1981). Zo vzoriek buničín boli pripravené roztoky v komplexe vínanu sodného so železom (FeTNa) s koncentráciou 0,5 mg·cm⁻³. Na meranie viskozity bol použitý Ubbelohdeho viskozimeter typ UIa s priemerom 0,836 mm a konštantou $A = 0,03129 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Meranie sa robilo pri teplote 20 °C. Každé meranie sa vykonalo 5-krát a zo získaných časov, za ktoré pretečie viskozimetrom čisté rozpúšťadlo a roztok celulózy, sa vypočítali hodnoty limitného viskozitného čísla (LVČ) a priemerného polymerizačného stupňa (PPS) podľa nasledovných vzťahov

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta - \eta_0}{c \cdot \eta_0}}{1 + k \cdot \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)}, \quad (1)$$

kde: $[\eta]$ – limitné viskozitné číslo (ml·g⁻¹),
 η – čas výtoku rozpustenej vzorky v roztoku FeTNa viskozimetrom (s),
 η_0 – čas výtoku rozpúšťadla FeTNa viskozimetrom (s),
 c – koncentrácia vzorky v roztoku (g·cm⁻³),
 $k = 0,3$ (empirická konštanta pre celulózu).

$$\text{PPS} = \frac{[\text{LVČ}]}{K_m}, \quad (2)$$

kde: $K_m = 8,14 \cdot 10^{-4}$ (JAYME, BERGMANN 1956).

Stanovenie PPS, polydisperzity, hodnôt M_w , M_n , M_z , M_{z+1} sa vykonalo gélovou permeačnou chromatografiou (GPC), kde sa použila metóda derivatizovanej celulózy vo forme trikarbanilátov (CTC). Trikarbaniláty zo vzoriek (CTC) boli pripravené nasledovným postupom:

20 mg buničiny sa zalialo 6 ml pyridínu a po pridaní 1 ml fenylyzokyanátu bola zmes zahrievaná 6 hodín pri teplote 110 °C. K vzniknutému žltému viskóznemu roztoku sa po ochladení pridali 4 ml metanolu na rozrušenie fenylyzokyanátu. Roztok sa pomalým pridávaním vyzrážal v 300 ml metanolu za intenzívneho miešania na elektromagnetickom miešadle. Zrazenina bola po filtrácii premytá vodou obsahujúcou kyselinu octovú na odstránenie pyridínu, potom vodou a metanolom. Premytá zrazenina sa po voľnom vysušení na vzduchu rozpustila v acetóne a vyzrážala vo vode. Po filtrácii a premytí metanolom boli trikarbaniláty vysušené vo vákuovej sušiarňi pri teplote 50 °C.

Trikarbaniláty sa po vysušení rozpustili v tetrahydrofuráne (THF) a analyzovali za podmienok:

1. chromatograf – LiChroGraph L-6200A (Merck-Hitachi)
2. predkolóna – Plgel 10µm Guard 50 × 7,5 mm (Polymer Laboratories)

3. kolóna – PLgel 10 µm MIXED B, 300 × 7.5 mm (Polymer Laboratories)
4. injektor – Rheodyne 7125
5. mobilná fáza – tetrahydrofurán (Merck)
6. prietok mobilnej fázy – 1 ml.min⁻¹
7. detektor - LaChrom, DAD L-7455 (Merck)
8. koncentrácia vzorky – 2,5 mg.ml⁻¹
9. dávkovaný objem vzorky – 20 µl
10. teplota: 35 °C.

Údaje z detektora boli vyhodnocované programom HSM – HPLC Software Manager (Hitachi). Hodnoty mólových hmotností a PPS boli vypočítané po konverzii dát do programu Clarity (DataApex). Kolóna bola kalibrovaná štandardami polystyrénov (Polymer Laboratories). Zo získaných údajov o retenčných časoch pri GPC polystyrénových štandardov bola zostrojená kalibračná závislosť $\log(M) = f(V_e)$ (KAČÍK *et al.* 2007). Na stanovenie mólových hmotností bola použitá univerzálna kalibrácia s koeficientmi pre CTC: $K = 2,01 \cdot 10^{-5}$ a $\alpha = 0,92$ (VALTASAARI, SAARELA 1975).

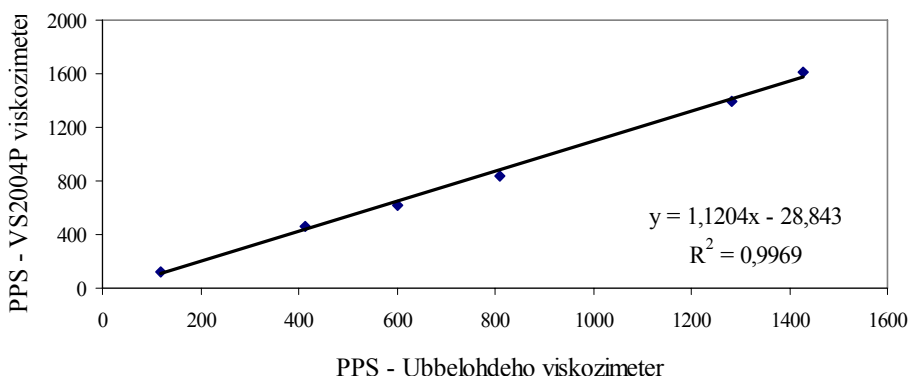
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priemerné polymerizačné stupne (PPS) jednotlivých vzoriek sa sledovali dvoma metódami viskozimetrie v dvoch rozpúšťadlách – v kuéne (CED) a v komplexe komplexe vínanu sodného so železom (FeTNa, EWNN), pričom prvá z uvedených metód bola vykonaná rôznymi technikami – pomocou Ubbelohdeho viskozimetra a viskozimetra VS2004P. Prvý spôsob je vhodný pre laboratória, kde sa stanovuje menší počet vzoriek, použitie automatického viskozimetra je vhodné na rutinnú analýzu veľkého počtu vzoriek. Výsledky priemerného polymerizačného stupňa (PPS) stanovené viskozimetricky a gélovou permačnou chromatografiou sú v tab. 1.

Tab. 1 Priemerný polymerizačný stupeň (PPS) analyzovaných vzoriek
Tab. 1 Degree of polymerisation (DP) of analysed samples

P.č.	Vzorka	PPS			
		viskozimetricky			GPC - CTC
		v CED Ubbelohdeho viskozimeter	v CED VS2004P	vo FeTNa Ubbelohdeho viskozimeter	
1.	Mikrokryštalická celulóza	119	120	153	150
2.	Whatman papier	414	463	525	563
3.	Seifertova celulóza (smrek)	602	619	745	875
4.	Nebielená listnáčová buničina pred O ₂	809	838	1 097	1 097
5.	Nebielená buničina dub cerový	1 281	1 391	1 496	1 244
6.	Nebielená buničina dub zimný	1 427	1 608	1 597	1 341

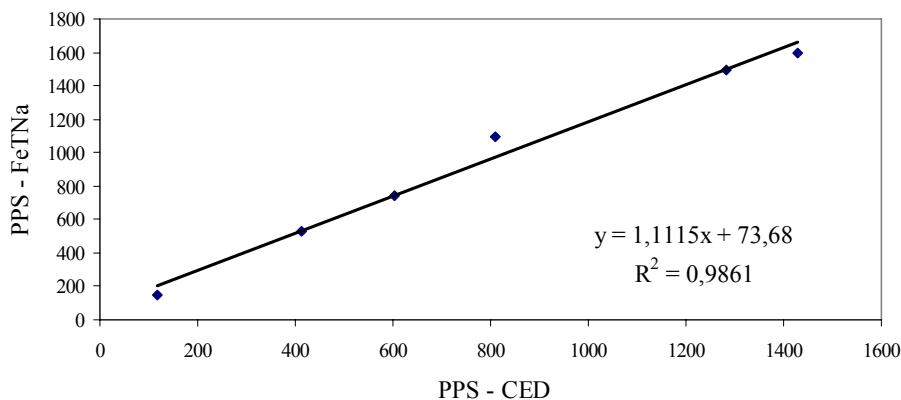
Z výsledkov vyplýva, že použitie Ubbelohdeho viskozimetra a viskozimetra VS2004P vedie k veľmi podobným výsledkom (rozdiel < 12 %), pričom rozdiely sú väčšie pri nebielených buničinách. Vzájomná korelácia medzi obidvoma technikami je veľmi dobrá (obr. 1).



Obr. 1 Korelácia medzi dvoma technikami stanovenia PPS viskozimetricky v CED
Fig. 1 Correlation between two techniques DP determination by viscometry in CED

Viskozimetrické údaje získané v roztoku FeTNa sú vo všetkých prípadoch väčšie ako pri použití CED. Výsledky sú v súlade s poznatkami o charaktere uvedených rozpúšťadiel celulózy. Podľa BAEZU a FREERA (2001) má CED dobré rozpúšťacie vlastnosti, ale je nestabilný a v značnej miere oxidačne degraduje celulózu. FeTNa má tiež dobré rozpúšťacie vlastnosti, ale oxidačné pôsobenie na celulózu je menšie.

Podľa našich experimentov sa celulóza rozpúšťa rýchlejšie v CED ako v roztoku FeTNa, preto je kuén vhodnejší pre priemyselné aplikácie, kde je potrebné zistiť hodnotu PPS relatívne rýchlo. Pre výskumné účely odporúčame používať roztok FeTNa, ktorý síce rozpúšťa celulózu pomalšie, ale je stabilnejší a spôsobuje menšiu degradáciu celulóзовých reťazcov. Korelácia medzi týmito metódami je však veľmi dobrá (obr. 2).

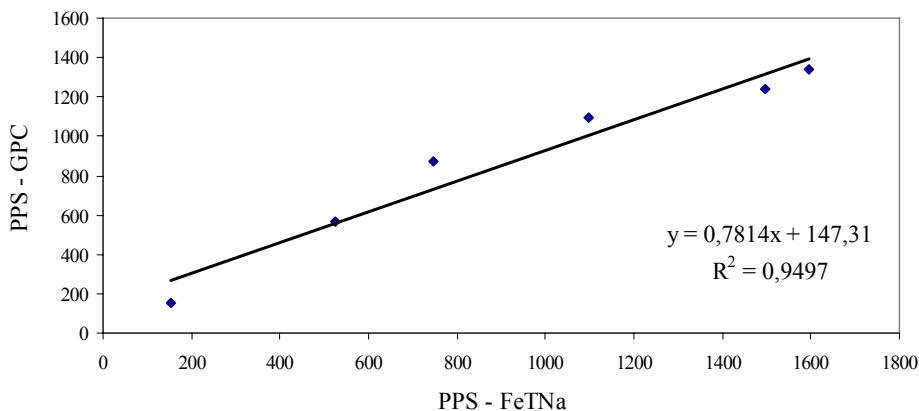


Obr. 2 Korelácia medzi stanovením PPS viskozimetricky v CED a v roztoku FeTNa
Fig. 2 Correlation between determination of DP by viscometry in CED and in FeTNa

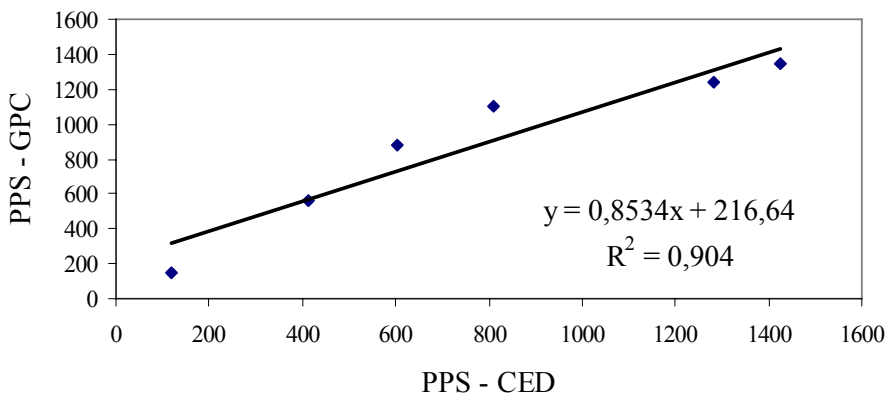
V odbornej literatúre neexistuje jednotný názor na to, či viskozimetria a gélová permeačná chromatografia poskytujú rovnaké výsledky stanovenia PPS. Podľa niektorých autorov (VALTASAARI, SAARELA 1975, DANHELKA *et al.* 1976) existuje dobrá zhoda medzi viskozimetriou a GPC trikarbanilátov, na druhej strane DUPONT a MORTHA (2004) a PALA *et al.* (2007) zistili rozdielne hodnoty medzi týmito metódami.

Z našich výsledkov vyplýva, že pri vzorkách s nižšími hodnotami PPS sú výsledky získané metódou GPC vyššie ako viskozimetricky, pri vyšších hodnotách PPS sú výsledky získané GPC nižšie ako v roztoku FeTNa. Aj keď sa metóda derivatizácie na trikarbaniláty považuje za vhodnú aj pri prítomnosti hemicelulózy do 20 % (EL ASHMAWY *et al.*, 1974), problém môže spôsobovať prítomnosť lignínu, ktorý sa v nebielených buničinách vyskytuje.

Vzájomná korelácia medzi viskozimetriou v rozpúšťadle FeTNa aj v rozpúšťadle CED a gélovou chromatografiou je podľa našich výsledkov dobrá (obr. 3, 4).



Obr. 3 Korelácia medzi stanovením PPS viskozimetricky vo FeTNa a GPC
Fig. 3 Correlation between DP determination by viscometry in FeTNa and by GPC



Obr. 4 Korelácia medzi stanovením PPS viskozimetricky v CED a GPC
Fig. 4 Correlation between determination of DP by viscometry in CED and by GPC

Hlavnou nevýhodou viskozimetrie oproti gélovej permeačnej chromatografii je to, že informuje len o priemernej hodnote polymerizačného stupňa, zatiaľ čo GPC umožňuje z chromatogramu vypočítať viaceré hodnoty súvisiace s dĺžkou jednotlivých makromolekúl, informuje o distribúcii mólových hmotností (MWD) a vzájomné pomery niektorých získaných hodnôt sú užitočné pri sledovaní rôznych procesov spracovania lignocelulóзовých materiálov (napr. M_w/M_n , M_z/M_w , M_{z+1}/M_w). Výsledky gélovej permeačnej chromatografie analyzovaných vzoriek sú v tab. 2 a distribúcie ich mólových hmotností sú znázornené na obr. 5.

Zo získaných výsledkov vyplýva, že metóda GPC poskytuje množstvo údajov, ktoré sa dajú využiť na podrobnejšiu charakterizáciu skúmaných vzoriek a pomáhajú vysvetliť charakter procesov, pri ktorých dochádza k zmenám v celulóзовých makromolekulách. Pomer M_w/M_n sa všeobecne používa na určenie stupňa polydisperzity, aj keď niektorí autori uprednostňujú pomer M_z/M_w (BEREK *et al.* 1983).

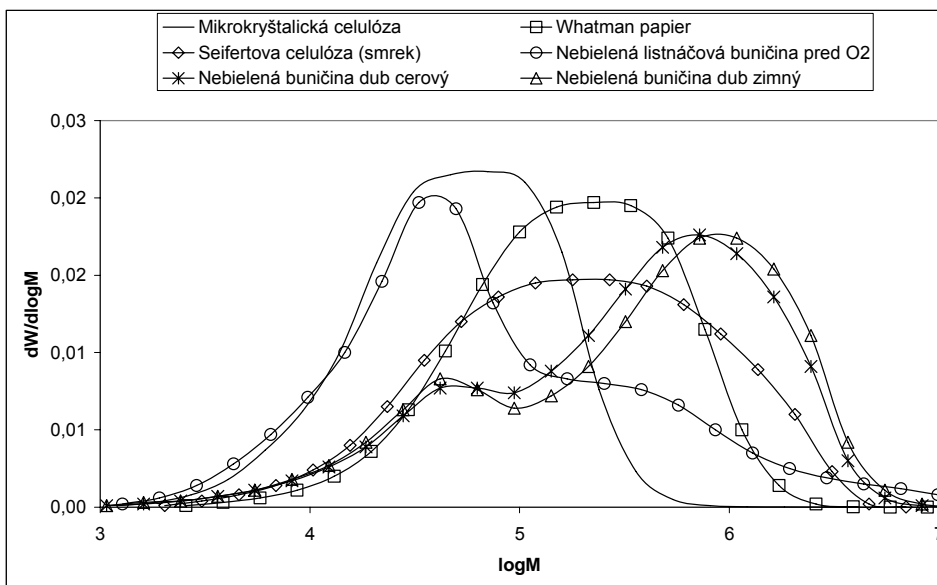
Mólová hmotnosť aj polydisperzita celulózy majú značný vplyv na mechanické vlastnosti finálnych produktov aj na chemickú reaktivitu medziproduktov. Mólová hmotnosť celulózy (ale aj ďalších polymérov – lignínu a hemicelulózu) sa mení s vekom dreveniny, ale aj pri procesoch spracovania dreva (hydrotermická úprava, odváranie a bielenie buničín atď.). Tieto zmeny je potrebné kontrolovať v jednotlivých stupňoch spracovania dreva. Samotná viskozita je však nedostatočným parametrom na porovnanie pevnostných vlastností buničín získaných rôznymi postupmi. Ak sa používajú na bielenie rôzne chemikálie, porovnanie viskozít buničín môže poskytnúť nesprávne informácie o ich pevnostných charakteristikách, čo sa dá vyriešiť použitím metódy GPC.

Konštantnosť pomeru M_z/M_w indikuje homogenitu procesu depolymerizácie, čo sa využíva napr. na sledovanie degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera (ZOU *et al.* 1994, KACÍK *et al.* 2009). Z vizuálnych porovnaní kriviek distribúcie mólových hmotností (MWD), ktoré sú na obr. 5, možno spolu s číselnými údajmi o jednotlivých hodnotách mólových hmotností a polydisperzite získať podrobné informácie o charaktere vzorky.

Tab. 2 Výsledky gélovej permeačnej chromatografie (GPC) analyzovaných vzoriek (M_p = mólová hmotnosť (m.h.) v maxime píku, M_n = m.h. číselná, M_w = m.h. hmotnostná, M_z = m.h. z-tová, M_{z+1} = m.h. z+1, M_v = m.h. viskozitná, PPS = priemerný polymerizačný stupeň, PD (polydisperzita) = M_w/M_n)

Tab. 2 Gel permeation chromatography (GPC) results of analysed samples (M_p = molecular weight (m.w.) at peak maximum, M_n = m.w. number average, M_w = m.w. weight average, M_z = m.w. z average, M_{z+1} = m.w. z+1 average, M_v = m.w. viscosity average, PPS = degree of polymerisation, PD (polydispersity) = M_w/M_n)

Vzorka	M_p	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	PD	PPS
Mikro-kryštalická celulóza	19731	8566	24289	52938	146873	23505	2,84	150
Whatman papier	75355	25371	91185	195571	322708	87916	3,59	563
Seifertova celulóza (smrek)	57206	20718	141733	406818	635513	134049	6,84	875
Nebielená listnáčová buničina pred O ₂	15559	10176	177723	2669480	7097448	153978	17,47	1097
Nebielená buničina dub cerový	192034	19012	201541	492842	782198	192144	10,60	1244
Nebielená buničina dub zimný	231762	17942	217201	560612	927274	206361	12,11	1341



Obr. 5 Distribúcia mólových hmotností (MWD) analyzovaných vzoriek
Fig. 5 Molecular weight distribution (MWD) of analysed samples

ZÁVER

Cieľom práce bolo porovnať rôzne metódy viskozimetrie a gélovú permeačnú chromatografiu pri charakterizácii vzoriek celulózy a buničín. Z výsledkov vyplýva, že rôzne metódy poskytujú odlišné absolútne hodnoty priemerného polymerizačného stupňa (PPS), vzájomné korelácie medzi jednotlivými metódami sú však lineárne s vysokými korelačnými koeficientmi ($R^2 = 0,9040$ až $0,9969$). Pri sledovaní zmien celulózy pri rôznych úpravách lignocelulóзовých materiálov (LCM) možno teda na stanovenie PPS použiť hociktorú z testovaných metód (viskozimetria v CED, v roztoku FeTNa a gélová permeačná chromatografia trikarbanilátov celulózy – GPC CTC). Na podrobnejšiu charakterizáciu celulózy a zmien, ktorým podlieha pri degradácii úprave LCM je vhodnejšie použiť metódu GPC, ktorá poskytuje informácie o rôznych hodnotách mólových hmotností, polydisperzite a homogenite procesu.

LITERATÚRA

- BAEZA, J., FREER, J. 2001. Chemical Characterization of Wood and Its Components. In *Wood and Cellulosic Chemistry*. (Hon, D. N. S. and Shiraishi, N. eds.). New York – Basel, 275–384.
- BEREK, D., KUBÍN, M., MARCINKA, K., DRESSLER, M. 1983: *Gélová chromatografia*. Bratislava: Veda. 312 s.
- BIKOVA, T., TREIMANIS, A. 2002. Problems of the MMD analysis of cellulose by SEC using DMA/LiCl: A review. In *Carbohydrate Polymers*, 48(1): 23–28.
- BURCHARD, W., HUSEMANN, E. 1961. Eine vergleichende Strukturanalyse von Cellulose- und Amylose-Trikarbanilaten in Lösung. In *Makromol. Chem.*, 44–46: 358–387.
- ČABALOVÁ, I. 2008. Papierenský priemysel sa správa ekologicky – recykluje! In *Zem v pasci*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, s. 134–140.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničín. In *Acta Facultatis Xylogiae*, 51(1): 11–17.

- COHEN, R. *et al.* 2002. Significant levels of extracellular reactive oxygen species produced by brown rot basidiomycetes on cellulose. In *FEBS Letters*, 531: 483–488.
- DAŇHELKA, J., KÖSSLER, I. BOHÁČKOVÁ, V. 1976. Determination of molecular weight distribution of cellulose by conversion into tricarbanilate and fractionation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14: 287–298.
- DUPONT, A. L., MORTHA G. 2004. Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose. In *J. Chromatogr. A*, 1026(1–2): 129–141.
- EL ASHMAWY, A. E., DANHELKA, J., KÖSSLER.1974. Determination of molecular weight distribution of cellulosic pulps by conversion into tricarbanilate, elution fractionation and GPC. In *Svensk Papperstidning*, 16: 603–608.
- ISO 5351/2 – 1981 (E) : Cellulosen in dilute solutions – Determination of limiting viscosity number – Part 2: Method in iron (III) sodium tatrato complex (EWN_{mod NaCl}) solution
- JAYME, G., BERGMANN, W. 1956. Über die Bestimmung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades (DP) von Cellulose mit Hilfe eines neuen Lösungsmittels auf der Basis eines Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex. Technischen Hochschule Darmstadt. In *Das Papier*, 10(13/14): 307–313.
- KAČÍK, F., KUČEROVÁ, V., VÝBOHOVÁ, E., KIRSCHNEROVÁ, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, XLIX(1): 27–34.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. In *Polymer Degradation and Stability*, 94: 1509–1514.
- KENNEDY, J. F., MELO, E. H. M., LLOYD, L. L., WARNER, F. P., JUMEL, K. 1992. Gel permeation and gel filtration chromatography in the analysis of cellulose derivatives. In *Lignocellulosics. Science, Technology, Development and Use.* (Kenedy, J. F., Phillips, G. O. and Williams, P. A. Eds.) Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1992, 529–539.
- LAURIOL, J. M., FROMENT, P., PLA, F., ROBERT, A. 1987a: Molecular weight distribution of cellulose by on-line size exclusion chromatography - low angle laser light scattering. Part I : Basic experiments and treatment of data. In *Holzforschung*, 41(2): 109–113.
- LAURIOL, J. M., COMTAT, J., FROMENT, P., PLA, F., ROBERT, A. 1987b: Molecular weight distribution of cellulose by on-line size exclusion chromatography - low angle laser light scattering. Part II : Acid and Enzymatic Hydrolysis. In *Holzforschung*, 41(3): 165–169.
- LAURIOL, J. M., FROMENT, P., PLA, F., ROBERT, A. 1987C: Molecular weight distribution of cellulose by on-line size exclusion chromatography - low angle laser light scattering. Part III : Oxygen-alkali oxidation. In *Holzforschung*, 41(4): 215–224.
- PALA, H., MOTA, M., GAMA, F. M. 2007. Enzymatic depolymerisation of cellulose. In *Carbohydr. Polym.*, 68: 101–108.
- ROUSSELLE, M., HOWLEY, P. S. 1998. Molecular Weight of Cotton Cellulose: Effect of Treatment with Total Cellulase. In *Textile Res. J.*, 68(8): 606–610.
- ROUSSELLE M. 2002. Determination the Molecular Weight Distribution of Cotton Cellulose: A New GPC Solvent. In *Textile Res. J.*, 72(2): 131–134.
- SOLÁR, R., KAČÍK, F., REINPRECHT, L. 2001. Relationship between the molecular structure of chemically and thermally degraded maple wood and its bending properties. Part II. In *Cellulose Chemistry and Technology*, 35(1–2): 151–164.
- TAKARAGI, A., MINODA, M., MIZAMOTO, T., LIU, H. Q., ZHANG, L. N. 1999. Reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone solvent system. *Cellulose*, 1999, 6, 93-102.
- VALTASAARI, L., SAARELA, K. 1975. Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbanilate derivative. In *Paper och Tra – Papperi ja Puu*, 1: 5–10.
- YANAGISAWA, M., SHIBATA, I., ISOGAI, A. 2004. SEC-MALLS analysis of cellulose using LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as an eluent. In *Cellulose*, 11: 169–176.
- YANAGISAWA, M., ISOGAI, A. 2007. Size exclusion chromatographic and UV-VIS absorption analyses of unbleached and bleached softwood kraft pulps using LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as a solvent. In *Holzforschung*, 61: 236–241
- ZOU, X., GURNAGUL, N., UESAKA, T., BOUCHARD, J. 1994. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. In *Polym. Degrad. Stab.*, 43: 393–402.

Pod'akovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (grant 1/0490/09).

Adresa autorov

prof. RNDr. František Kačík, PhD., Ing. Jarmila Geffertová, PhD.

Katedra chémie a chemických technológií

Drevárska fakulta

Technická univerzita vo Zvolene

T.G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovenská republika

doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

Katedra protipožiarienej ochrany

Drevárska fakulta

Technická univerzita vo Zvolene

T.G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovenská republika

