

ZMENY DISTRIBÚCIE MÓLOVÝCH HMOTNOSTÍ CELULÓZY PRI RECYKLÁCII BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN

CHANGES OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF CELLULOSE DURING PULP RECYCLING

Iveta Čabalová – František Kačík – Jozef Sivák

ABSTRACT

Recycled fibers have become increasingly important as raw material in the pulp and paper industry. In this work the effect of recycling treatment on degree of polymerization and molecular weight distribution of hardwood bleached kraft pulps was determined. The pulp was defibred and beaten to 30 °SR. Nine cycles were used for processing of the fibers and the drying was realized at the temperature: 120° C. To determine degree of polymerization (DP) of cellulose two methods were used: measurement of its viscosity in FeTNa complex and the gel permeation chromatography (GPC). Reduction in the degree of polymerization was observed.

Key words: recycled hardwood pulps, recycling, viscometry, gel permeation chromatography, degree of polymerization

ÚVOD

Cieľom spracovania recyklovaného papiera a lepenky, je vyrábať produkt, ktorý vyhovuje špecifickým požiadavkám zákazníkov. Príkladom využitia a použitia recyklovaných vlákien je ich opätovné zhodnotenie v novinovom a baliacom papieri a v lepenke. Toto použitie nespôsobuje nedostatky v kvalite a charaktere nového produktu. Sú ďalšie predpoklady pre využitie sekundárnych (recyklovaných) vlákien aj do kvalitnejšieho papiera, ako je kancelársky a časopisový papier [1].

Pri opakovanom použití sekundárnych vlákien z papiera, kartónu a lepenky je potrebné brať do úvahy, že papierotvorné vlastnosti vlákien sa s rastúcim počtom recyklácii menia v dôsledku nevratného opotrebenia. Hĺbka zmien závisí od počtu cyklov použitia vlákien a od spôsobu použitia. Kľúčovou problematikou sa javí strata mechanických vlastností sekundárnej vlákniny s jej pokračujúcou recykláciou, čo sa prejaví na pevnosti papiera. Tento pokles je dôsledkom celej rady zmien, ku ktorým môže či nemusí v priebehu recyklačného procesu v sekundárnej vláknine dochádzať. Je to zmena chemického zloženia, polymerizačného stupňa polysacharidických zložiek buničiny, hlavne celulózy, ich nadmolekulovej štruktúry, morfologickej štruktúry vláknitých útvarov, zmena rozsahu a úrovne medzivláknovej väzby a pod. Príčinou uvedených zmien je starnutie vlákien, ale tiež vlastný regeneračný proces prípravy sekundárnych vlákien pri recyklácii a výrobe papiera, hlavne jej sušiaci proces.

Zníženie papierotvorného potenciálu vláknitých surovín starnutím je zapríčinené hlavne chemickými, biochemickými a menej známymi fotochemickými procesmi, zatiaľ čo pri regeneračnom procese sa uplatňujú hlavne chemomechanické vplyvy [2, 3, 4].

Najvýraznejší vplyv na degradáciu celulózy má kombinácia troch faktorov: starnutie papiera, zvýšená kyslosť povrchu hárku a recyklácia papiera, čo u bielenej listnáčovej buničiny spôsobuje pokles hodnôt PPS až o 25 % [5].

Zhoršené vlastnosti recyklovaných vlákien oproti pôvodným môžu byť spôsobené rohovatením ale aj znížením hydrofilných vlastností povrchu vlákien počas sušenia v dôsledku redistribúcie alebo migrácie živých a mastných kyselín na povrch [6, 7]. Vlastnosti recyklovaných vlákien je možné zlepšiť pôsobením enzýmov [8, 9, 10].

Z ekologického hľadiska zber starého papiera umožňuje podstatne znížiť materiálovú aj energetickú potrebu výroby. Jedna tona zberového papiera môže nahradiť približne 2,5 m³ dreva. Odpadový papier získaný zberom je veľmi efektívny zdroj surovín, ktorý najmä v budúcnosti bude v celosvetovom meradle ovplyvňovať surovinovú základňu na výrobu papiera a lepenky. Navyše umožňuje podstatne znížiť spotrebu energie v porovnaní s výrobou založenou na delignifikácii vlákien [11].

Charakteristiky celulózy, t. j. relatívna molekulová hmotnosť aj polydisperzita, majú značný vplyv na mechanické vlastnosti finálnych produktov aj na chemickú reaktivitu medziproduktov. Celulóza sa neskladá z molekúl jednotnej dĺžky, ale každá obsahuje polyméry od najkratších až po maximálnu dĺžku v najrôznejšom pomere. Pri charakterizovaní buničín je potrebné zisťovať aj množstvo takýchto molekulových frakcií [12].

Cieľom práce bolo sledovať zmeny priemerného polymerizačného stupňa a distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii listnáčovej buničiny, pretože uvedené hodnoty úzko súvisia s mechanickými vlastnosťami a podľa dostupných údajov neboli uvedené analýzy v takomto rozsahu vykonané.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie zmien polymerizačného stupňa celulóзовých reťazcov bola použitá bielená buničina pripravená zo zmesi listnáčov.

Počet cyklov použitia vlákien bol deväť a sušenie prebiehalo pri teplote 120 °C.

Prvé spracovanie vlákien (0. recyklácia) predstavovalo ručné potrhávanie buničiny, rozvláknenie, mletie na 28–30 °SR a vysušenie.

- Rozvlákňovanie buničiny STN EN 5263 (50 022) [13]
- Mletie buničiny STN ISO 5264 – 2 (50 0223) [14]
- Stanovenie °SR STN ISO 5267 – 1 (50 0219) [15]

V rámci modelovania 8-násobnej recyklácie bola buničina spätne vracaná do procesu rozvoľnenia, rozvláknenia, mletia a sušenia.

Z každého stupňa recyklácie bola odobratá časť vzorky buničiny, ktorá sa ručne natrhala a na sucho rozvláknila v rozvlákňovači s tupými nožmi.

Viskozimetrické stanovenie priemerného polymerizačného stupňa bolo vykonané podľa normy ISO 5351/2 [16].

Stanovenie PPS, polydisperzity, hodnôt M_w (*hmotnostná mólová hmotnosť*), M_n (*číselná mólová hmotnosť*), M_z , M_{z+1} (*zetová mólovú hmotnosť*) sa vykonalo gélovou permeačnou chromatografiou (GPC) trikarbanilátov celulózy (CTC).

Trikarbaniláty zo vzoriek buničín (CTC) boli pripravené nasledovným postupom: 20 mg buničiny sa zalialo 6 ml pyridínu a po pridaní 1 ml fenylicyzokyanátu bola zmes zahrievaná 6 hodín pri teplote 110 °C. K vzniknutému žltému viskóznemu roztoku sa po ochladení pridali 4 ml metanolu na rozrušenie fenylicyzokyanátu. Rostok sa pomalým pridávaním vyžrážal 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 50x7,5 mm (Polymer Laboratories)
3. kolóna – PLgel 10µm MIXED B, 300 x 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. injekovaný objem – 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 $\log(M) = f(V_e)$ [17]. Na stanovenie mólových hmotností bola použitá univerzálna kalibrácia s koeficientmi pre CTC: $K = 2,01 \cdot 10^{-5}$ a $\alpha = 0,92$ [18].

VÝSLEDKY A DISKUSIA

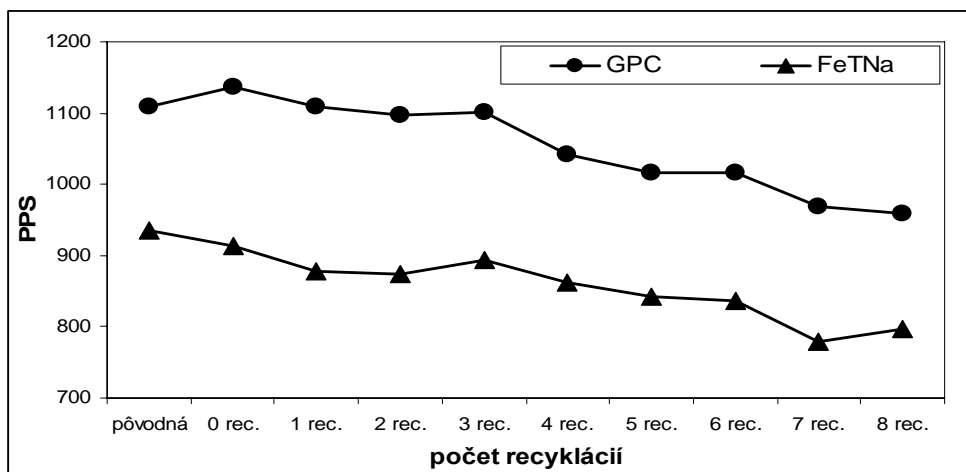
Vplyvom recyklácie a sušením buničín dochádza k degradácii makromolekúl celulóзовých reťazcov. Pokles mechanických vlastností papiera súvisí so znížením priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulóзовých reťazcov. Hĺbka zmien týchto vlastností závisí od počtu cyklov a spôsobu použitia vlákien. Vzťah medzi mechanickými vlastnosťami a PPS bol zistený pri viacerých procesoch degradácie celulóзовých materiálov, napr. v elektrických transformátoroch a pri urýchlennom starnutí celulóзы [19, 20, 21].

Tab. 1 Výsledné hodnoty Mw, Mn, Mz, Mz+1, PPS (GPC) a PPS (FeTNa) vzoriek buničiny pred a po recyklácii pri teplote 120 °C (GPC)

Tab. 1 Results of Mw, Mn, Mz, Mz+1, DP (GPC) and DP (FeTNa) of pulp samples before and after recycling at the temperature 120 °C (GPC)

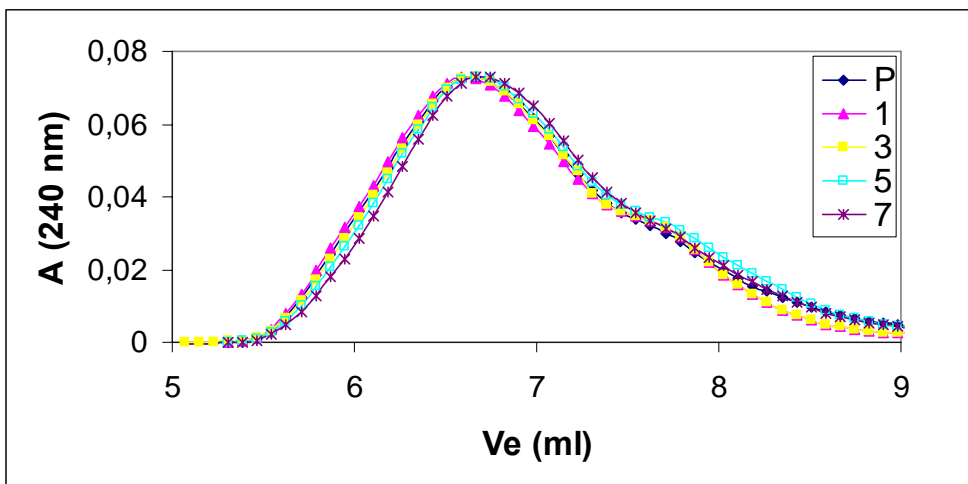
vzorka	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Polydis- perzita	PPS (GPC)	PPS (FeTNa)
pôvodná	24830	179621	463820	747278	7,23	1109	935
0 rec.	23902	184274	476079	759467	7,71	1137	913
1 rec.	30708	179656	439858	675738	5,85	1109	878
2 rec.	29109	177864	508630	797836	6,11	1098	873
3 rec.	28432	178233	454702	744952	6,27	1100	894
4 rec.	27081	168940	455719	778102	6,24	1043	863
5 rec.	22220	164665	446508	750280	7,41	1017	843
6 rec.	27523	164725	448291	780239	5,98	1017	836
7 rec.	23168	156902	421448	722672	6,77	969	779
8 rec.	26298	155408	422865	742544	5,91	960	797

Z výsledkov uvedených v tab. 1 vyplýva, že pri recyklácii vlákien dochádza k miernemu poklesu hodnôt PPS, ktoré boli stanovené viskozimetricky aj metódou gélovej permeačnej chromatografie. Tento pokles je spôsobený štiepením glykozidových väzieb v celulóze a skracovaním jej reťazcov. Proces degradácie však nie je lineárny a v niektorých stupňoch recyklácie dochádza k zvýšeniu PPS oproti predchádzajúcemu stupňu. Tento jav je pravdepodobne spôsobený rôznym stavom vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie – dochádza k zväčšeniu ich aktívneho povrchu, na druhej strane v procese mletia prebieha aj krátenie vlákna, čo môže spôsobiť mechanické skrátenie aj celulóзовých reťazcov a teda znižovanie hodnôt PPS. Kato a Cameron [22] v prehľadnom článku zhrnuli výsledky výskumov viacerých autorov, z ktorých vyplýva, že pri termickom pôsobení na celulózu sa štiepia jej reťazce na kratšie, pričom pokles PPS sa zvyšuje s teplotou, vlhkosťou a časom pôsobenia. Pri recyklácii listnáčovej buničiny dochádza aj k zvýšeniu kryštalinity z 80,9 % na 83,7 %, z čoho vyplýva, že sa prednostne odbúrava amorfný podiel celulózy (obsahujúci kratšie reťazce) a takisto časť hemicelulózy, čo môže spôsobovať relatívne zvyšovanie hodnôt PPS [23]. Pri recyklácii ihličnanovej buničiny [7] vzrástla hodnota PPS z 1042 (1. recyklácia) na 1133 (6. recyklácia) a polydispersita zo 4,88 na 5,18, autori však neuvádzajú hodnoty pre ostatné recyklácie. Pri recyklácii vlákien dochádza aj procesom, ktoré pôsobia proti znižovaniu PPS, čo sa prejavuje dočasným zvýšením PPS v niektorých stupňoch recyklácie. Tento predpoklad podporujú aj nerovnomerné zmeny polydispersity, ktoré naznačujú súčasný priebeh sprievodných reakcií, v priebehu celého sledovaného procesu však prevládal pokles PPS. Tento výsledok dobre korešponduje s poklesom tržnej dĺžky a indexu dotrhávania, ktoré boli zistené na vzorkách recyklovaných za rovnakých podmienok [3].

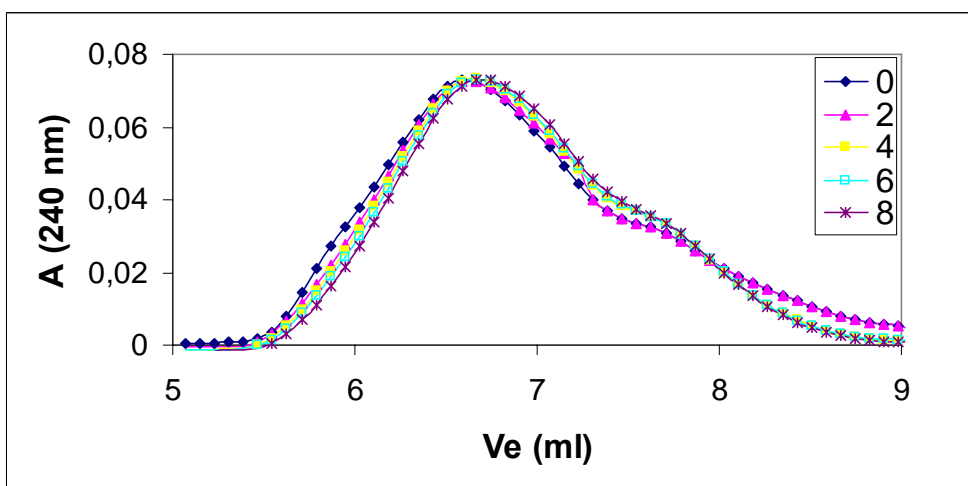


Obr. 1 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) podľa GPC a viskozimetrie
Fig. 1 Changes of degree of polymerisation (DP) by GPC and viscometry

Na základe meraní PPS oboma metódami sme zistili, že GPC poskytuje o niečo vyššie údaje oproti viskozimetrii (obr. 1), avšak pri gélovej permeačnej chromatografii (GPC) bol zistený pokles PPS oproti pôvodnej hodnote o 13,43 % a pri viskozimetrii 14,76 %, čo poukazuje na vhodnosť oboch metód na sledovanie PPS celulózy. Trend zmien je pri oboch použitých metódach podobný, rozdielne absolútne hodnoty medzi GPC a viskozimetriou boli zistené aj inými autormi [24, 25].



Obr. 2 Chromatogramy trikarbanilátov celulózy: pôvodná buničina (P), 1, 3, 5, a 7 recyklácia
 Fig. 2 Chromatograms of the cellulose tricarbanilates: primary pulp (P), 1, 3, 5 and 7 recycling



Obr. 3 Chromatogramy trikarbanilátov celulózy: 0, 2, 4, 6 a 8 recyklácia
 Fig. 3 Chromatograms of the cellulose tricarbanilates: 0, 2, 4, 6 and 8 recycling

Chromatogramy celulóзовých reťazcov pri jednotlivých stupňoch recyklácie sú znázornené na obr. 2 a 3. Krivky majú bimodálny charakter, vysokomolekulový pík je tvorený reťazcami celulózy (PPS = 909), nízkomolekulový pík prislúcha hemicelulóзам (PPS = 113). Z GPC kriviek vyplýva, že pri recyklácii sa štiepia glykozidové väzby a dochádza k posunu vysokomolekulových frakcií smerom k nižším hodnotám. Zmeny nastávajú aj v oblasti nízkomolekulových frakcií, kde sa rôznymi rýchlostami odbúravaju hemicelulóзы.

ZÁVER

Z výsledkov získaných pri recyklácii bielených listnáčových buničín, sušených pri teplote 120 °C vyplýva, že došlo k zníženiu priemerného polymerizačného stupňa (PPS) buničín so zvyšujúcim sa počtom použitia vlákien. Z použitých metód na stanovenie PPS (viskozimetria a gélová permeačná chromatografia – GPC) vyplývajú podobné výsledky poklesu PPS o 14,76 % (viskozimetria) a 13,43 % (GPC); metóda GPC poskytla vyššie absolútne hodnoty PPS ako viskozimetria.

Pri recyklácii vlákien sa štiepia glykozidové väzby, zároveň však dochádza aj procesom, ktoré pôsobia proti znižovaniu PPS (napr. rýchlejšie odbúravanie hemicelulózy a kratších reťazcov celulózy), čo sa prejavuje dočasným zvýšením PPS v niektorých stupňoch recyklácie.

LITERATÚRA

1. GÖTTSCHING, L. – PAKARINEN, H. *Recycled Fiber and Deinking*. Papermaking Science and Technology. Finland. Chapter 10: Ackerman, Ch., Göttsching, L., Pakarinen, H.: Papermaking potential of recycled fiber. 2000. (book 7). ISBN 952-5216-07-1. 649 s.
2. MILICHOVSKÝ, M. Recirkulace a recyklace – výzva súčasnosti. In *Papír a celulóza*. ISSN 0031-1421. 1994, roč. 49, č. 2, s. 29–34.
3. GEFFERTOVÁ, J. – GEFFERT, A. – ČABALOVÁ, I. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, ISSN 1336-3824. 2008, s. 73–81.
4. KAČÍKOVÁ, D. *Charakteristika bukového reakčného dreva z hľadiska sulfátového spôsobu výroby buničín*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1997. 55 s. ISBN 80-228-0609-9.
5. GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., VACEK, V. Vplyv vybraných faktorov na starnutie buničínových vlákien. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene (CD-ROM), 2004. ISBN 80-228-1329-X.
6. NAZHAD, M. M. – PASZNER, L. Fundamentals of strength loss in recycled paper. In *Tappi J.* 1994, roč. 77, č. 9, s. 171–179.
7. NAZHAD, M. M., RAMOS, L. P., PASZNER, L., SADDLER, J. N. Structural constraints affecting the initial enzymatic hydrolysis of recycled paper. In *Enzyme and Microbial Technology*, 1995, 17, s. 66–74.
8. LUND, M. – FELBY, C. Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalysed oxidation. In *Enzyme Microb. Technol.*, 2001, 28, s. 760–765.
9. ZANUTTINI, M. A. – MCDONOUGH, T. J. – COURCHENE, C. E. – MOCCHIUTTI, P. Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment. In *Tappi J.* 2007, roč. 6, č. 2, s. 3–8.
10. DA SILVA, T. A., MOCCHIUTTI, P., ZANUTTINI, M. A., RAMOS, L. P. Chemical characterization of pulp components in unbleached softwood kraft fibers recycled with the assistance of a laccase/HTB system. In *BioResources*, 2007, roč. 2, č. 4, s. 616–629.
11. Výroba papiera. Online. Citované 12. 11. 2008. Dostupné na internete: <http://www.chemiraba.sk/download/prace06/html/tomasovicova/#5.1%20Cel-pap%20priem>
12. KAČÍK, F. – KAČÍKOVÁ, D. *Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 2007. 92 s. ISBN 978-80-228-1819-3.
13. STN EN ISO 5263 (50 0220): 1999: Buničiny. Laboratórne rozvlákňovanie za mokra.
14. STN ISO 5264-2 (50 0223): 1996: Buničiny. Laboratórne mletie, 2. časť: Metóda v PFI mlyne.
15. STN ISO 5267-1 (50 0219): 1993: Buničiny. Určenie odvodňovacej schopnosti podľa Schopper – Rieglera.
16. ISO 5351/2 – 1981 (E) : Cellulosen in dilute solutions – Determination of limiting viscosity number – Part 2: Method in iron (III) sodium tatrato complex (EWNN_{mod NaCl}) solution.
17. KAČÍK, F. – KUČEROVÁ, V. – VÝBOHOVÁ, E. – KIRSCHNEROVÁ, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, roč. XLIX, č. 1, s. 27–34.

18. VALTASAARI, L. – SAARELA, K. Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarballylate derivative. In *Paper och Tra – Papperi ja Puu*, 1975, 1, s. 5–10.
19. HILL, D. – LE, T. – DARVENIZA, M. – SAHA, T. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper. In *Polymer Degradation and Stability*, 1995a, 48, s. 79–87.
20. HILL, D. – LE, T. – DARVENIZA, M. – SAHA, T. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2. Tensile strength of cellulose insulation paper. In *Polymer Degradation and Stability*, 1995b, 49, s. 429–435.
21. ZOU, X. – GURNAGUL, N. – UESAKA, T. – BOUCHARD, J. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. In *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 43, s. 393–402.
22. KATO, K. L. – CAMERON, R. E. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. In *Cellulose*, 1999, 6, s. 23–40.
23. KHANTAYANUWONG, S. Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. In *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 2003, 37, s. 219–223.
24. DUPONT, A. L. – MORTHA G. Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose. In *J. Chromatogr. A.*, 2004, 13;1026(1–2), s. 129–141.
25. PALA, H. – MOTA, M. – GAMA, F. M. Enzymatic depolymerisation of cellulose. In *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68, s. 101–108.

SUMMARY

The goal of a recycled paper or board manufacture is to make a product that meets customers' specifications and requirements. At the present the utilization rate, using recycled fibers in commodity grades such as newsprint and packaging paper and board has not caused noticeable deterioration in product quality and performance. Many changes resulting from recycling are irreversible. The depth of changes depends on the number of applied cycles and the history of secondary fibers processed. One of the most important indications about the pulp quality is the length of macromolecules, which form the fibers.

From the results obtained during the recycling of bleached hardwood pulps dried at the temperature 120 °C we can see the decrease of the average degree of polymerisation of pulps (DP) at the increased use of the fibres. The results of the applied methods of DP determination (viscometry and gel permeation chromatography – GPC) are very similar – the decrease of DP about 14.76 % (viscometry) and 13.43 % (GPC). The absolute values of GPC are higher than the viscometry.

At the fibres recycling the glycosidic bonds are cleaved, but the processes against the DP also take place (e.g. more quickly degradation of hemicelluloses and shorter chains of cellulose). It causes temporal increase of DP in the some stages of the recycling.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre IPA TUZVO č.07/08 a agentúre VEGA č. 1/0490/09 za finančnú podporu pri riešení projektov, v rámci ktorých vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov:

Ing. Iveta Čabalová
 prof. RNDr. František Kačík, PhD
 Ing. Jozef Sivák
 KCHCHT
 Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
 Slovensko
 cabalova@vsld.tuzvo.sk, kacik@vsld.tuzvo.sk, sivak@vsld.tuzvo.sk

