

## ZMENY POLYMERIZAČNÉHO STUPŇA IHLIČNÁČOVÝCH VLÁKIEN VPLYVOM RECYKLÁCIE A STARNUTIA

### THE CHANGES OF POLYMERIZATION DEGREE OF SOFTWOOD FIBERS BY RECYCLING AND AGEING PROCESS

Iveta Čabalová – František Kačík – Jozef Sivák

#### ABSTRACT

Ageing of paper causes its changes influenced degradation its physical and mechanical properties. There are several mechanisms of paper degradation e.g. chemical, thermal, biological, and mechanical and their combination, respectively. One mode of the paper ageing is recycling which consist of repeated pulping, beating and drying of the pulps.

One of the most important parameters of pulp changes is degree of polymerisation (DP). This parameter has great influence to mechanical properties of paper.

Degradation of celluloses macromolecules has been studied by viscometry ( $EWNN_{NaCl}$ ) in this work. From experimental results can be concluded that in the process of recycling of unaged cellulose decreased its DP of cellulose mainly at drying temperature of 120 °C. During accelerated ageing was drop of DP more intensive and the greatest influence take affect at drying temperature of 80 °C.

**Keywords:** paper recycling, polymerization degree, viscometry, softwood pulp, paper ageing.

#### ÚVOD

Papierenský výrobok sa po splnení svojej funkcie stáva odpadom. Ak sa odpadový papier znova použije v papierenskom priemysle, alebo na iné účely, stáva sa surovinou a vtedy hovoríme o sekundárnych vláknach. Tieto sa zvyčajne používajú na výrobu menej náročných obalových papierov, kartónov a lepeniek.

Skúsenosti získané pri využívaní starého papiera ukázali, že sekundárne vlákna majú veľmi odlišné vlastnosti od pôvodne pripravených. Ďalšia recyklácia vlákien spôsobuje, že vzniká extrémne nehomogénna zmes rôzne starých vlákien.

Rozdiel vo vlastnostiach papiera vyrábaného z recyklovaných (sekundárnych) vlákien a z pôvodne pripravených je podobný, ako medzi vlastnosťami papierov vyrábaných z vlákien dodaných do papierne v mokrom alebo suchom stave. Základné vlastnosti pôvodných mokrých vlákien sa v procese sušenia buničiny menia a procesom rozvlákňovania a mletia v papieri sa regenerujú neúplne. Viaceré vlastnosti vlákien sa menia nevratne a hĺbka zmien závisí od počtu cyklov použitia vlákien.

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 (NAZHAD, PASZNER 1994, NAZHAD *et al.* 1995).

Ďalšie zmeny vo vlastnostiach vlákien spôsobuje ich starnutie, dôsledkom čoho dochádza k rozkladu papiera. Často je to kombinácia niekoľkých faktorov: chemické, termické, biologické pôsobenie, ako aj mechanická deštrukcia, ktorých výsledkom je degradácia makromolekúl celulózy, hemicelulózy, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií a pokles PPS (priemerného

polymerizačného stupňa) (KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2008, KAČÍK *et al.* 2009, KUČEROVÁ, HALAJOVÁ 2009). Nepriaznivý dôsledok starnutia sa prejavuje aj zhoršením mechanických a optických vlastností papiera (BANSÁ 2002, HAVERMANS 2003, REHÁKOVÁ *et al.* 2003).

Cieľom tejto práce bolo sledovať stupeň degradácie makromolekulových reťazcov celulózy (t.j. priemerný polymerizačný stupeň) ihličnáčovej buničiny vplyvom recyklácie a starnutia.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Podmienky experimentu z pohľadu úpravy vlákien simulovali proces výroby papiera, pričom sa začalo od pôvodných vlákien, ktoré boli 8 – krát recyklované. Pôvodná bielená buničina bola zhotovená zo zmesi ihličnáčov a odvarená sulfátovým postupom. Teplota sušenia vyhotovených hárkov papiera bola 80, 100 a 120 °C. Na základe stanovených výsledkov sa u pôvodnej buničiny, u vlákien po prvom mletí a po každej recyklácii hodnotil priemerný polymerizačný stupeň celulózy (PPS) pred a po starnutí metódou viskozimetrie (ISO 5351/2). Test urýchleného starnutia bol vykonaný podľa normy: ISO 5630-4 (50 0375), časť 4: Pôsobenie tepla za sucha pri teplote 120 °C.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zo získaných výsledkov vyplýva, že v procese recyklácie dochádza k degradácii makromolekulových reťazcov celulózy, čo sa prejavilo poklesom PPS pri všetkých teplotách sušenia buničinových vlákien. Rozsah zmien bol závislý od teploty ich sušenia a vzrastal v poradí 80 °C (pokles o 5,3 %), 100 °C (pokles o 10,7 %) a 120 °C (pokles o 12,6 %).

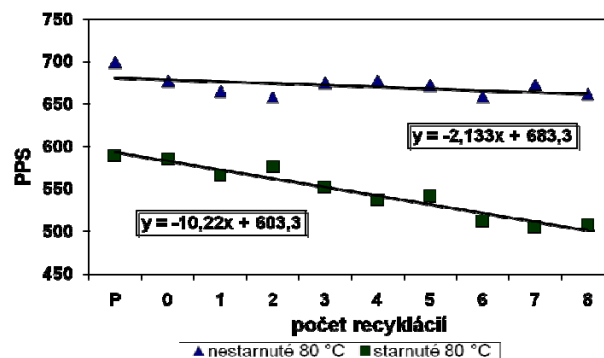
Vplyv urýchleného starnutia sa prejavil podobne pri teplotách sušenia buničinových vlákien 80 °C (pokles o 13,9 %) a 100 °C (pokles o 14,1 %), avšak najmenšie zmeny bolo možné pozorovať pri najvyššej teplote sušenia 120 °C (pokles iba o 6,8 %).

Súčasný vplyv recyklácie a starnutia mal podobný účinok pri teplotách sušenia 80 °C (pokles o 27,5 %) a 100 °C (pokles o 27,6 %), menšie zmeny boli pri teplote 120 °C (pokles o 21,5 %).

Z grafov na obrázkoch 1, 2, 3 vyplýva, že pri teplote sušenia 80 °C prevláda vplyv urýchleného starnutia, pri teplote sušenia 100 °C je vplyv recyklácie a urýchleného starnutia približne rovnaký a pri teplote 120 °C je výraznejší vplyv recyklácie.

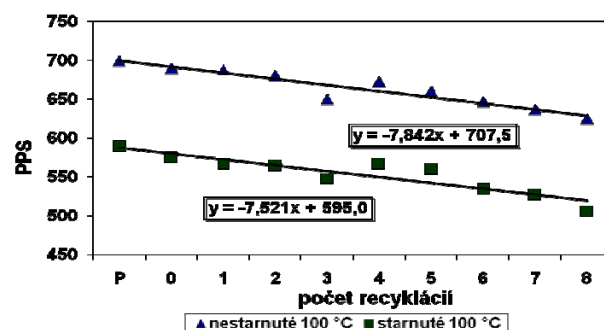
Proces degradácie však nie je lineárny a v niektorých stupňoch recyklácie dochádza k zvýšeniu PPS oproti predchádzajúcemu stupňu. Tento jav je pravdepodobne spôsobený rôznym stavom vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie – dochádza k zväčšeniu ich aktívneho povrchu, na druhej strane v procese mletia prebieha aj krátenie vlákna, čo môže spôsobiť mechanické skrátenie aj celulóзовých reťazcov a teda znižovanie hodnôt PPS. KATO a CAMERON (1999) 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 (KHANTAYANUWONG 2003). Pri recyklácii ihličnanovej buničiny (NAZHAD *et al.* 1995) vzrástla hodnota PPS z 1042 (1. recyklácia) na 1133 (6. recyklácia) a polydisperzita 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.



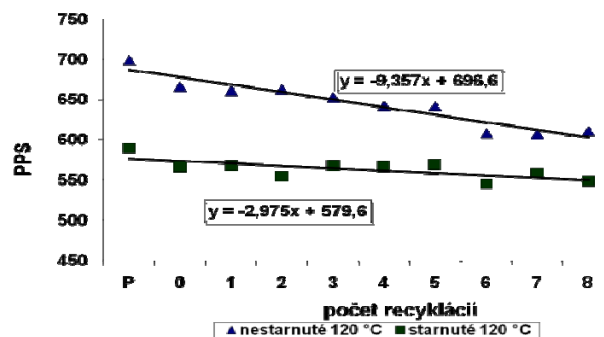
Obr. 1 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) ihličnáčových starnutých a nestarnutých recyklovaných vlákien (teplota sušenia hárkov pri recyklácii 80 °C).

Fig. 1 Degree of polymerisation (DP) changes of softwood pulps (drying temperature at recycling 80 °C).



Obr. 2 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) ihličnáčových starnutých a nestarnutých recyklovaných vlákien (teplota sušenia hárkov pri recyklácii 100 °C).

Fig. 2 Degree of polymerisation (DP) changes of softwood pulps (drying temperature at recycling 100 °C).



Obr. 3 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) ihličnáčových starnutých a nestarnutých recyklovaných vlákien (teplota sušenia hárkov pri recyklácii 120 °C).

Fig. 3 Degree of polymerisation (DP) changes of softwood pulps (drying temperature at recycling 120 °C).

## ZÁVER

Zo získaných výsledkov možno vysloviť záver, že pri teplote 80 °C došlo počas recyklácie k zníženiu PPS o 5,3 % oproti pôvodnej buničine, no po starnutí toto zníženie

predstavovalo hodnotu 27,5 %, pri teplote 100 °C u nestarnutých vlákien pokles hodnôt PPS o 10,7 % a po starnutí o 27,6 % a najväčší vplyv sme zaznamenali po recyklácii vlákien sušených pri teplote 120 °C, kedy pokles predstavoval 12,6 %, no po starnutí iba o 21,5 % oproti pôvodnej hodnote. Starnutie papiera podobne vplývalo na recyklované hárky sušené pri teplotách 80, 100 °C, keďže pokles PPS oproti pôvodnej hodnote bol približne rovnaký. Recyklované vlákna sušené pri teplote 120 °C vykazovali po starnutí najmenší pokles PPS, čo vedie k poznatku, že vysoká teplota sušenia pri recyklácii spôsobí výrazné zníženie jeho hodnoty a ďalšie sušenie (použitím umelého testu starnutia) ho už neovplyvní v takej miere, ako ovplyvnilo recyklované hárky sušené pri nižších teplotách.

Recyklovateľnosť papiera je obmedzená, pretože so zvyšujúcim sa počtom recyklácií dochádza k degradácii a tým aj k oslabeniu vlákien.

## LITERATÚRA

- BANSA, H. 2002. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*, 23(2): 106–117.
- HAVERMANS, J. 2003. The impact of European research on paper ageing and preventive conservation strategies. In: *Protection and treatment of paper, leather and parchment*. EC 5th Conference, Krakow, Poland (2003) s. 87-91. Citované 29. 10. 2008. Online. Dostupné na: [http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full\\_havermans.pdf](http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_havermans.pdf).
- ISO 5351/2 – 1981 (E). Cellulosenin dilute solutions – Determination of limiting viscosity number – Part 2: Method in iron (III) sodium ttrate complex (EWNN<sub>mod NaCl</sub>) solution.
- ISO 5630-4 (50 0375). 1999: Papier a lepenka. Urýchlené starnutie. Časť 4: Pôsobenie tepla za sucha pri teplote 120 °C alebo 150 °C. s. 1–8.
- KAČÍK, F., GEFFERTOVÁ, J., KAČÍKOVÁ, D. 2009. Charakterizácia celulózy a buničín metódou gélovej permeačnej chromatografie a viskozimetrie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 51(2): 93–104. ISSN 1336-3824.
- KAČÍK, F. KAČÍKOVÁ, D. 2008. Charakterizácia degradácie celulózy. 2008. *Knižnica*, 9(6–7): 43–46.
- KATO, K.L., CAMERON, R.E. 1999. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose*, 6: 23–40.
- KHANTAYANUWONG, S. 2003. Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 37: 219–223.
- KUČEROVÁ, V., HALAJOVÁ, L. 2009. Sledovanie zmien recyklovaných buničín metódou gélovej permeačnej chromatografie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 51(2): 87–92. ISSN 1336-3824.
- NAZHAD, M. M., PASZNER, L. 1994. Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.*, 77(9): 171–179.
- NAZHAD, M. M., RAMOS, L. P., PASZNER, L., SADDLER, J. N. 1995. Structural constraints affecting the initial enzymatic hydrolysis of recycled paper. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 66–74.
- REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. *Chemické listy*, 97: 140–145.

## PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti: Adaptívne lesné ekosystémy, ITMS: 26220120006, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## Adresa autorov

Ing. Iveta Čabalová, PhD., Prof. RNDr. František Kačík, PhD., Ing. Jozef Sivák  
Technická univerzita vo Zvolene  
Drevárska fakulta  
Katedra chémie a chemických technológií  
T. G. Masaryka 24  
960 53 Zvolen  
[cabalova@vsld.tuzvo.sk](mailto:cabalova@vsld.tuzvo.sk), [kacik@vsld.tuzvo.sk](mailto:kacik@vsld.tuzvo.sk), [sivak@vsld.tuzvo.sk](mailto:sivak@vsld.tuzvo.sk)