

VPLYV URÝCHLENÉHO STARNUTIA NA DEGRADÁCIU RECYKLOVANÝCH BUNIČÍN: ČASŤ 1: TEPLOTA SUŠENIA 100 °C

INFLUENCE OF ACCELERATED AGEING ON DEGRADATION OF THE RECYCLED PULPS: PART 1: TEMPERATURE OF DRYING 100 °C

Lenka Halajová – František Kačík

ABSTRACT

Degradation of cellulose changes its physical, mechanical and chemical properties and has an influence on longevity of the paper. Degree of polymerization is the main factor that changes in aging of paper and has an impact on the properties of paper and cellulose.

In this paper there are described alterations of degree of polymerization (DP) and molecular weight distribution (MWD) in the recycling process of hardwood bleached sulphate pulps after the thermal loading at the temperature of 150 °C during 24 hours. The molecular weight distribution was determined by the method of gel permeation chromatography (GPC) of cellulose tricarbanilates (CTC).

The cellulose chains were cleaved to shorter ones and the degree of polymerization decreased at the recycling treatment.

Keywords: cellulose, degree of polymerization, recycled hardwood pulps, gel permeation chromatography, cellulose tricarbanilates.

ÚVOD

Veľká časť vyrobenej buničiny sa v súčasnosti používa na výrobu papiera. V dôsledku starnutia papiera dochádza k zmenám jeho vlastností, ktoré môžu viesť až k jeho rozkladu. Vplyv okolia sa však prejavuje okrem chemického pôsobenia aj termickou, biologickou a mechanickou deštrukciou, alebo ich kombináciou. Výsledkom starnutia papiera je degradácia makromolekúl celulózy, hemicelulózy, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií a pokles priemerného polymerizačného stupňa (PPS) (KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2008, KAČÍK *et al.* 2008, KUČEROVÁ, HALAJOVÁ 2009). Nepriaznivý dôsledok starnutia sa prejavuje zhoršením mechanických aj optických vlastností (BANSÁ 2002, HAVERMANS 2003, REHÁKOVÁ *et al.* 2003).

Jednou z metód na určenie PPS celulózy je gélová permeačná chromatografia (GPC). Táto metóda 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) aj viskozitnú mólovú hmotnosť (M_v). GPC poskytuje informácie aj o degradačných frakciách, čím pomáha objasňovať mechanizmus degradácie (DUPONT, MORTHA 2004).

Cieľom práce bolo sledovať zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) a distribúcie mólových hmotností (MWD) vo vzorkách urýchlene starnutej recyklovanej listnáčovej bielenej sulfátovej buničiny.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie zmien PPS celulóзовých reťazcov bola použitá bielená buničina pripravená sulfátovým varným postupom zo zmesi listnatých drevín.

Počet cyklov použitia vlákien bolo deväť a sušenie prebiehalo pri teplote 100 °C. Prvé spracovanie vlákien (0. recyklácia) predstavovalo ručné potrhávanie buničiny, rozvláknenie, mletie a vysušenie. V priebehu 8-násobnej recyklácie sa spätne vracala do procesu rozvláknenia, mletia a sušenia. Následne bolo vykonané urýchlené starnutie recyklovanej bielennej listnáčovej buničiny podľa normy ISO 5630-4 (1999).

Stanovenie PPS, polydisperzity, hodnôt M_w , M_n , M_z , M_{z+1} bolo sledované gélovou permeačnou chromatografiou (GPC), kde sa použila metóda derivatizovanej celulózy vo forme trikarbanilátov (CTC). Trikarbaniláty zo vzoriek buničín (CTC) boli pripravené podľa (KAČÍK *et al.* 2009).

Trikarbaniláty boli po vysušení rozpustené v tetrahydrofuráne (THF) a analyzované za podmienok:

1. chromatograf - LiChroGraph L – 6200 A (Merck – Hitachi)
2. predkolóna – Plgel 10 μ m Guard 50 \times 7,5 mm (Polymer Laboratories)
3. kolóna - PLgel 10 μ m MIXED B 300 \times 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. injektovaný objem – 5 μ l
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 sa kalibrovala štandardami polystyrénov (Polymer Laboratories). Zo získaných údajov o retenčných časoch pri GPC polystyrénových štandardov sa zostrojila kalibračná závislosť $\log(M) = f(V_e)$. Na stanovenie mólových hmotností sa použila univerzálna kalibrácia s koeficientmi pre CTC: $K = 2,01 \cdot 10^{-5}$ a $\alpha = 0,92$ (VALTASAARI, SAARELA 1975).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Urýchlené starnutie papiera spôsobuje zmeny v jednotlivých makromolekulových látkach, najmä v celulóze a v hemicelulózach. Za hlavnú degradačnú reakciu celulózy pri starnutí sa považuje hydrolyza, oxidácia má len nepatrný vplyv na jej degradáciu (KAČÍK *et al.* 2007), vplyv jednotlivých mechanizmov však závisí od prostredia. Podľa LOJEWSKEJ *et al.* (2004, 2005a,b) pri teplote 100 °C a vo vlhkom prostredí prebieha najmä hydrolyza glykozidových väzieb, zatiaľ čo v prostredí obsahujúcom vysokú koncentráciu kyslíka sa predpokladá prevládajúci vplyv oxidácie funkčných skupín. Pri teplotách nižších ako 100 °C prebieha súčasne oxidácia aj hydrolyza celulózy. Pri vyšších teplotách (napr. pri teplote 150 °C) prebiehajú hydrolyza aj oxidácia rýchlejšie a zároveň začínajú aj ďalšie reakcie, napr. dehydratácia, autooxidácia a transglykozidácia.

Na PPS celulózy má vplyv i viacero faktorov, napr. druh rastliny, z ktorej bola izolovaná, spôsob várky a tiež podmienky várky (SOLÁR 2001). Relatívna mólová hmotnosť celulózy a polydisperzita, majú významný vplyv na mechanické vlastnosti buničín aj na chemickú reaktivitu medziproduktov. Recyklovaná buničina nie je zložená z molekúl celulózy jednotnej dĺžky, ale obsahuje polyméry od najkratších až po maximálnu dĺžku v najrôznejšom pomere. Pri charakterizovaní buničín je potrebné zisťovať aj množstvo takýchto molekulových frakcií

(KAČÍKOVÁ 1997, ČABALOVÁ *et al.* 2009).

V tabuľke č.1 sú uvedené priemerné polymerizačné stupne, polydisperzita a mólové hmotnosti recyklovaných buničinových vlákien po urýchlenom starnutí.

Hodnoty PPS s počtom recyklácií tendenčne klesali. Zvýšenie PPS buničinových vlákien v niektorých stupňoch recyklácie je relatívne a pravdepodobne súvisí s degradáciou a odbúravaním hemicelulózy, prípadne nízkomolekulových frakcií amorfnej celulózy.

KATO a CAMERON (1999) vo svojom článku zhrnuli výsledky výskumov viacerých autorov, z ktorých vyplýva, že pri termickom pôsobení na celulózu sa štiepia jej reťazce na kratšie, pričom dochádza k poklesu PPS so zvyšujúcou sa teplotou, vlhkosťou a časom pôsobenia. Teplo a acidita prostredia spôsobujú oxidáciu hydroxylových skupín na karbonylové a karboxylové, ktoré sa zúčastňujú na procese zosieťovania a tento efekt pôsobí proti znižovaniu PPS.

Tab. 1 Výsledné hodnoty M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD, PPS vzoriek buničiny po recyklácii pri teplote 100 °C a po urýchlenom starnutí.

Tab. 1 Results of M_w , M_n , M_z , M_{z+1} , PD, DP of pulps samples after recycling at the temperature 100 °C and after accelerated ageing.

Vzorka	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	PD	PPS	M_z/M_w	M_{z+1}/M_w
0	28256	154927	442202	874754	5,48	956	2,85	5,65
1	29084	157272	441320	850094	5,42	971	2,81	5,41
2	29168	156678	461115	927008	5,37	967	2,94	5,92
3	29122	152801	429897	857315	5,25	943	2,81	5,61
4	28697	149156	427931	878355	5,20	921	2,87	5,89
5	30610	150742	410461	818807	4,93	931	2,72	5,43
6	30800	146906	392884	786672	4,77	907	2,67	5,35
7	29266	144436	389782	776750	4,94	892	2,70	5,38
8	29310	145588	403786	824257	4,97	899	2,77	5,66

PD = M_w/M_n (polydisperzita = polydispersity)

PPS = $M_w/162$ (priemerný polymerizačný stupeň = DP, degree of polymerization)

Vzrast hodnôt PPS vzoriek buničín po recyklácii môže byť spôsobený rôznym stavom vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie ČABALOVÁ *et al.* (2009).

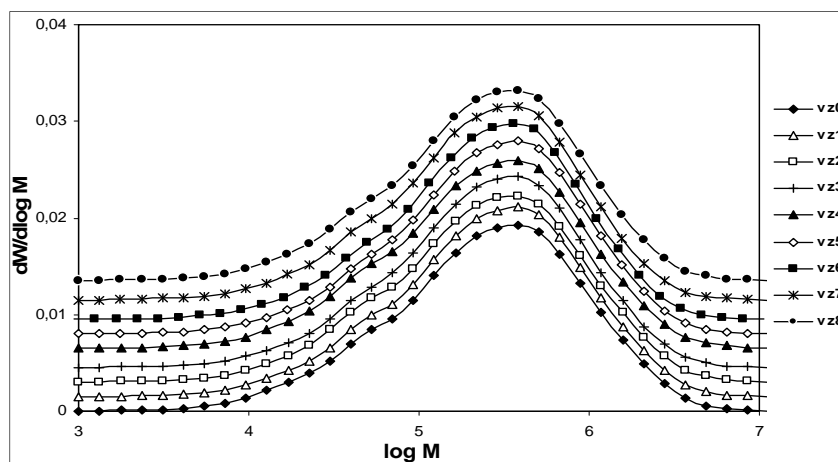
Polydisperzita vyjadruje distribúciu mólových hmotností vo vzorke polymérnych zlúčenín. Je definovaná podielom M_w/M_n , niektorí autori uprednostňujú podiel M_z/M_w . Polydisperzita buničinových vlákien po urýchlenom starnutí klesala s rastúcim počtom recyklácií, čo je pravdepodobne spôsobené odbúravaním nízkomolekulových látok, ktoré vznikajú pri degradácii buničín.

Podiel M_z/M_w aj podiel M_{z+1}/M_w je počas celého priebehu recyklácie konštantný, čo dokazuje homogenitu procesu, na rozdiel od urýchleného starnutia novinového papiera, kde dochádza k výraznému zvýšeniu uvedených pomerov (ZOU *et al.* 1994, KAČÍK *et al.* 2009).

Zmeny optických a mechanických charakteristík sulfátových bielených listnáčových buničín v procese 8-násobnej recyklácie sledovali v práci GEFFERTOVÁ *et al.* (2008). Zistili, že so zvyšujúcim sa počtom recyklácií klesajú optické a mechanické vlastnosti týchto buničín.

Distribúcie mólových hmotností trikarbanilátov buničiny pri jednotlivých stupňoch recyklácie pre teplotu sušenia 100 °C sú na obrázku 1.

Z chromatogramov trikarbanilátov buničiny na obrázku 1 pre jednotlivé stupne recyklácie urýchlene starnutej buničiny vyplýva, že vo všetkých stupňoch recyklácie dominuje vysokomolekulový podiel celulózy. Rozšírenie píku v nízkomolekulovej oblasti (os x, cca log M = 4 – 5) je pravdepodobne spôsobené prítomnosťou hemicelulózy v buničine (PPS ≈ 90 – 110). Z kriviek distribúcie mólových hmotností ďalej možno konštatovať, že v priebehu recyklácie a starnutia buničinových vlákien, dochádza k malému posunu vysokomolekulových frakcií smerom k nižším hodnotám.



Obr. 1 MWD trikarbanilátov buničiny (vzorky 0–8).
Fig. 1 MWD of the pulps tricarbonylates (samples 0–8).

ZÁVER

Papier vyrobený z buničiny podlieha prirodzenému starnutiu, ktoré spôsobuje zníženie jeho mechanických a optických vlastností. Z týchto dôvodov je potrebné skúmať príčiny a mechanizmy starnutia papiera.

Zvyšujúci sa počet recyklácií bielenej sulfátovej buničiny podrobenej urýchlenému starnutiu sa prejavil znížením PPS a polydisperzity buničínových vlákien.

K zníženiu PPS vo veľkej miere prispieva proces mletia, pri ktorom dochádza ku kráteniu vlákien, a teda k skráteniu celulóзовých reťazcov a k štiepeniu glykozidových väzieb. Taktiež termické pôsobenie, pri ktorom sa štiepia reťazce celulózy na kratšie, má za následok zníženie PPS.

Priebeh degradácie celulózy nie je plynulý. V niektorých stupňoch recyklácie dochádza k zvýšeniu PPS oproti predchádzajúcemu stupňu. Vysvetlenie tohto javu je pravdepodobne v rôznom fyzikálno-chemickom stave vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie. Dočasné zvýšenie PPS môže byť tiež spôsobené napr. zosieťovaním, rýchlejšim odbúraním hemicelulózy a kratších reťazcov celulózy.

LITERATÚRA

- BANSA, H. 2002. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. *Restaurator*, 2002, 23(2): 106–117.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničín. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2009, 51(1): 73–81. ISSN 1336–3824.
- DUPONT, A. L., MORTHA G. 2004. Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose. In *J. Chromatogr. A*. 2004, p. 129–141.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I. 2008. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2008, 50(1): 73–81. ISSN 1336–3824.
- 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, p. 87–91, http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_havermans.pdf (cit. 2008-04-09).
- 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. 2008. Degradation of hardwood pulp during accelerated ageing. In *Annals of Warsaw university of life sciences. Forestry and Wood Technology*. Warszawa: Warszaw University of Life Sciences Press, 2008. no. 65, p. 177–181. ISSN 1898-5912.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 1509–1514.
- KAČÍK, F., KUČEROVÁ, V., VÝBOHOVÁ, E., KIRSCHNEROVÁ, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, XLIX(1): 27–34. ISSN 1336-3824.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2008, 50(1): 83–90. ISSN 1336-3824.
- KAČÍKOVÁ, D. 1997. Charakteristika bukového reakčného dreva z hľadiska sulfátového spôsobu výroby buničín: Vedecké štúdie. Zvolen: TU vo Zvolene, 1997, 55 s. ISBN 80-228-0609-9.
- KATO, K.L., CAMERON, R.E. 1999. A review of the relationship between thermally accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose*, 6: 23–40.
- KUČEROVÁ, V., HALAJOVÁ, L. 2009. Sledovanie zmien recyklovaných buničín metódou gélovej permeačnej chromatografie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2009, 51(1): 87–92. ISSN 1336-3824.
- LOJEWSKA, J., MISKOWIEC, P., PRONIEWICZ, L. M. 2004. Oxidative and hydrolytic path of paper degradation studied by in-situ FTIR transmission spectroscopy. In *Durability of paper and writing*. Proceedings of the International Conference, November 16–19, 2004 Ljubljana, Slovenia, s. 24–25.
- LOJEWSKA, J., LUBANSKA, A., LOJEWSKI, T., MISKOWIEC, P., PRONIEWICZ, L. M. 2005a. Kinetic approach to degradation of paper. In situ FTIR transmission studies on hydrolysis and oxidation. In *e-PS*, 2005, 2: 1–12.
- LOJEWSKA, J., MISKOWIEC, P., LOJEWSKI, T., PRONIEWICZ, L. M. 2005b. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. In *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 512–520.
- REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEK, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. *Chemické Listy*, 2003, 97: 140–145.
- SOLÁR, R. 2001. Vplyv parciálnej degradácie listnatých a ihličnatých drevín hubami bielej hniloby na prípravu vlákien a buničín: Vedecké štúdie. Zvolen: TU vo Zvolene, 2001, 58 s. ISBN 80-228-1130-0.
- VALTASAARI, L., SAARELA, K. 1975. Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbnilate derivate. *Paper och Tra – Paperi ja Puu*, 1: 5–10.
- ZOU, X., GURNAGUL, N., T. UESAKA, T., BOUCHARD, J. 1994. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 43: 393–402.

PodĎakovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/0490/09, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov

Ing. Lenka Halajová
 Prof. RNDr. František Kačík, PhD.
 Katedra chémie a chemických technológií
 Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
 T. G. Masaryka 24
 960 53 Zvolen
 halajova@vsld.tuzvo.sk
 kacik@vsld.tuzvo.sk

