

ZMENY PRIEMERNÉHO POLYMERIZAČNÉHO STUPŇA LISTNÁČOVÝCH A IHLIČNÁČOVÝCH BUNIČÍN V PROCESSE RECYKLÁCIE

THE CHANGES OF AVERAGE POLYMERISATION DEGREE OF HARDWOOD AND SOFTWOOD PULPS IN THE RECYCLING PROCESS

Iveta Čabalová – Anton Geffert

ABSTRACT

The aim of the present work was to monitor the degree of polymerization (DP) of cellulose macromolecules chains of hardwood and softwood pulps in a recycling process. The number of recycling was eight and the temperatures of pulps drying where 80, 100 and 120 °C. The applied method for estimation of changes of DP was viscometry (in iron sodium tartrate complex solution).

In consequence of repeat defibering, beating, pressing and pulps drying there are the changes of their properties. The changes of pulp properties became evident for paper properties, too. Decrease in DP value was evident especially in pulp drying on higher temperature (120 °C) at softwood and hardwood pulps, too.

Key words: viscometry, degree of polymerization, drying temperature, hardwood pulp, softwood pulp

ÚVOD

Papierenský priemysel je celosvetovo po potravinárskom priemysle druhým najväčším odvetvím, využívajúcim obnoviteľné zdroje surovín a má tú nesmiernu výhodu, že použité produkty, na rozdiel od priemyslu potravinárskeho, je možné recyklovať (ANONYM 2007).

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 papierni sa regenerujú neúplne. Viaceré vlastnosti vlákien sa menia nevratne a hĺbka zmien závisí od počtu cyklov použitia vlákien. Vlastnosti recyklovaných vlákien je možné zlepšiť pôsobením enzýmov (LUND – FELBY 2001, ZANUTTINI *et al.* 2007, DA SILVA *et al.* 2007).

Zhoršené vlastnosti recyklovaných vlákien oproti pôvodným môžu byť spôsobené rohovatením, ale aj znížením hydrofilných vlastností povrchu vlákien počas sušenia v dôsledku redistribúcie alebo migrácie živičných a mastných kyselín na povrch (NAZHAD – PASZNER 1994, NAZHAD 1995).

Recyklácia vlákien spôsobuje zhoršenie ich mechanických (tržná dĺžka, pevnosť v dotrhnutí), optických (belosť, opacita) a tiež fyzikálno-chemických (priemerný polymerizačný stupeň celulózy) vlastností.

Pri sledovaní stupňa degradácie celulózy sa používajú viaceré metódy. Rýchlou a jednoduchou metódou na určenie priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulózy a jej derivátov je **viskozimetria**.

Štruktúra celulózy spôsobuje jej nerozpustnosť v bežných rozpúšťadlách, preto sa na jej rozpúšťanie používajú také rozpúšťadlá, ktoré prenikajú do jej nadmolekulovej štruktúry (pri svojom prieniku oddeľujú od seba jednotlivé makromolekuly a solvatujú ich). Súčasne musia používané rozpúšťadlá spĺňať dôležitú požiadavku – nesmú degradovať celulózu, aby získané výsledky reprezentovali hodnoty pôvodnej vzorky (KAČÍK – KAČÍKOVÁ 2007, 2008).

Na meranie viskozít sa používajú predovšetkým rozpúšťadlá ako Schweitzerovo činidlo (amoniakálny roztok hydroxidu meďnatého), kuprietyléndiamín (CED), kadoxén, nioxén, zinkoxén a tiež komplex vínanu sodno-železitého (FeTNa).

Viskozita roztokov je funkciou viacerých premenných (teplota, druh rozpúšťadla, koncentrácia rozpustenej látky a jej relatívna molekulová hmotnosť). Ak sú experimentálne podmienky také, že všetky premenné, s výnimkou relatívnej molekulovej hmotnosti, sú konštantné, potom z viskozity roztoku môžeme určiť jej relatívnu molekulovú hmotnosť (v prípade monodisperznej látky) alebo priemernú relatívnu molekulovú hmotnosť (v prípade polydisperznej látky).

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 (KAČÍK – KAČÍKOVÁ 2007). Hodnoty priemerného polymerizačného stupňa (PPS) je možné použiť na hodnotenie vlastností celulózy, buničiny, papiera ap. v rôznych technologických procesoch a na sledovanie kinetiky degradácie uvedených materiálov (KAČÍK *et al.* 2007, 2008a, b, 2009, KUČEROVÁ *et al.* 2008).

Cieľom tejto práce bolo stanoviť a porovnať stupeň degradácie makromolekulových reťazcov celulózy, t.j. určiť priemerný polymerizačný stupeň dvoch druhov buničín, buničiny vyrobenej zo zmesi listnáčov a buničiny vyrobenej zo zmesi ihličnáčov, ktoré prešli procesom 8-násobnej recyklácie.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie stupňa degradácie boli použité bielené sulfátové buničiny vyrobené zo zmesi listnáčov a zo zmesi ihličnáčov.

Celý proces spracovania vlákien predstavoval rozvláknenie (STN EN 5263), mletie (STN ISO 5264–2), stanovenie stupňa mletia (STN ISO 5267–1) a sušenie. Vysušená buničina sa znovu recyklovala. Celkovo sa vykonalo 8 recyklácií. Teplota sušenia oboch buničín bola 80, 100 a 120 °C. Buničiny sa mleli na cca 30 °SR.

Po každej recyklácii a z každého druhu buničiny (listnáčová, ihličnáčová, sušená pri 80, 100 a 120 °C) sa odobrala malá vzorka, ktorá sa na sucho rozvláknila v rozvlákňovači s tupými nožmi.

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

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyvom recyklácie a sušením dochádza u buničín k degradácii makromolekúl celulóзовých reťazcov. Znižovanie priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulóзовých reťazcov má v konečnom dôsledku za následok pokles mechanických vlastností aj samotného papiera. 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 celulózy (HILL *et al.* 1995a, HILL *et al.* 1995b, ZOU *et al.* 1994).

Na degradáciu celulózy výrazne vplyva kombinácia troch faktorov: starnutie papiera, zvýšená kyslosť povrchu hárku a recyklácia papiera. Pokles hodnôt PPS predstavuje až 25 % (GEFFERTOVÁ *et al.* 2004).

Tab. 1 Výsledné hodnoty PPS (FeTNa) vzoriek listnáčovej a ihličnáčovej buničiny pred a po recyklácii pri teplote 80, 100 a 120 °C

Tab. 1 Results of DP (FeTNa) of hardwood and softwood pulp samples before and after recycling at the temperature 80, 100 and 120 °C

Vzorka (sample)	Počet recyklácií (number of recycling)/teplota sušenia	Pôvodná buničina (primary pulp)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Ihličnáčová (softwood pulp)	120 °C	699	666	661	663	653	642	642	608	607	611
	100 °C	699	689	688	680	650	672	660	646	636	624
	80 °C	699	677	665	658	675	677	672	658	673	662
Listnáčová (hardwood pulp)	120 °C	935	913	878	873	894	863	843	836	779	797
	100 °C	935	876	857	864	851	849	850	859	822	803
	80 °C	935	870	879	889	858	890	872	889	823	823

Z výsledkov uvedených v tabuľke (1, 2) vyplýva, že pri recyklácii vlákien dochádza k poklesu hodnôt PPS, ktoré boli stanovené viskozimetricky. Tento pokles je spôsobený štiepením glykozidových väzieb v celulóze a skracovaním jej reťazcov.

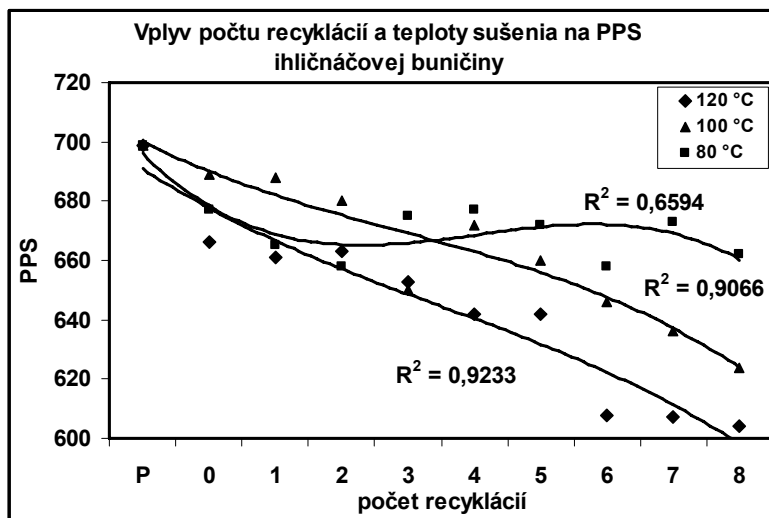
Proces degradácie však nie je lineárny a v niektorých stupňoch recyklácie (obr. 1, 2) dochádza k zvýšeniu PPS oproti predchádzajúcemu stupňu. KATO a CAMERON (1999) v prehľadnom článku zhrnuli výsledky výskumov viacerých autorov, z ktorých vyplýva, že pri termickom pôsobení na celulózu sa štiepia jej 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 spôsobiť relatívne zvyšovanie hodnôt PPS (Khantayanuwong 2003). Niektoré štúdie hovoria o tom (BOUCHARD – DOUEK 1993, MALONEY *et al.* 1998), že deštrukcia nie je spôsobená zvýšením kryštalinity celulózy, ale rozkladom hemicelulózy v bunkových stenách.

Pri recyklácii dochádza aj k procesom, ktoré pôsobia proti znižovaniu PPS, čo sa prejavuje dočasným zvýšením PPS v niektorých stupňoch recyklácie.

Tab. 2 Zmeny PPS buničín

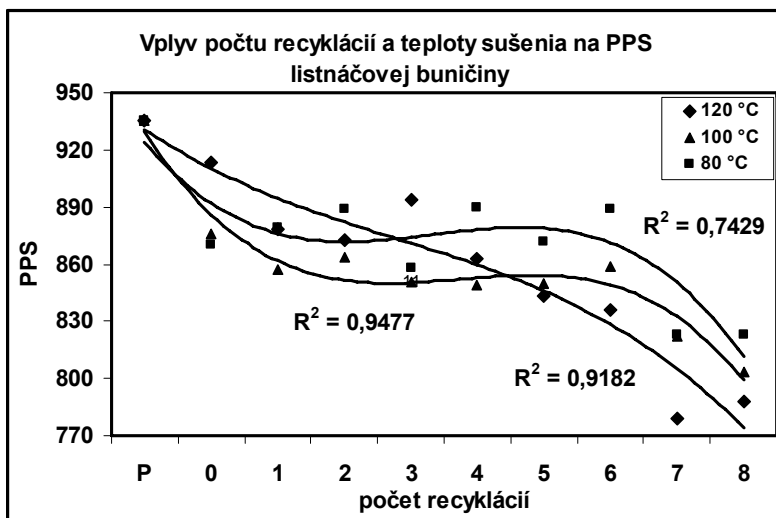
Tab. 2 Degree of polymerization (DP) changes of pulps

Buničina (pulp)	Počet recyklácií (number of recycling)/ T [°C]		Primary pulp	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	Ihličnáčová (softwood)	ΔPPS [%]	120	0	-4,7	-5,4	-5,2	-6,6	-8,2	-8,2	-9,1	-13,2
100			0	-1,4	-1,6	-2,7	-7,0	-3,9	-5,6	-7,6	-9,0	-10,7
80			0	-3,1	-4,9	-5,9	-3,4	-3,1	-3,9	-5,9	-3,7	-5,3
Listnáčová (hardwood)	ΔPPS [%]	120	0	-2,4	-6,1	-6,6	-4,4	-7,7	-9,8	-10,6	-16,7	-14,8
		100	0	-6,3	-8,3	-7,6	-9,0	-9,2	-9,1	-8,1	-12,1	-14,1
		80	0	-7,0	-6,0	-4,9	-8,2	-4,8	-6,7	-4,9	-12,0	-12,0



Obr. 1 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) ihličnáčovej buničiny

Fig. 1 Degree of polymerization (DP) changes of softwood pulp



Obr. 2 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) listnáčovej buničiny
 Fig. 2 Degree of polymerization (DP) changes of hardwood pulp

Tab. 3 Rovnice regresie
 Tab. 3 The regression equation's

Buničina (pulp)	T [°C]	Rovnice regresie (regression equation's)
Ihličnáčová (softwood)	120	$y = -0,1022x^3 + 1,6859x^2 - 17,515x + 706,83$
	100	$y = -0,1131x^3 + 1,6608x^2 - 14,196x + 712,73$
	80	$y = -0,3324x^3 + 6,0332x^2 - 33,468x + 723,93$
Listnáčová (hardwood)	120	$y = -0,2964x^3 + 4,2547x^2 - 31,267x + 958,03$
	100	$y = -0,8547x^3 + 14,731x^2 - 81,656x + 997,1$
	80	$y = -0,8261x^3 + 13,219x^2 - 66,243x + 978,13$

Teplota a počet použitia vlákien významne ovplyvňuje degradáciu makromolekulových reťazcov celulózy, čo sa u ihličnáčovej buničiny najviac prejavilo pri teplote 120 °C, kde došlo k najväčšiemu poklesu PPS oproti pôvodnej hodnote (o 12,6 %). Najnižší pokles PPS bol zaznamenaný pri teplote 80 °C (o 5,3 %).

U buničiny vyrobenej zo zmesi listnáčov najväčší pokles PPS bol zaznamenaný pri teplote 120 °C (o 14,8 %) a najmenší pri teplote 80 °C (o 12,0 %). U tejto buničiny nemá teplota až taký vplyv na degradáciu makromolekulových reťazcov celulózy recyklovaných vlákien, ako u ihličnáčovej buničiny (výraznejší pokles absolútnych hodnôt PPS pri teplote 120°C) (tab. 2).

Zmeny PPS súvisia aj so zmenami vo vlastnostiach papierov vyrobených z recyklovaných vlákien. S rastúcim počtom cyklov ich použitia dochádza aj k znižovaniu mechanických a optických vlastností papiera (GEFFERTOVÁ *et al.* 2008). Možno skonštatovať, že pri použití nižších teplôt sušenia, dochádza k menším zmenám PPS buničínových vlákien a preto by bolo vhodné tieto teploty pri sušení recyklovaného papiera využívať.

Otázka zníženia teploty sušenia papiera však nie je taká jednoznačná, nakoľko by to malo za následok spomalenie odparovania a teda buď zníženie rýchlosti papierenského stroja alebo výrazné zvýšenie investičných a prevádzkových nákladov.

Za spomenutie a hlbšie skúmanie stoja aj zistené nižšie hodnoty PPS buničiny pripravenej z ihličnáčov v porovnaní s buničínami z listnáčov.

ZÁVER

Z výsledkov získaných pri recyklácii bielených listnáčových a ihličnáčových buničín, sušených pri teplote 80, 100 a 120 °C, vyplýva, že došlo k zníženiu priemerného polymerizačného stupňa (PPS) buničín so zvyšujúcim sa počtom použitia vlákien. Tento efekt sa najviac prejavil u buničiny sušenej pri najvyššej teplote (120 °C). U listnáčovej buničiny došlo k výraznejšiemu poklesu PPS oproti pôvodnej hodnote (o -14,8 %) ako to bolo u ihličnáčovej (o -12,6 %). Najmiernejší pokles PPS sa zaznamenal u ihličnáčovej buničiny sušenej pri teplote 80 °C (o -5,3 %), z čoho vyplýva, že pri použití miernejšieho režimu sušenia nedochádza k takej výraznej deštrukcii makromolekulových reťazcov celulózy, ktorá spôsobuje znižovanie priemerného polymerizačného stupňa buničín, ako je to pri vyšších teplotách. Pri vzájomnom porovnaní listnáčovej a ihličnáčovej buničiny možno skonštatovať, že zistené PPS u listnáčových buničín boli cca o 20 % vyššie ako PPS namerané u ihličnáčových buničín, čo je pravdepodobne aj dôvodom väčších zmien PPS u listnáčových buničín v priebehu recyklácie.

LITERATÚRA

- ANONYM 2007. Recyklace sběrového papíru – ekologické chování papírenského průmyslu. In *Papír a celulóza*. 62 (7–8): 273. ISSN 0031–1421.
- BOUCHARD, J., DOUEK, M. 1993. *The effects of recycling on the chemical properties of pulps*. CPPA. 2nd Research Forum on Recycling Montreal. 23 s.
- DA SILVA, T. A., MOCCHIUTTI, P., ZANUTTINI, M. A., RAMOS, L. P. 2007. Chemical characterization of pulp components in unbleached softwood kraft fibers recycled with the assistance of a laccase/HTB system. In *BioResources*. 2 (4): 616–629.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I. 2008. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, L(1): 73–81. ISSN 1336–3824.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., VACEK, V. 2004. Vplyv vybraných faktorov na starnutie buničínových vlákien. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*. Zvolen: Technická Univerzita vo Zvolene. (CD-ROM). ISBN 80–228–1329–X.
- HILL, D., LE, T., DARVENIZA, M., SAHA, T. 1995a. 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*, 48: 79–87.
- HILL, D., LE, T., DARVENIZA, M., SAHA, T. 1995b. 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*, 49: 429–435.
- ISO 5351/2: 1981(E), Cellulosen in dilute solutions – Determination of limiting viscosity number – Part 2: Method in iron (III) sodium ttrate complex (EWNN_{mod NaCl}) solution.
- KAČÍK, F., GEFFERTOVÁ, J., KAČÍKOVÁ, D. 2008b. Degradation of hardwood pulp during accelerated ageing. In *Annals of Warsaw university of life sciences*. Warszawa: Warsaw University of Life Sciences Press. 65: 177–181. ISSN 1898–5912.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2007. *Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 92 s. ISBN 978–80–228–1819–3.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009: Cellulose degradation in newsprint paper ageing. *Polym Degrad Stab*, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.033
- KAČÍK, F., KUČEROVÁ, V., VÝHOHOVÁ, E., KIRSCHNEROVÁ, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene. 49(1): 27–34, ISSN 1336–3824.

- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008a. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlenom starnutí. In *Acta facultatis xylogologiae*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 50(1): 83–90. ISSN 1336–3824.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2008. Charakterizácia degradácie celulózy. In *Knížnica*. 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. In *Cellulose*, 6: 23–40.
- KHANTAYANUWONG, S. 2003. Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. In *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 37: 219–223.
- KUČEROVÁ, V., KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2008. Alterations of spruce polysaccharides after thermal loading. Part 2: Changes of cellulose. In *Annals of Warsaw university of life sciences*. Warszawa: Warsaw University of Life Sciences Press. 63: 250–254. ISSN 1898–5912.
- LUND, M., FELBY, C. 2001. Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalysed oxidation. In *Enzyme Microb. Technol.* 28: 760–765.
- MALONEY, T. C., TODOROVIC, A., PAULAPURO, H. 1998. The effect of fiber swelling on press dewatering. In *Nordic & Pulp Paper Res. J.* 13(4): 285–291.
- Menej odpadu – viac lesa. 2008: Online Dostupné na internete: <http://www.spz.sk/sk/info/menej1.htm>.
- NAZHAD, M. M., PASZNER, L. 1994. Fundamentals of strength loss in recycled paper. In *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. In *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 66–74.
- STN EN ISO 5263 (50 0220): 1999, Buničiny. Laboratórne rozvlákňovanie za mokra.
- STN ISO 5264-2 (50 0223): 1996, Buničiny. Laboratórne mletie, 2. časť: Metóda v PFI mlyne.
- STN ISO 5267-1 (50 0219): 1993, Buničiny. Určenie odvodňovacej schopnosti podľa Schopper – Rieglera.
- ZANUTTINI, M. A., MCDONOUGH, T. J., COURCHENE, C. E., MOCCHIUTTI, P. 2007. Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment. In *Tappi J.* 6 (2): 3–8.
- ZOU, X., GURNAGUL, N., UESAKA, T., BOUCHARD, J. 1994. Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. In *Polymer Degradation and Stability*, 43: 393–402.

PodĎakovanie

Autori ďakujú grantovej agentúre IPA TUZVO č. 06/09 a VEGA č. 1/0490/09 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov:

Ing. Iveta Čabalová
Doc. Ing. Anton Geffert, CSc.
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
cabalova@vsld.tuzvo.sk, geffert@vsld.tuzvo.sk

