

VPLYV URÝCHLENÉHO STARNUTIA NA DEGRADÁCIU RECYKLOVANÝCH BUNIČÍN: ČASŤ 2: TEPLOTA SUŠENIA 120 °C

INFLUENCE OF ACCELERATED AGEING ON DEGRADATION OF THE RECYCLED PULPS: PART 2: TEMPERATURE OF DRYING 120 °C

Lenka Halajová – Viera Kučerová

ABSTRACT

In paper there are described alterations of degrees of polymerization (DP), polydispersity (PD) and distribution of molecular weights from recycling hardwood bleached sulphate pulps after the thermal loading with temperature 150 °C during 24 hours. Pulp fibres were dried in recycling process by temperature 120 °C.

The distributions of molecular weight were determined by method of gel permeation chromatography (GPC). The cellulose chains cleavages to shorter and the degree of polymerization and polydispersity decreased at the recycling treatment.

Key words: degree of polymerization, gel permeation chromatography, recycled hardwood pulp, cellulose.

ÚVOD

Recyklované vlákna sa čoraz viac využívajú ako sekundárna surovina na výrobu papiera. Pri opakovanom použití sekundárnych vlákien je potrebné brať do úvahy, že vlastnosti vlákien sa s rastúcim počtom recyklácii nevratne menia. Dĺžka použiteľnosti papiera vo všeobecnosti závisí od rýchlosti degradácie celulózy. Rozklad papiera v dôsledku starnutia spôsobuje kyslá hydrolyza glykozidovej väzby. Vplyv okolia sa však okrem chemického pôsobenia môže prejaviť aj termickou, biologickou a mechanickou deštrukciou, prípadne ich kombináciou. Pri urýchlenom starnutí papiera nastáva degradácia celulózy v papieri a znižovanie PPS, zároveň klesá stupeň polydispersity. Zmena polymerizačného stupňa sa stala významným parametrom na sledovanie rýchlosti degradácie papiera (KAČÍK *et al.* 2007; KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2007).

Buničina sa používa na výrobu papiera. V dôsledku starnutia papiera dochádza k jej rozkladu. Výsledkom starnutia papiera je degradácia makromolekúl celulózy, hemicelulózy, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií a pokles priemerného polymerizačného stupňa (PPS) (KAČÍK *et al.* 2008, 2009). Nepriaznivý dôsledok starnutia sa prejavuje zhoršením mechanických aj optických vlastností (BANSÁ 2002, HAVERMANS 2003, REHÁKOVÁ *et al.* 2003).

Jednou z metód určenia PPS celulózy je gélová permeačná chromatografia (GPC). Táto metóda umožňuje charakterizovať distribúciu mólových hmotností a určiť viaceré priemery mólových hmotností – číselnú mólóvu hmotnosť (M_n), hmotnostnú mólóvu hmotnosť (M_w), zetovú mólóvu hmotnosť (M_z) aj viskozitnú mólóvu 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 recyklovanej a urýchlene starnutej 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 120 °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 (GEFFERTO VÁ *et al.* 2008). Následne bolo vykonané urýchlené starnutie recyklovanej bielennej listnáčovej buničiny podľa postupu B 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, KAČÍKOVÁ 2007).

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

Vplyvom recyklácie a zvýšenej teploty na buničinu dochádza k degradácii jej jednotlivých zložiek, najmä celulózy a hemicelulózy. Za hlavnú degradačnú reakciu celulózy pri starnutí sa považuje hydrolyza, oxidácia má len nepatrný vplyv na jej degradáciu (KAČÍK *et al.* 2007). Najmenej tepelne stabilné sú hemicelulózy, ktorých rozklad môžeme pozorovať pri teplotách vyšších ako 100 °C.

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 (ČABALOVÁ *et al.* 2009).

V tabuľke 1 sú uvedené priemerné polymerizačné stupne, polydisperzita a sledované mólové hmotnosti recyklovaných buničínových vlákien po urýchlenom starnutí. PPS s počtom recyklácií klesal. Zvýšenie PPS buničínových vlákien vo vyšších stupňoch recyklácie vplyvom starnutia je relatívne a pravdepodobne súvisí s degradáciou a odbúraním nízkomolekulových frakcií amorfnej celulózy (GEFFERTO VÁ, LÁTKOVÁ 2009). Po recyklácii listnáčovej buničiny pozoroval KHANTAYANUWONG (2003) zvýšenie kryštalinity z 80,9 % na 83,7 %, čo vysvetlil

prednostným odbúraním hemicelulóz a amorfného podielu celulózy, čím vo vzorke zostávajú dlhšie reťazce a tým sa stanoví vyšší PPS. Toto zvýšenie môže byť tiež spôsobené zväčšením aktívneho povrchu vlákien.

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 recyklovaných buničín po urýchlenom starnutí.

Tab. 1 Results of M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD, DP on samples of recycling pulps after accelerated ageing.

Vzorka	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	PD	PPS ¹	PPS ²	PPS*
0	24429	145487	452384	918620	5,96	898	956	1137
1	27951	157819	467688	936861	5,64	974	971	1109
2	27771	146287	415536	834730	5,27	903	967	1098
3	24688	139381	407641	849962	5,68	860	943	1100
4	28727	154728	441221	855038	5,39	955	921	1043
5	28156	141745	394903	795057	5,03	875	931	1017
6	25798	126536	359642	767153	4,91	781	907	1017
7	27556	139552	396007	818121	5,07	861	892	969
8	28174	134880	383042	850972	4,79	833	899	960

PPS¹ – urýchlené starnutie pri $t=120$ °C, PPS² – urýchlené starnutie pri $t=100$ °C (HALAJOVÁ, KAČÍK 2011), PPS* - pred starnutím (ČABALOVÁ *et al.* 2009), PD = M_w/M_n .

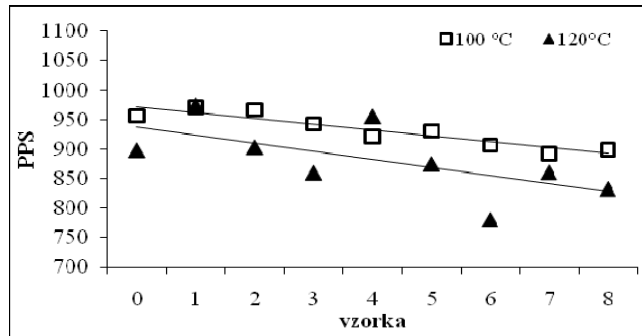
Autori článku ČABALOVÁ *et al.* (2009) vysvetlili nepatrný nárast PPS vzoriek buničín po recyklácii rôznym stavom vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie. Porovnaním PPS buničín pred a po urýchlenom starnutí (tab. 1) vyplýva, že urýchlené starnutie malo negatívny vplyv na PPS buničín.

Zmeny PPS súvisia aj so zmenami vo vlastnostiach papierov vyrobených z recyklovaných vlákien. S rastúcim počtom cyklov ich použitia dochádza aj k znižovaniu optických a mechanických vlastností papiera (GEFFERTOVA *et al.* 2008).

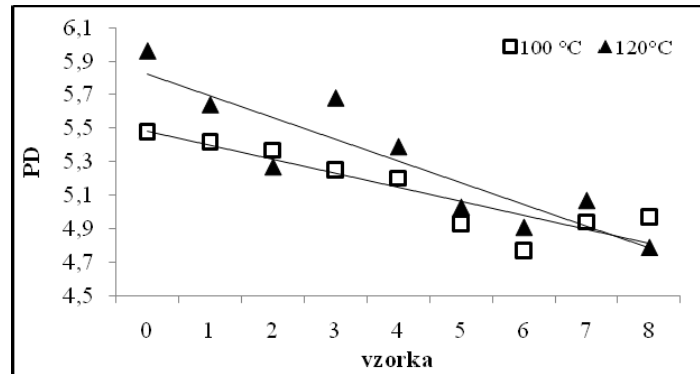
Hodnoty PPS a PD urýchlene starnutých listnáčových buničín po recyklácii pri teplote sušenia 100 °C uvádzajú v článku Halajová, Kačík (2011). Porovnaním týchto hodnôt s našimi výsledkami sme zistili, že zvýšením teploty sušenia o 20 °C došlo k poklesu PPS v priemere o 5,4 % (obr. 1).

Okrem PPS bola sledovaná aj polydisperzita, ktorá je mierou distribúcie mólových hmotností. Je definovaná podielom M_w/M_n . Polydisperzita buničínových vlákien po urýchlenom starnutí s rastúcim počtom recyklácií pravdepodobne klesala z dôvodu odbúravanja nízkomolekulových frakcií, čím sa vlastne znižoval rozptyl molárnych hmotností (tab. 1).

Porovnaním hodnôt polydisperzity urýchlene starnutých recyklovaných listnáčových buničín sušených pri teplote 100 °C a 120 °C môžeme konštatovať, že PD pri teplote sušenia 100 °C bola nižšia ako pri teplote sušenia 120 °C, pričom rozdiel hodnôt PD sa so zvyšujúcim stupňom recyklácie znižoval (obr. 2).

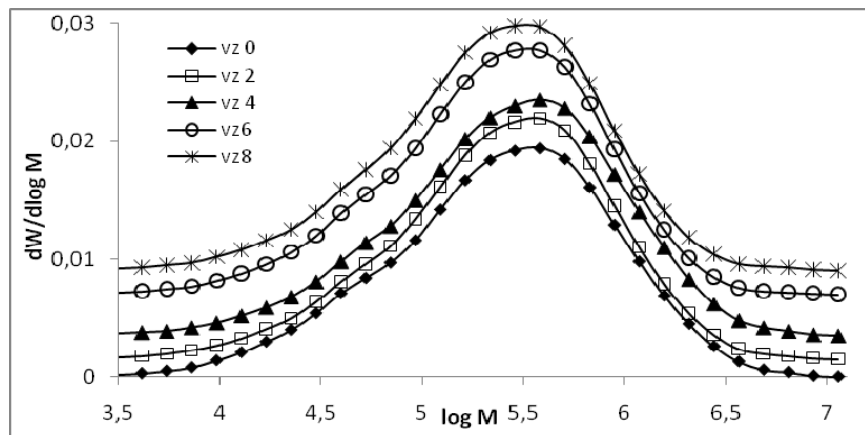


Obr. 1 Zmeny PPS listnáčových buničín po urýchlenom starnutí.
 Fig. 1 The changes of polymerization degree of hardwood fibers after accelerated ageing.



Obr. 2 Zmeny PD listnáčových buničín po urýchlenom starnutí.
 Fig.2 The changes of polydispersity of hardwood fibers after accelerated ageing.

Distribúcie mólových hmotností trikarbanilátov buničiny pri jednotlivých stupňoch recyklácie pre teplotu sušenia 120 °C sú na obrázku 3.



Obr. 3 MWD trikarbanilátov buničiny vzoriek 0, 2, 4, 6, 8.
 Fig. 3 MWD of the pulps tricarbanilates of samples 0, 2, 4, 6, 8.

Z chromatogramov trikarbanilátov urýchlene starnutej recyklovanej buničiny vyplýva, že vo všetkých stupňoch recyklácie dominuje vysokomolekulový podiel celulózy (obr. 3). Rozšírenie píku v nízkomolekulovej oblasti (os x, cca $\log M = 4-5$) môže byť spôsobené prítomnosťou malého množstva hemicelulóz (PPS $\approx 90 - 110$). Z kriviek distribúcie mólových hmotností ďalej možno konštatovať, že v priebehu recyklácie a starnutia buničínových vlákien, dochádza k malému posunu vysokomolekulových frakcií smerom k nižším hodnotám.

ZÁVER

Po urýchlenom starnutí listnáčovej recyklovanej buničiny došlo k zníženiu priemerného polymerizačného stupňa a polydisperzity so zvyšujúcim sa počtom recyklácií. K zníženiu PPS prispieva proces mletia, pri ktorom dochádza ku kráteniu vlákien, a teda k skráteniu celulóзовých reťazcov a k štiepeniu glykozidových väzieb. Na zníženie PPS malo vplyv aj termické pôsobenie, pri ktorom sa štiepia reťazce celulózy na kratšie. V niektorých stupňoch recyklácie bol pozorovaný mierny nárast PPS, čo mohlo byť spôsobené odbúraním hemicelulóz a kratších reťazcov celulózy.

Zníženie polydisperzity s rastúcim počtom recyklácií bolo pravdepodobne spôsobené odbúraním nízkomolekulových látok, ktoré vznikajú pri degradácii buničín.

Porovnaním hodnôt PPS a polydisperzity urýchlene starnutých recyklovaných listnáčových buničín sušených pri teplote 100 °C a 120 °C vyplýva, že:

- PPS pri teplote sušenia 120 °C bol nižší ako pri teplote 100 °C,
- polydisperzita pri teplote sušenia 120 °C bola vyššia ako pri teplote 100 °C, pričom rozdiel hodnôt polydisperzity sa so zvyšujúcim stupňom recyklácie znižoval.

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 xylogologiae 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. *J. Chromatogr. A*. 2004, p. 129–141.
- GEFFERTO VÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I. 2008. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 50: 73–81. ISSN 1336–3824.
- GEFFERTO VÁ, J., LÁTKOVÁ, E. 2009. Zmeny vybraných charakteristík listnáčových sulfátových buničín vplyvom starnutia. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*. Štúrovo, 2009.
- HALAJOVÁ, L., KAČÍK, F. 2011. Vplyv urýchleného starnutia na degradáciu recyklovaných buničín: Časť 1: Teplota sušenia 100 °C. *Acta facultatis xylogologiae Zvolen*, 2011, 53(1): 63–67. 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 (09. 04. 2008).
- KAČÍK, F., GEFFERTO VÁ, J., KAČÍKOVÁ, D. 2008. Degradation of hardwood pulp during accelerated ageing. In *Annals of Warsaw university of life sciences. Forestry and Wood Technology*. Warszawa: Warsaw University of Life Sciences Press, 2008. ISSN 1898–5912. No. 65 (2008), p. 177–181.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2007. Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2007. 94 s. ISBN 978-80-228-1819-3.
- 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.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlenom starnutí papiera. *Acta facultatis xylogologiae Zvolen*, 2008. 50(1): 83–90. ISSN 1336–3824.
- 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.)*, 2003. 37: 219–223.

REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. *Chemické Listy*, 2003, 97: 140–145.

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.

VALTASAARI, L., SAARELA, K. 1975. Determination of chain length distribution of cellulose by gel permeation chromatography using the tricarbanilate derivate. In *Paper och Tra – Paperi ja Puu*, 1, p. 5–10.

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. Lenka Halajová
Mgr. Viera Kučerová
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
halajova@vsld.tuzvo.sk
vnemcok@vsld.tuzvo.sk