

KINETIKA DEGRADÁCIE CELULÓZY PRI URÝCHLENOM STARNUTÍ PAPIERA

KINETICS OF CELLULOSE DEGRADATION AT ACCELERATED PAPER AGEING

František Kačík – Danica Kačíková – Vladimír Vacek

ABSTRACT

Cellulose degradation causes a decrease of mechanical properties of paper (mainly paper strength) due to decrease of degree of polymerisation. The kinetics of degradation can be described by some models, which give the various results.

This article aim was to find the kinetic dependences for the decrease of cellulose degree of polymerisation and number of scissions in dependence on time of accelerated ageing of paper.

Newspaper was undergone the accelerated ageing in accordance with standard ASTM D 6819-02 during 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 a 60 days. The cellulose degree of polymerisation was determined by the viscosimetric method in the solution EWNN in accordance with standard ISO 5351/2. The kinetic dependences were calculated in program STATISTICA 6.0.

Key words: kinetics, paper ageing, cellulose, viscosimetry.

ÚVOD

Kinetika degradácie celulózy má veľký význam v mnohých oblastiach, od pyrolýzy biomasy pri výrobe uhlia až po horľavosť textilných materiálov, napr. bavlny. Degradácia celulózy má vplyv aj na životnosť papiera používaného na izoláciu v elektrických transformátoroch a kábloch. V tomto prípade kombinácia termického pôsobenia, oxidačných a hydrolytických reakcií skracuje životnosť izolačného systému. Celulóza je aj hlavnou zložkou papiera ako nosiča informácií, ktoré sú uložené v knižniciach, múzeách a archívoch [1-7].

Starnutie papiera a celulózy sa skúma už viac ako sto rokov, pričom sa kladie dôraz na objasnenie mechanizmu starnutia a na vývoj metód na jeho spomalenie alebo zastavenie. Sledujú sa makroskopické vlastnosti papiera, napr. belosť, zmena farby a strata mechanických vlastností a ich korelácia so štruktúrnymi charakteristikami materiálov v papieri. Mnohé práce poukázali na súvislosť medzi pevnosťou papiera a stupňom polymerizácie celulóзовých reťazcov. Zmena polymerizačného stupňa sa stala významným parametrom na sledovanie rýchlosti degradácie papiera a jednoduchá korelácia medzi

počtom rozštiepených väzieb v celulóзовom reťazci umožňuje hlbšie pochopenie kinetiky degradácie. Rozšírené používanie stupňa polymerizácie a kinetických závislostí však obsahuje množstvo problémov, ktoré často vedú k nesprávnym záverom [8].

Kinetike degradácie celulózy je venovaná pozornosť niekoľko desaťročí – tento proces študoval Kuhn už v roku 1930 [9] a prvý model kinetiky štiepenia celulóзовých reťazcov vypracoval Ekenstam v roku 1936 [10]. Uvedený model je založený na kinetickej rovnici prvého poriadku a dodnes sa používa na sledovanie degradácie celulózy v rôznych podmienkach, aj keď bol viackrát modifikovaný. Hill et al. [2] odvodili obdobný model, pričom brali do úvahy príspevok kinetiky nultého poriadku.

Napriek intenzívnemu výskumu v danej oblasti sa doposiaľ nepodarilo vyriešiť všetky problémy a kinetika degradácie celulózy sa ustavične sleduje, vykonávajú sa experimenty za rôznych podmienok a navrhujú sa nové tvary regresných funkcií [11, 12, 13]. Cieľom predloženej práce bolo sledovanie kinetiky degradácie celulózy izolovanej z papiera podrobeného urýchlenu starnutiu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre experimentálne práce bol použitý novinový papier, vyrobený v Jihočeských papírnách Větrní a.s. Novinový papier bol drevitý strojne hladený, neglejený, plošná hmotnosť 45 g.m⁻², zloženie – 55 % mechanickej bielenej drevoviny, 20 % bielenej sulfátovej buničiny, 15 % zachytených odpadových vlákien, 10 % kaolínu, pH (povrchové) 4,5 – 5,0.

Urýchlené starnutie bolo vykonané podľa normy *ASTM D 6819-02: Standard test method for accelerated temperature aging of printing and writing paper by dry oven exposure apparatus* [14], vo vrstvenej fólii s hliníkovou vrstvou Tenofan Al/116S, pri 100 °C. Čas starnutia bol 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 a 60 dní.

Vzorky papiera boli vysušené vo vákuu pri teplote 50 °C a uskladnené v exsikátore nad silikagélom.

Viskozimetrické stanovenie limitného viskozitného čísla a priemerného polymerizačného stupňa bolo vykonané podľa normy ISO 5351/2 [15]. Zo vzoriek papiera boli pripravené roztoky v komplexe vínanu sodného so železom (FeTNa) s koncentráciou 0,5 mg.cm⁻³. Na meranie viskozity bol použitý Ubbelohdeho viskozimeter typ UIa s priemerom 0,836 mm a konštantou $A = 0,03129 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ pri teplote 20 °C. Každé meranie sa vykonalo 5-krát a zo získaných časov, za ktoré pretečie viskozimetrom čisté rozpúšťadlo a roztok celulózy, sa vypočítali hodnoty limitného viskozitného čísla (LVČ) a priemerného polymerizačného stupňa (PPS) podľa nasledovných vzťahov

$$LV\check{C} = \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \cdot \frac{1}{1 + 0,3 \cdot \frac{t - t_0}{t_0}}, \quad (1)$$

$$PPS = \frac{LV\check{C}}{8,14 \cdot 10^{-4}}. \quad (2)$$

Odhad parametrov regresných funkcií a tesnosti závislostí bol vykonaný v programe STATISTICA 6.0.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vplyvom podmienok použitých pri urýchlennom starnutí papiera dochádza k degradácii jednotlivých zložiek, najmä celulózy a hemicelulóz. V polysacharidoch prebiehajú najmä hydrolytické a oxidačné reakcie, ktorých stupeň závisí od teploty a relatívnej vlhkosti prostredia. Za hlavnú degradačnú reakciu celulózy pri starnutí sa považuje hydrolyza, oxidácia má len nepatrný vplyv na jej degradáciu [16, 17, 18].

Pri podmienkach použitých v tejto práci dochádza k znižovaniu hodnôt limitného viskozitného čísla (LVČ) a priemerného polymerizačného stupňa (PPS) v závislosti od času urýchlenného starnutia (tab. 1 a 2).

Tab. 1 Hodnoty limitného viskozitného čísla celulózy v závislosti od času starnutia

Tab. 1 Values of limiting viscosity number of cellulose in dependence of ageing time

Číslo merania	Čas starnutia (dni)										
	0	1	2	3	5	7	10	15	20	30	60
1	792	642	480	328	295	253	240	187	173	146	141
2	772	642	462	335	280	259	240	201	170	159	145
3	792	686	453	335	287	253	219	207	175	153	141
4	792	642	453	349	280	253	226	187	168	146	141
5	752	620	462	335	280	246	226	194	170	140	141
Priemer	780	646	462	337	284	253	230	195	171	149	142

Tab. 2 Hodnoty priemerného polymerizačného stupňa celulózy v závislosti od času starnutia

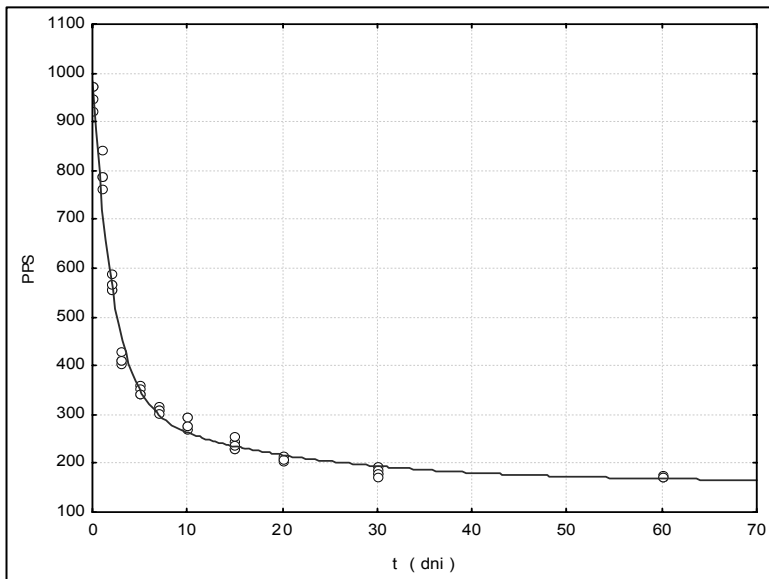
Tab. 2 Values of cellulose average degree of polymerisation in dependence of ageing time

Číslo merania	Čas starnutia (dni)										
	0	1	2	3	5	7	10	15	20	30	60
1	973	789	590	404	362	310	295	230	212	180	173
2	948	789	567	412	344	318	295	246	209	195	178
3	973	843	556	412	353	310	269	255	215	187	173
4	973	789	556	429	344	310	278	230	206	180	173
5	923	762	567	412	344	303	278	238	209	172	173
Priemer	958	794	567	414	349	310	283	240	210	183	174

Z experimentálnych údajov v tab. 2 možno zostrojiť závislosť poklesu priemerného polymerizačného stupňa celulózy od trvania starnutia (obr. 1), odhadnúť parametre regresnej funkcie (vypočítať rovnicu regresnej funkcie) a otestovať štatistickú významnosť modelu.

$$PPS = LHPS + PPS01 \cdot e^{-k1 \cdot t} + PPS02 \cdot e^{-k2 \cdot t} \quad (3)$$

kde LHPS je tzv. limitná hodnota polymerizačného stupňa, k_1 a k_2 sú konštanty charakterizujúce kinetiku poklesu PPS.



Obr. 1 Závislosť priemerného polymerizačného stupňa celulózy od trvania starnutia
Fig. 1 Dependence of cellulose average degree of polymerisation in dependence of ageing time

Tab. 3 Tabuľka parametrov regresnej funkcie pre závislosť $PPS = f(t)$

Tab. 3 Parameters table of regression function for dependence $PPS = f(t)$

veľičina	LHPS	PPS01	k_1	PPS02	k_2
parameter	161,95	659,23	0,45	162,04	0,05
chyba parametra	20,86	43,80	0,04	36,35	0,02
t-test	7,8	15,0	11,2	4,5	1,9
hladina významnosti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,059
index determinácie R^2	0,986				
index korelácie R	0,993				

Z výsledkov vyplýva, že pri urýchlennom starnutí dochádza k poklesu hodnôt PPS v dôsledku dvoch faktorov. Prvý faktor je väčší a rýchlo sa utlmujúci v priebehu ôsmich dní. Druhý faktor je menší, pomaly sa utlmuje a po ôsmich dňoch urýchléného starnutia prevláda pri poklese PPS (tab. 4). Uvedený poznatok je v súlade so závermi viacerých autorov, ktorí zistili, že rýchlostná konštanta degradácie klesá s časom starnutia [3, 4, 11].

Tab. 4 Hodnoty okamžitých rýchlostí zmien PPS ($\Delta\text{PPS}.\text{deň}^{-1}$) ($v_1 = \text{PPS01}.k_1.e^{-k_1t}$, $v_2 = \text{PPS02}.k_2.e^{-k_2t}$, $v = v_1 + v_2$)

Tab. 4 Values of momentary velocities of DP alterations ($\Delta\text{DP}.\text{day}^{-1}$) ($v_1 = \text{DP01}.k_1.e^{-k_1t}$, $v_2 = \text{DP02}.k_2.e^{-k_2t}$, $v = v_1 + v_2$)

t (dni)	V ₁	V ₂	V	$\Delta v_1/v$ (%)
0	302,5	8,7	311,2	97,2
1	191,2	8,3	199,5	95,9
2	120,8	7,8	128,6	93,9
3	76,4	7,4	83,8	91,2
4	48,3	7,0	55,3	87,3
5	30,5	6,7	37,2	82,1
6	19,3	6,3	25,6	75,3
7	12,2	6,0	18,2	67,1
8	7,7	5,7	13,4	57,6
9	4,9	5,4	10,3	47,6
10	3,1	5,1	8,2	37,7
15	0,3	3,9	4,2	7,4
20	0,1	3,0	3,1	1,0
30	0,0	1,7	1,7	0,0
60	0,0	0,3	0,3	0,0

Na popis kinetiky degradácie celulózy sa v literatúre väčšinou používa model navrhnutý Ekenstanom [10]:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{\text{PPS}_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{\text{PPS}_t}\right) = k.t \quad (4)$$

kde PPS_0 a PPS_t sú hodnoty priemerného polymerizačného stupňa na začiatku degradácie (čas 0) a v čase t ; k je rýchlostná konštanta.

Rovnicu (4) je možné za niektorých podmienok zjednodušiť na rovnicu (5):

$$\frac{1}{\text{PPS}_t} - \frac{1}{\text{PPS}_0} = k.t \quad (5)$$

Tento model je možné použiť len za nasledovných podmienok:

- polymér je lineárny a má vysokú mólovú hmotnosť,
- polymér je monodisperzný a produkty štiepenia sú tiež molekuly s dlhými reťazcami,
- odštiepovanie z koncov reťazca je len v malej miere,
- v priebehu štiepenia nedochádza k strate monomérnych jednotiek.

Pri sledovaní degradácie kinetiky sa hľadajú vhodné parametre na vyjadrenie zmien celulóзовých reťazcov. V praxi sa najčastejšie používa počet rozštiepených väzieb (PRV) [8,11]:

$$PRV = \frac{PPS_0}{PPS_t} - 1 \quad (6)$$

Podľa Calvinho [19, 20] rovnica (5) nevyjadruje dostatočne kinetiku degradácie celulózy v heterogénnom prostredí a navrhuje použitie rovnice:

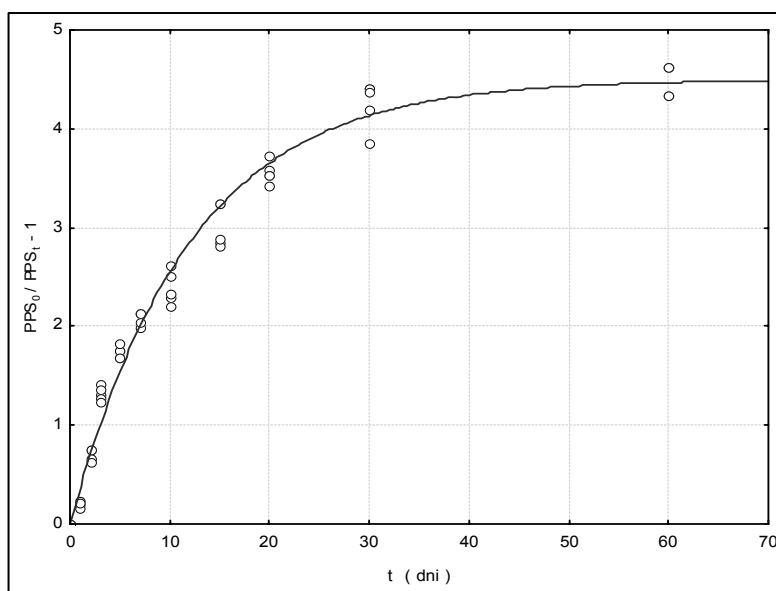
$$S = n_0(1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

kde S je počet rozštiepených väzieb (PRV) a n_0 je počet väzieb prístupných pre degradáciu ($PPS_0/LHPS-1$).

Z experimentálnych výsledkov v tabuľke 2 bola zostrojená závislosť $PPS_0/PPS_t - 1$ od času urýchleného starnutia (obr. 2), odhadnuté parametre regresnej funkcie (vypočítaná rovnica regresnej funkcie) (8) a otestovaná štatistická významnosť modelu.

$$PPS_0/PPS_t - 1 = n_0(1 - e^{-k.t}) \quad (8)$$

kde $n_0 = 4,49761$ a $k = 0,08373$.



Obr. 2 Závislosť počtu rozštiepených väzieb celulózy od trvania starnutia
Fig. 2 Dependence of number of cleaved bonds in dependence of ageing time

Tab. 5 Tabuľka parametrov regresnej funkcie pre závislosť $PPS_0/PPS_t - 1 = f(t)$
Tab. 5 Parameters table of regression function for dependence $PPS_0/PPS_t - 1 = f(t)$

veličina	n_0	k
parameter	4,4976	0,0837
chyba parametra	0,0799	0,0036
t-test	56,3	23,1
hladina významnosti	0,000	0,000
index determinácie R ²	0,983	
index korelácie R	0,991	

Rovnica regresnej funkcie (8) je v súlade s návrhom Calvinho [20], vypočítaná hodnota n_0 (4,4976) je v dobrej zhode s experimentálne zistenými priemernými hodnotami PPS_0 a PPS_{60} (4,5057).

ZÁVER

Zo získaných experimentálnych výsledkov vyplýva, že pri urýchlennom starnutí novinového papiera dochádza k degradácii celulózy, ktorá spôsobuje pokles priemerného polymerizačného stupňa (PPS). Pokles PPS spôsobujú dva faktory podľa rovnice $PPS = LHPS + PPS01 \cdot e^{-k1 \cdot t} + PPS02 \cdot e^{-k2 \cdot t}$. Prvý faktor je väčší a rýchlo sa utlmujúci v priebehu ôsmich dní. Druhý faktor je menší, pomaly sa utlmuje a po ôsmich dňoch urýchlenného starnutia prevláda pri poklese PPS. Počet rozštiepených väzieb je možné popísať najlepšie rovnicou $PPS_0/PPS_t - 1 = n_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$.

LITERATÚRA

1. EMSLEY, A. M., STEVENS, G. C. Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. In: *Cellulose* 1, 1, 1984, s. 26-56.
2. HILL, D. J. T., LE, T.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*, 48, 1995, s. 79-87.
3. EMSLEY, A. M., HEYWOOD, R. J., ALI, M., ELEY, C. On the kinetics of degradation of cellulose. In: *Cellulose* 4, 1997, s. 1-5.
4. ZERVOS, S., MOROPOULOU, A. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. In: *Cellulose* 12, 2005, s. 485-496.
5. BANSÁ, H. Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit. In: *Restaurator* 23, 2, 2002, s. 106-117
6. HAVERMANS, J. 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, http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_havermans.pdf (29. 11. 2007)
7. KAČÍK, F., KUČEROVÁ, V., VÝBOHOVÁ, E., KIRSCHNEROVÁ, S.: Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. In: *Acta Facultatis Xylologiae*, XLIX (1): 27 – 34, 2007
8. CALVINI, P., GORASSINI, A. On the Rate of Paper Degradation: Lessons From the Past. In: *Restaurator*, 27, 2006, s. 275-290.
9. KUHN, W. On the Kinetics of Depolymerisation of High Molecular Chains. In: *BER*, 63, 1930, s. 1503.
10. EKENSTAM, A. The behaviour of cellulose in mineral acid solutions: Kinetic study of the decomposition of cellulose in acid solutions. In: *BER*, 69, 1936, s. 553.

11. DING, H. Z., WANG, Z. D. On the degradation evolution equations of cellulose. In: *Cellulose*, 2007, DOI 10.1007/s10570-007-9166-4
<http://springerlink.metapress.com/content/6h55q04134700348/fulltext.pdf> (30.11.2007)
12. CALVINI, P. Comments on the article "On the degradation evolution equations of cellulose" by Hongzhi Ding and Zhongdong. In: *Cellulose*, 2007, 10.1007/s10570-007-9163-7,
<http://springerlink.metapress.com/content/gm617631r55m617q/fulltext.pdf> (30.11.2007)
13. DING, H. Z., WANG, Z. D. Author response to the comments by P. Calvini regarding the article "On the degradation evolution equations of cellulose" by H.-Z. Ding and Z. D. Wang. In: *Cellulose*, 2007, 10.1007/s10570-007-9164-6,
<http://springerlink.metapress.com/content/w1738x5r5t2002m6/fulltext.pdf> (30.11.2007)
14. ASTM D 6819 Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus. Aug 10, 2002.
15. ISO 5351/2 Cellulose in dilute solutions – Determination of limiting viscosity number – Part 2 : Method in iron(III) sodium tartarate complex (EWNN_{mod NaCl}) solution.
16. Zervos, S., Moropoulou, A. Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. In: *Cellulose* 12, 2005, s. 485-496.
17. Whitmore, P. M., Bogaard, J. Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. In: *Restaurator*, 15, 1994, s. 26-45.
18. 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*, 43, 1994, s. 393-402.
19. Calvini, P., Gorassini, A. On the rate of paper degradation: lessons from the past. In: *Restaurator*, 27, 2006, s. 276-291.
20. Calvini, P., Gorassini, A., Metlami, A. L. Autocatalytic Degradation of Cellulose Paper in Dealer Vessels. In: *Restaurator*, 28, 2007, s. 47-54.

SUMMARY

From the obtained experimental results we can conclude, at the accelerated ageing of newspaper, the cellulose degradation causes the decrease of the average degree of polymerisation (DP). The DP decrease is caused by two factors in accordance with equation

$$DP = LODP + DP01 \cdot e^{-k_1 t} + DP02 \cdot e^{-k_2 t},$$

where LODP is levelling-off degree of polymerisation. There is a first factor higher and quick decreasing during eight days and a second factor is lower and slow decreasing and dominant after eight days of the accelerating ageing in the equation. The number of cleaved bonds can be well described by equation

$$DP_0/DP_t - 1 = n_0 \cdot (1 - e^{-k t}),$$

where n_0 is an initial number of bonds available for degradation.

Pod'akovanie

Práca vznikla v rámci riešenia projektu Kniha.SK. Autori ďakujú za finančnú podporu.

Adresa autorov:

¹prof. RNDr. František Kačík, PhD.

²doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

³RNDr. Vladimír Vacek

¹Katedra chémie a chemických technológií,

²Katedra protipožiarna ochrany,

³Katedra matematiky a deskriptívnej geometrie,
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene

T. G. Masaryka 24

960 53 Zvolen,

Slovensko

kacik@vsld.tuzvo.sk, kacikova@vsld.tuzvo.sk, vacek@vsld.tuzvo.sk