

## SLEDOVANIE ZMIEN RECYKLOVANÝCH BUNIČÍN METÓDOU GÉLOVEJ PERMEAČNEJ CHROMATOGRAFIE

### EVALUTION OF CHANGES OF THE RECYCLED PULPS BY METHOD THE GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Viera Kučerová – Lenka Halajová

#### 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.

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, cellulosa

#### ÚVOD

Na výrobu buničín sa využívajú rôzne rastlinné suroviny na báze celulózy, ako sú drevo, slama, trstiny, bagasa a pod. Z nich najvýznamnejšie je drevo. V rastlinách je celulóza hlavnou zložkou bunkových stien. Dodáva jej mechanickú pevnosť a odolnosť. Čím väčšia je dĺžka polymérneho reťazca celulózy, tým je väčší jej polymerizačný stupeň.

Buničina sa používa na výrobu papiera. V dôsledku starnutia papiera dochádza k jeho rozkladu. Vplyv okolia sa však môže prejaviť okrem chemického pôsobenia aj termickou, biologickou a mechanickou deštrukciou, alebo ich kombináciou. Výsledkom starnutia papiera je degradácia makromolekúl celulózy, hemicelulóz, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií a pokles priemerného polymerizačného stupňa (PPS) (KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2008, KAČÍK *et al.* 2008). 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 vplyvy recyklácie a urýchleného starnutia na zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) a distribúcie mólových hmotností (MWD) vo vzorkách listnáčovej bielenej sulfátovej buničiny.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie zmien polymerizačného stupňa celulóзовých reťazcov bola použitá bielená listnáčová buničina pripravená podľa ČABALOVEJ *et al.* (2009). Následne bolo vykonané urýchlené starnutie recyklovanej bielenej 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 KAČÍKA *et al.* (2007).

Trikarbaniláty sa po vysušení rozpustili v tetrahydrofuráne (THF) a analyzovali sa za podmienok:

1. chromatograf – LiChroGraph L-6200A (Merck-Hitachi)
2. predkolóna – Plgel 10  $\mu\text{m}$  Guard 50  $\times$  7,5 mm (Polymer Laboratories)
3. kolóna – PLgel 10 $\mu\text{m}$  MIXED B, 300  $\times$  7.5 mm (Polymer Laboratories)
4. injektor – Rheodyne 7125
5. mobilná fáza – tetrahydrofurán (Merck)
6. prietok mobilnej fázy – 1 ml $\cdot$ min<sup>-1</sup>
7. detektor - LaChrom, DAD L-7455 (Merck)
8. koncentrácia vzorky – 2,5 mg $\cdot$ ml<sup>-1</sup>
9. injekovaný objem – 20  $\mu\text{l}$
10. teplota: 35°C.

Na vyhodnotenie získaných údajov sa použil programom HSM – HPLC Software Manager (Hitachi). Hodnoty mólových hmotností a PPS boli vypočítané po konverzii dát do programu Clarity (DataApex). Kolóna sa kalibrovala štandardmi 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 podmienok použitých pri urýchlenom starnutí papiera dochádza k degradácii jednotlivých zložiek, najmä celulózy a hemicelulóz. Za hlavnú degradačnú reakciu celulózy pri starnutí sa považuje hydrolyza, oxidácia má len nepatrný vplyv na jej degradáciu (KAČÍK *et al.* 2008). Najmenej tepelne stabilné sú hemicelulózy. Ich rozklad môžeme pozorovať pri teplotách vyšších ako 100°C.

Na PPS celulózy má vplyv i viacero faktorov, napr. druh rastliny, z ktorej bola izolovaná, spôsob várky a tiež podmienky várky (SOLÁR 2001).

Relatívna molekulová 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 tab. 1 sú uvedené priemerné polymerizačné stupne, polydisperzita a sledované mólové hmotnosti recyklovaných buničínových vlákien po urýchlenom starnutí. PPS s počtom recyklácií klesal. Zvýšenie niektorých PPS buničínových vlákien vo vyšších stupňoch recyklácie je relatívne a pravdepodobne súvisí s degradáciou a odbúraním hemicelulóz, 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 Mw, Mn, Mz, Mz+1, PD, PPS vzoriek buničiny po recyklácii pri teplote 80 °C  
**Tab. 1** Results of Mw, Mn, Mz, Mz+1, PD, DP of pulp samples after recycling at the temperature 80 °C

Vzorka	Mn	Mw	Mz	Mz+1	PD	PPS
0	28870	163234	441425	803618	5,66	1008
1	29203	158720	429068	808622	5,44	980
2	29053	159727	435751	819890	5,50	986
3	30345	164581	446594	839352	5,43	1016
4	30302	160906	429761	802342	5,31	993
5	31198	158560	431636	833564	5,09	979
6	30576	158711	437561	853286	5,19	980
7	32081	160843	425403	829168	5,02	993
8	31463	157366	433083	863060	5,00	971

$$PD = Mw/Mn$$

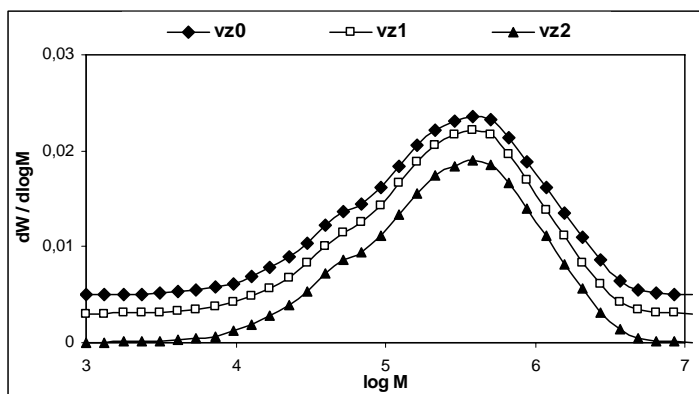
Autori článku ČABALOVÁ *et al.* (2009) vysvetlili nepatrný nárast PPS vzoriek buničín po recyklácii rôznym stavom vlákien v jednotlivých stupňoch recyklácie.

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.

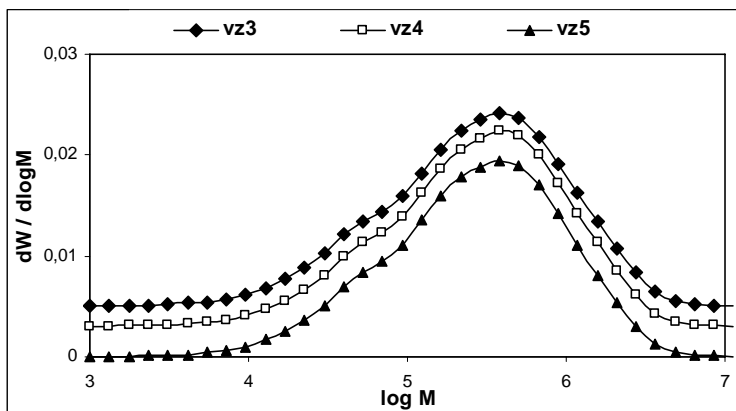
Distribúcie mólových hmotností trikarbanilátov buničiny pri jednotlivých stupňoch recyklácie pre teplotu sušenia 80 °C sú na obr. 1, 2, 3.

Z chromatogramov trikarbanilátov buničiny na obr. 1, 2, 3 pre jednotlivé stupne recyklácie po urýchlennom starnutí 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 hemicelulóz v buničine (PPS  $\approx 240$ ). Z kriviek distribúcie mólových hmotností ďalej možno konštatovať, že v priebehu recyklácie a starnutia buničínových vlákien, dochádza k posunu vysokomolekulových frakcií smerom k nižším hodnotám.

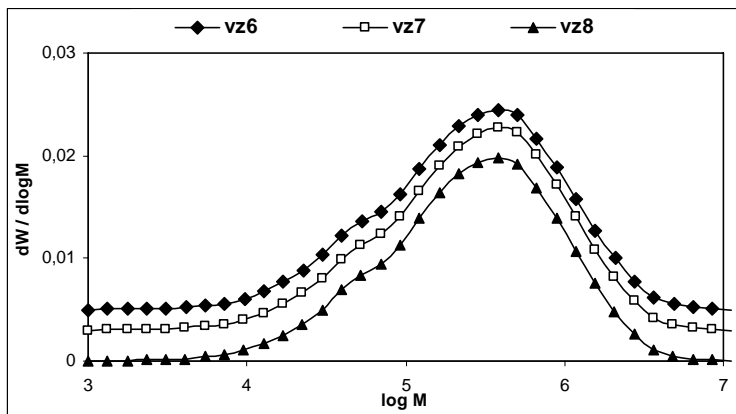
Na obr. 4 sú uvedené priemerné polymerizačné stupne buničínových vlákien pred urýchlenným starnutím (ČABALOVÁ *et al.* 2009) a po urýchlennom starnutí.



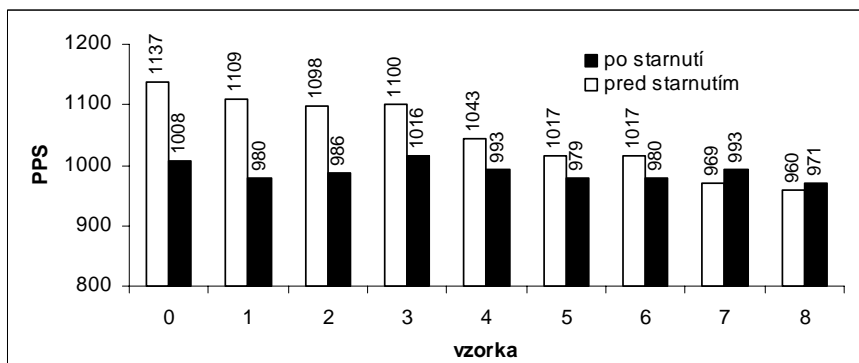
**Obr. 1** MWD trikarbanilátov buničiny  
**Fig. 1** MWD of the pulps tricarbanilates



Obr. 2 MWD trikarbanilátov buničiny  
Fig. 2 MWD of the pulps tricarbaniates



Obr. 3 MWD trikarbanilátov buničiny  
Fig. 3 MWD of the pulps tricarbaniates



Obr. 4 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa  
Fig. 4 Changes of degree of polymerization

Priemerný polymerizačný stupeň buničinových vlákien po osemnásobnej recyklácii klesol o 177 jednotiek oproti pôvodnej hodnote (vzorka 0). Po urýchlenom starnutí tento rozdiel predstavoval 37 monomérnych jednotiek. V niektorých stupňoch recyklácie môžeme pozorovať nepatrný nárast PPS. Tento nárast však môžeme považovať za relatívny a pravdepodobne súvisí s degradáciou a odbúraním hemicelulózy, prípadne nízkomolekulových frakcií amorfnej celulózy.

Ďalším sledovaným parametrom bola polydisperzita (obr. 5), ktorá je mierou distribúcie mólových hmotností. Je definovaná podielom  $M_w/M_n$ . Polydisperzita buničinových vlákien po urýchlenom starnutí klesala s rastúcim počtom recyklácií. Jej hodnota sa znížila po 8-násobnej recyklácii o 12 % oproti pôvodnej hodnote (vzorka 0). Zníženie polydisperzity bolo pozorované aj po 8-násobnej recyklácii pred starnutím, a to o 23 % oproti vzorke 0 (ČABALOVÁ *et al.* 2009).



**Obr. 5 Zmeny polydisperzity**  
**Fig. 5 Changes of polydispersity**

## 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 buničinových 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. So zvyšujúcou sa teplotou je pokles PPS výraznejší.

Priebeh degradácie celulózy nie je plynulý. V niektorých stupňoch recyklácie dochádza k zvýšeniu PPS oproti predchádzajúcemu stupňu. Vysvetlenie tohto javu je pravdepodobne v rôznom 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. In *Restaurator*. 23(2): 106–117.

- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J. 2009. Zmeny distribúcie mólových hmotností celulózy pri recyklácii buničín. In *Acta facultatis xylologiae*, 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.*, p. 129–141.
- GEFFERTO VÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I. 2008. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. In *Acta Facultatis Xylologiae*, 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, p. 87–91, [http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full\\_havermans.pdf](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*. 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. 94 s. ISBN 978-80-228-1819-3.
- KAČÍK, F., KUČEROVÁ, V., VÝBOHOVÁ, E., KIRSCHNEROVÁ, S. 2007. Hodnotenie starnutia papiera metódou gélovej permeačnej chromatografie. In *Acta Facultatis Xylologiae*, XLIX (1): 27–34.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008. Kinetika degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera. In *Acta facultatis xylologiae*, 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. In *Cellulose*, 6: 23–40.
- REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B. 2003. Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení. In *Chemické Listy*, 97: 140–145.
- SOLÁR, R. 2001. Vplyv parciálnej degradácie listnatých a ihličnatých drevín hubami bielej hniloby na prípravu vláknin a buničín: Vedecké štúdie. Zvolen: TU vo Zvolene, 58 s. ISSN 80-228-1130-0
- ISO 5630-4 (50 0375). 1999. Papier a lepenka. Urýchlenné 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 – Papperi ja Puu*, 1: 5–10.

#### **PodĎakovanie**

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

#### **Adresa autorov**

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