

CHARAKTERIZÁCIA DEGRADÁCIE CELULÓZY

Prof. RNDr. František Kačík, PhD., Doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.¹

Hlavným faktorom, ktorý sa mení pri starnutí papiera a pritom má vplyv na jeho vlastnosti i na vlastnosti celulózy, je priemerný polymerizačný stupeň celulózy (PPS). V našej práci sme použili na sledovanie zmien celulózy pri urýchlennom starnutí papiera viskozimetriu, gélovú permeačnú chromatografiu a sledovanie kinetiky degradácie celulózy.

ÚVOD

Starnutie papiera a celulózy sa skúma už viac ako sto rokov, pričom sa kladie dôraz na objasnenie mechanizmu starnutia a na vývoj metód umožňujúcich jeho spomalenie, prípadne zastavenie. Jedným z cieľov skúmania je záchrana kultúrneho dedičstva uchovávaného na papierových médiách.

Rozklad papiera pri starnutí spôsobuje kyslá hydrolyza glykozidovej väzby. 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, hemicelulózy a lignínu, zvýšenie podielu nízkomolekulových frakcií a pokles **priemerného polymerizačného stupňa** (PPS). Nepriaznivý dôsledok starnutia sa prejavuje zhoršením mechanických aj optických vlastností (Bansa, 2002; Havermans, 2003; Reháková et al., 2003).

Rýchlou a jednoduchou metódou na určenie PPS celulózy a jej derivátov je **viskozimetria**. Táto metóda má však značnú nevýhodu v tom, že poskytuje len hodnotu viskozitnej priemernej molekulovej hmotnosti (M_v), ktorá nie je absolútnym priemerom, keďže závisí od podmienok stanovenia – rozpúšťadla a teploty. Neposkytuje teda informácie o distribúcii mólových hmotností polymérnych látok. Ďalšou nevýhodou je degradácia celulózy pri používaní niektorých rozpúšťadiel, najmä pri analyzovaní oxidovaných celulóz.

Viskozimetria sa stále bežne používa pri analýze celulózy napriek viacerým výhodám **gélovej permeačnej chromatografie** (GPC), ktorá 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) i viskozitnú mólovú hmotnosť (M_v). GPC poskytuje informácie aj o degradačných frakciách, čím pomáha objasňovať mechanizmus degradácie (Dupont, Mortha, 2004).

Metóda gélovej chromatografie sa začala používať na skúmanie vlastností celulózy a buničín už v 60. rokoch 20. storočia, pretože v porovnaní s inými metódami (viskozimetria, frakčné zrážanie a pod.) poskytovala viac informácií o analyzovaných polyméroch a uplatnila sa

aj u nás (Polčin, Katuščáková, 1974; Kössler et al., 1981; Kačík et al., 1997).

Napriek intenzívnemu výskumu v danej oblasti sa zatiaľ nepodarilo vyriešiť všetky problémy a neustále sa hľadajú nové spôsoby kalibrácie, derivatizácie a separácie celulózy a jej komplexov s inými látkami.

Za dôležitý faktor spôsobujúci pokles pevnosti papiera sa pokladá hydrolyza katalyzovaná kyselinami. Okrem hydrolyzy môžu v celulóze prebiehať aj ďalšie reakcie – oxidácia, sietovanie a termická degradácia, najmä pri vysokých teplotách. Vzájomné pomery týchto konkurenčných reakcií a ich vplyv na degradáciu celulózy doteraz nie sú objasnené (Emsley, Stevens, 1984; Hill et al., 1995; Emsley et al., 1997; Zervos, Moropoulou, 2005; Bansa, 2002; Havermans, 2003). Problémy spočívajú v komplikovanosti sledovaných systémov (čistá celulóza, buničina obsahujúca určité množstvo lignínu a hemicelulózy, papier obsahujúci okrem buničiny aj rôzne prídavky a pod.) a v rôznych spôsoboch urýchlenného starnutia (stupeň vlhkosti, teplota, dĺžka starnutia, prítomnosť oxidačných činidiel v prostredí a pod.). Na objasnenie mechanizmov degradácie celulózy sa používajú rôzne postupy, najmä chromatografické a spektrálne.

Dĺžka použiteľnosti papiera vo všeobecnosti závisí od rýchlosti degradácie celulóзовého reťazca, a preto sú poznatky o dominantnom mechanizme štiepenia väzieb v celulóze centrom pozornosti pri procesoch efektívneho konzervovania. Pri papieroch, ktoré obsahujú zvýšené množstvo kyselín alebo oxidačných katalyzátorov, alebo ak sú papiere podrobené oxidačnému bieleniu či vystavené emisiám, môže nastať interferencia degradačných reakcií, ktoré spôsobujú zníženie ich pevnostných vlastností. Vo väčšine prípadov však nedochádza k extrémnym prípadom pôsobenia a v celulóze zvyčajne súčasne prebiehajú hydrolytické aj oxidačné reakcie.

Pri štúdiu degradačných mechanizmov filtračného papiera Whatman 42 v rôznych podmienkach sa zistilo, že pri urýchlennom starnutí v suchom aj vlhkom prostredí prevláda hydrolyza. Ak urýchlenné starnutie prebieha v suchom prostredí, rýchlosť hydrolyzy sa spomaľuje a možno pozorovať vplyv iného mechanizmu, ktorý spôsobuje vzrast karboxylových skupín (Whitmore, Bogaard, 1994). Detailné poznatky o chemizme degradačných reakcií sú dôležité nielen pre objasnenie procesu starnutia papiera, ale aj pre posúdenie vhodnosti rôznych testovacích

¹ Technická univerzita vo Zvolene, Zvolen
e-mail: kacik@vsld.tuzvo.sk, kacikova@vsld.tuzvo.sk

metód na urýchlené starnutie. Aj keď môžu byť oxidačné reakcie celulózy charakterizované pomerom karbonylových a karboxylových skupín k počtu rozštiepených väzieb, je dôležité zistiť, či tieto skupiny vznikajú pozdĺž reťazca alebo na jeho konci. Možno predpokladať, že prítomnosť týchto skupín (najmä karbonylových) v reťazci môže urýchliť následnú degradáciu, ktorá prebieha po oxidácii (Whitmore, Bogaard, 1995).

Rôzne typy degradačných reakcií možno študovať aj pomocou chemickej kinetiky. Rýchlosť kyslej hydrolyzy možno vyjadriť Ekenstavovou rovnicou:

$$\frac{1}{PPS_t} - \frac{1}{PPS_0} = k \cdot t$$

PPS_0 a PPS_t – hodnoty priemerného polymerizačného stupňa na začiatku degradácie (čas 0) a v čase t , k – rýchlostná konštanta

Ak za určitých experimentálnych podmienok vznikajú odchýlky od uvedenej rovnice, potom kyslá hydrolyza nemôže byť jediným spôsobom degradácie celulózy a do úvahy treba brať aj oxidačné reakcie. Ak prebieha súčasne hydrolyza i oxidácia, na opis kinetických dát treba použiť rovnicu, ktorá obsahuje dve rýchlostné konštanty – k_h pre kyslú hydrolyzu a k_{ox} pre oxidáciu (Baranski et al., 2004, 2006).

Kinetike degradácie celulózy je venovaná pozornosť niekoľko desaťročí. Tento proces študoval už Kuhn (1930) a prvý model kinetiky štiepenia celulóзовých reťazcov vypracoval Ekenstav (1936). Jeho model je založený na kinetickej rovnici prvého poriadku a dodnes sa používa na sledovanie degradácie celulózy v rôznych podmienkach, hoci bol viac ráz modifikovaný. Hill et al. (1995) odvodili podobný model, pričom brali do úvahy príspevok kinetiky nultého poriadku. Napriek intenzívnemu výskumu v danej oblasti sa doteraz nepodarilo vyriešiť všetky problémy a kinetika degradácie celulózy sa ustavične sleduje, vykonávajú sa experimenty za rôznych podmienok a navrhujú sa nové tvary regresných funkcií (Ding, Wang, 2007a, b; Calvini, 2007).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri experimentálnych prácach sme použili novinový papier vyrobený v Jihočeských papírnách Větrní, a.s. Novinový papier bol drevený, strojne hladný, neglejený, s plošnou hmotnosťou $45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, so zložením 55% mechanickej bielenej drevoviny, 20% bielenej sulfátovej buničiny, 15% zachytených odpadových vlákien a 10% kaolínu a s pH (povrchové) 4,5 – 5,0.

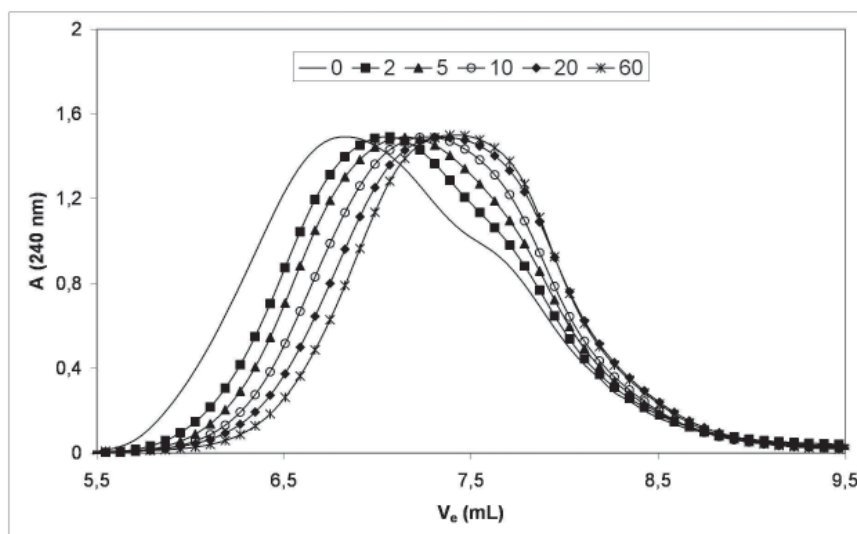
Urýchlené starnutie sa realizovalo podľa normy ASTM D 6819-02 (2002) vo vrstvenej fólii s hliníkovou vrstvou Tenofan Al/116S pri $98 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Čas starnutia bol 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 a 60 dní.

Polymerizačný stupeň bol stanovený viskozimetricky v roztoku v komplexe vínanu sodného so železom (FeTNa) podľa ISO 5351/2 (1981), hodnoty mólových hmotností a ich distribúcia boli analyzované gélovou permeačnou chromatografiou trikarbanilátov celulózy (Kačík, Kačíková, 2007), sacharidy boli stanovené plynovou chromatografiou ich aldonitrilacetátov (Kačík et al., 1993) a kinetika degradácie a odhad parametrov regresných funkcií a tesnosti závislostí boli vykonané v programe STATISTICA 6.0 (Kačík et al., 2008).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Gélová permeačná chromatografia trikarbanilátov polysacharidov poskytuje dobrú separáciu nielen čistej celulózy, ale derivatizácii možno podrobiť aj celulózu s prítomnosťou hemicelulóz až do 20% (El Ashmawy et al., 1974). Na detekciu možno použiť RI detektor a keďže trikarbaniláty absorbujú v UV oblasti spektra, tak aj UV detektor.

Z porovnania hodnôt priemerného polymerizačného stupňa (PPS) a polydisperzity ($PD = M_w/M_n$) nameraných na obidvoch typoch detektorov vyplýva, že použitie UV detektora poskytuje cca o 10% vyššie hodnoty PPS aj PD ako použitie RI detektora. Použitie vhodnej kolóny umožnilo oddelenie trikarbanilátov glukózy a celobiózy (Kačík et al., 2007). Chromatogramy trikarbanilátov starutého papiera sú na obr. 1.

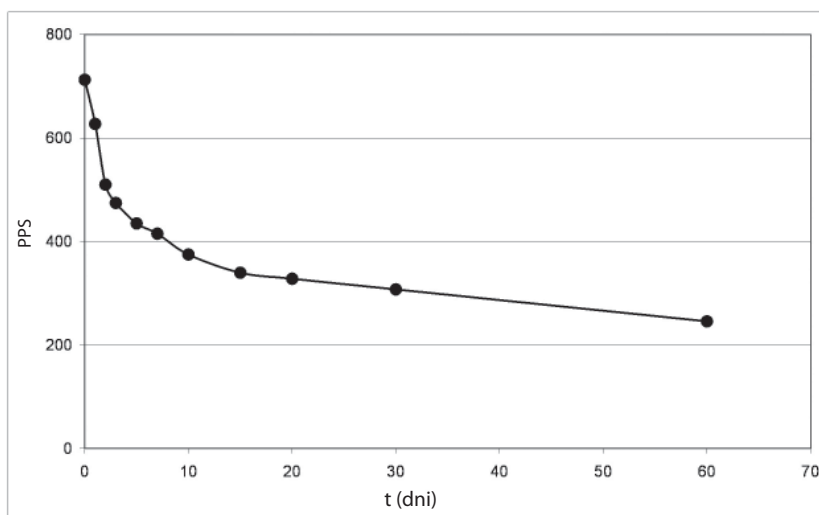


Obr. 1 Chromatogramy trikarbanilátov starutého papiera v priebehu 0, 2, 5, 10, 20 a 60 dní

Pri urýchlennom starnutí papiera nastáva degradácia celulózy v papieri a znižovanie PPS (obr. 2). Zároveň klesá stupeň polydisperzity. Pokles PPS spôsobujú dva faktory podľa rovnice $PPS = LHPS + PPS01 \cdot e^{-k1 \cdot t} + PPS02 \cdot e^{-k2 \cdot t}$, kde LHPS – limitná hodnota polymerizačného stupňa

Prvý faktor je väčší a v priebehu ôsmich dní sa rýchlo utlmuje, druhý faktor je menší, utlmuje sa pomaly a po

ôsmich dňoch urýchlenného starnutia prevláda pri poklese PPS. Počet rozštiepených väzieb možno vyjadriť najlepšie rovnicou $PPS_0/PPS_t - 1 = n_0 \cdot (1 - e^{-kt})$. Uvedený poznatok je v súlade so závermi viacerých autorov, ktorí zistili, že rýchlostná konštanta degradácie klesá s časom starnutia (Emsley et al., 1997; Zervos, Moropoulou, 2005; Ding, Wang, 2007a).



Obr. 2 Pokles priemerného polymerizačného stupňa celulózy v závislosti od trvania starnutia

Pri sledovaní degradácie kinetiky sa hľadajú vhodné parametre na vyjadrenie zmien celulóзовých reťazcov.

V praxi sa najčastejšie používa počet rozštiepených väzieb – PRV (Calvini, Gorassini 2006; Ding, Wang 2007):

$$PRV = \frac{PPS_0}{PPS_t} - 1$$

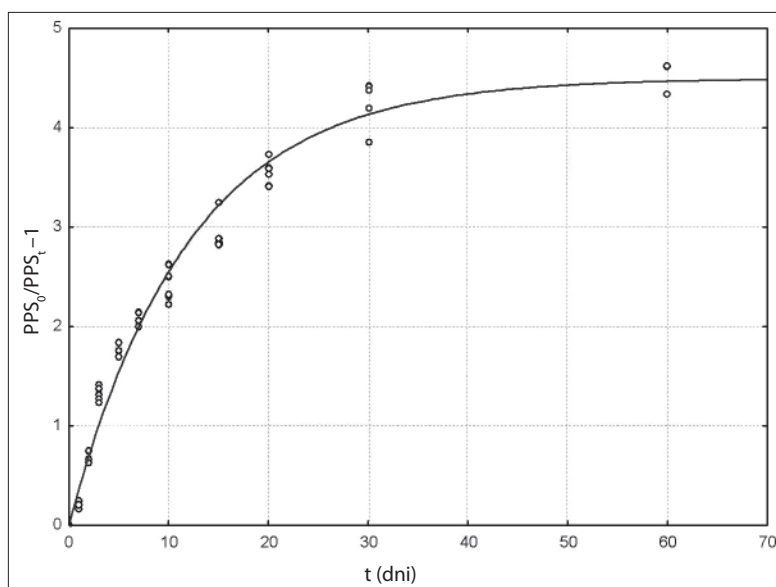
Calvini (Calvini, Gorassini, 2006; Calvini et al., 2007) navrhuje použiť pre kinetiku degradácie celulózy v he-

terogénnom prostredí túto rovnicu $S = n_0(1 - e^{-kt})$, kde S je počet rozštiepených väzieb (PRV) a n_0 je počet väzieb prístupných pre degradáciu ($PPS_0/LHPS - 1$).

Z experimentálnych výsledkov bola zostrojená závislosť $PPS_0/PPS_t - 1$ od času urýchlenného starnutia (obr. 3) a vypočítaná rovnica regresnej funkcie:

$$PPS_0/PPS_t - 1 = n_0 \cdot (1 - e^{-kt}),$$

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



Obr. 3 Závislosť počtu rozštiepených väzieb celulózy od trvania starnutia

ZÁVER

Pri urýchlennom starnutí papiera nastáva degradácia celulózy v papieri so znižovaním priemerného polymeryzačného stupňa (PPS) cca na 38% pôvodnej hodnoty a s poklesom stupňa polydisperzity cca na 66% pôvodnej hodnoty.

Pokles PPS spôsobujú dva faktory podľa rovnice $PPS = LHPS + PPS01 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + PPS02 \cdot e^{-k_2 \cdot t}$. Počet rozštiepených väzieb možno vyjadriť najlepšie rovnicou $PPS_0/PPS_t - 1 = n_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t})$.

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že viskozimetria celulózy v roztoku FeTNa a metóda gélovej permeačnej chromatografie (PPS) trikarbanilátov celulózy (CTC) poskytujú informácie o zmene polymeryzačného stupňa, polydisperzity a kinetike degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera.

LITERATÚRA

- ASTM D 6819 Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus. Aug 10, 2002.
- BANSA, H. 2002. *Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on its Practical Benefit*. In: *Restaurator* 23, 2, 2002, 106 – 117.
- BARANSKI, A., LAGAN, J. M., LOJEWSKI, T. 2004. *The Concept of Mixed-Control Mechanisms and its Applicability to Paper Degradation Studies*. In Durability of paper and writing. Proceedings of the International Conference, November 16 – 19, 2004 Ljubljana, Slovenia, 35 – 36.
- BARANSKI, A., LAGAN, J. M., LOJEWSKI, T. 2006. *The Concept of Mixed-Control Mechanisms and its Applicability to Paper Degradation Studies*. In *e-PS*, 2006, 3, 1 – 4.
- CALVINI, P. *Comments on the article „On the degradation evolution equations of cellulose“ by Hongzhi Ding and Zhongdong Wang*. In *Cellulose*, 2007, 10.1007/s10570-007-9163-7 <http://springerlink.metapress.com/content/gm61763lr55m617q/fulltext.pdf> (30. 11. 2007)
- CALVINI, P., GORASSINI, A. 2006. *On the Rate of Paper Degradation: Lessons From the Past*. In *Restaurator*, 27, 2006, 275 – 290.
- CALVINI, P., GORASSINI, A., METLAMI, A. L. *Autocatalytic Degradation of Cellulose Paper in Sealed Vessels*. In *Restaurator*, 28, 2007, 47 – 54.
- DING, H. Z., WANG, Z. D. 2007a. *On the degradation evolution equations of cellulose*. In *Cellulose*, 2007, DOI 10.1007/s10570-007-9166-4 <http://springerlink.metapress.com/content/6h55q04l34700348/fulltext.pdf> (09. 04. 2008)
- DING, H. Z., WANG, Z. D. 2007b. *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> (09. 04. 2008)
- DUPONT, A. L., MORTHA G. 2004. *Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose*. *J. Chromatogr. A.* 1026 (1 2), 2004, 129 – 141.
- EKENSTAM, A. 1936. *The behaviour of cellulose in mineral acid solutions: Kinetic study of the decomposition of cellulose in acid solutions*. In *BER*, 69, 1936, 553.
- EL ASHMAWY, A. E., DANHELKA, J., KÖSSLER. 1974. *Determination of molecular weight distribution of cellulosic pulps by conversion into tricarbanilate, elution fractionation and GPC*. *Svensk Papperstidning*, 16, 1974, 603 – 608.
- EMSLEY, A. M., STEVENS, G. C. 1984. *Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose*. In *Cellulose*, 1, 1, 1984, 26 – 56.
- EMSLEY, A. M., HEYWOOD, R. J., ALI, M., ELEY, C. 1997. *On the kinetics of degradation of cellulose*. In *Cellulose*, 4, 1997, 1 – 5.
- 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, 87 – 91, http://www.heritage.xtd.pl/pdf/full_havermans.pdf (09. 04. 2008)
- HILL, D. J. T., LE, T. T., DARVENIZA, M., SAHA, T. 1995. *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, 79 – 87.
- ISO 5351/2. 1981. *Cellulose in dilute solutions – Determination of limiting viscosity number*. Part. 2. Metod in iron(III) podium tartrate komplex (EWNN^{mod NaCl}) solution, 1981.
- KAČÍK, F., SOLÁR, R., MELCER, I. 1993. *Stanovenie monosacharidov v dreve a drevných materiáloch metódou plynovej chromatografie*. Zborník vedeckých prác DF TU vo Zvolene, 1993, 99 – 104.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., HUDÁK, A. 1997. *Zmeny celulózy javorového dreva pri predhydrolyze*. Medzinárodná vedecká konferencia: Les-Drevo-Životné prostredie '97, Zvolen, 8. – 11. september 1997, 47 – 52.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2007. *Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov*. Technická univerzita vo Zvolene, 2007, 93 pp. 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 Xylogologiae*, XLIX (1), 2007, 27 – 34.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VACEK, V. 2008. *Kinetika degradácie celulózy pri urýchlennom starnutí papiera*. In *Acta Facultatis Xylogologiae*, 2008, v tlači.
- KÖSSLER I., DAÑHELKA J., SAMKOVÁ M., KATUŠČÁKOVÁ G. 1981. *The carbanilate method for the molecular weight determination of cellulose*. In *Svensk Papperstidning*, 18, 1981, 137 – 141.
- KUHN, W. 1930. *On the Kinetics of Depolymerisation of High Molecular Chains*. In *BER*, 63, 1930, 1 503.
- POLČIN J., KATUŠČÁKOVÁ G. 1974. *Určovanie polydisperzity buničín pomocou gélovej chromatografie*. In *Pap. cel.*, 29, 9, 1974, 231 – 234.
- REHÁKOVÁ, M., MIKULA, M., ČEPPAN, M., MALEC, B. 2003. *Proces starnutia a hodnotenie stability grafických zobrazení*. In *Chem. Listy*, 97, 2003, 140 – 145.
- WHITMORE, P., BOGAARD, J. *Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper*. In *Restaurator*, 15, 1994, 26 – 45.
- WHITMORE, P., BOGAARD, J. *The Effect of Oxidation on the Subsequent Oven Aging of Filter Paper*. In *Restaurator*, 16, 1995, 10 – 30.
- ZERVOS, S., MOROPOULOU, A. *Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization*. In *Cellulose*, 12, 2005, 485 – 496.