

VLIV OXIDŮ DUSÍKU NA LIGNOCELULÓZOVÉ MATERIÁLY

Matěj Hájek, Miloslav Milichovský, Michaela Filipi

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Oddělení dřeva, celulózy a papíru, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, st20744@student.upce.cz

Abstrakt

Cílem této práce bylo studium vlivu atmosféry oxidů dusíku na proces stárnutí vzorků lignocelulózových materiálů. Pro experiment byly vybrány čtyři nejčastěji používané lignocelulózové materiály, které byly vystaveny atmosféře oxidů dusíku po přesně danou dobu. Po jejím uplynutí byly měřeny jejich optické a mechanické vlastnosti. Byly sledovány změny těchto vlastností a naměřené hodnoty byly porovnány s původními vzorky, které nebyly vystaveny působení vlivu oxidů dusíku. Měřením bylo prokázáno, že dochází ke zhoršení mechanických vlastností, ale optické vlastnosti se proti původním vzorkům po expozici v atmosféře oxidů dusíků zlepšily.

***Klíčová slova:** oxidy dusíku; proces stárnutí; buničina*

Úvod

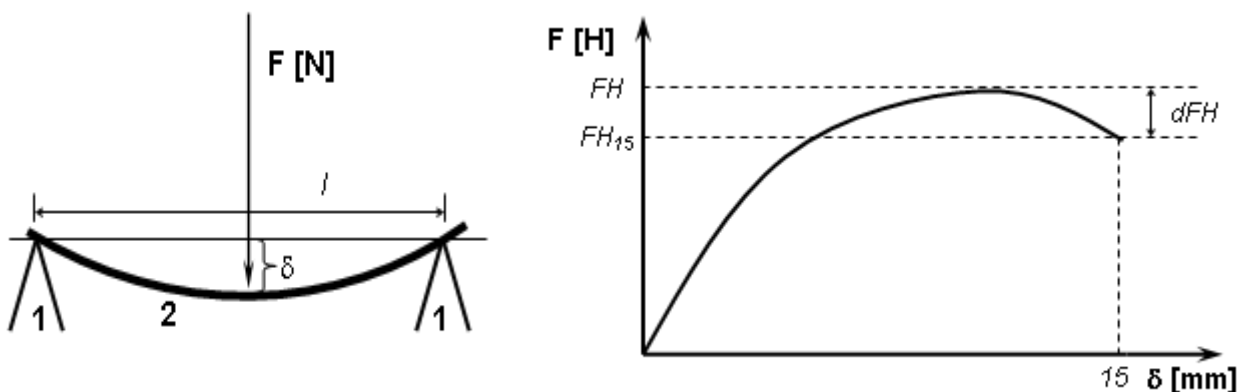
Se stále se zvyšujícím obsahem oxidů dusíku v atmosféře je nutné sledovat, jaký vliv mají tyto oxidy na historická i současná díla, která jsou uložena v archivech a depozitářích. K tomu abychom mohli sledovat stárnutí a degradaci pórovitých lignocelulózových materiálů při jejich dlouhodobém uložení v depozitářích v relativně krátkém čase, je nutné stimulovat procesy jejich degradace. K simulaci těchto dlouhodobých procesů stárnutí papíru se využívá tzv. urychlené stárnutí. Většina zkoušek tohoto stárnutí využívá zvýšené teploty jako katalyzátoru chemických reakcí. V současnosti se zkoušky zrychleného stárnutí provádějí nejen při zvýšených teplotách, ale i při vyšších relativních vlhkostech prostředí, čímž se tyto zkoušky více přibližují skutečným podmínkám v depozitářích (ISO 5630-6). Urychlené stárnutí probíhá v komorách s řízenou teplotou a vzdušnou vlhkostí po různou dobu (4 týdny). Z výsledků se usuzuje, jak budou materiály stárnout a jak se vyhnout možnému nežádoucímu poškození materiálu [1, 2].

Materiál a metody

Pro experiment byly vybrány čtyři nejpoužívanější lignocelulózové materiály, které se využívají v papírenském průmyslu, sulfátová listnáčová buničina z Ružomberoku (SaL; stupeň mletí 25 dle Schopper Rieglera (SR)), sulfátová jehličnanová buničina ze Štětí (SaJ; stupeň mletí 25 SR), sulfitová buničina z Biocelu Paskov (Si; stupeň mletí 25 SR) a surovinou pro výrobu ručního papíru z Velkých Losin (RP; 60 % bavlněných línů a 40 % lnu, stupeň mletí 28 – 29 SR).

U těchto vybraných vzorků byly proměřeny optické vlastnosti před a po daných cyklech stárnutí. Měření bylo provedeno na přístroji ELREPHO od firmy Lorentzen & Wettre. U každého vzorku byly změřeny hodnoty L^*a^*b , ISO bělost.

Z mechanických vlastností byla na přístroji TIRAtest 26005 byla proměřena tuhost vzorků. K tomuto stanovení byla použita metoda tříbodového ohybu, kdy byl vzorek umístěn na dvě podpěry a poté byl ohýbán tlakem na střední část vzorku. Vzdálenost mezi spodními podpěrami (l) byla nastavena na 50 mm (viz.).



Obrázek 1 Schéma tříbodového ohybu a typický průběh pruhybové křivky pro lignocelulózové materiály

Poznámka: 1- opěrné body, 2 – měřený vzorek F – působící síla [N], δ – průhyb [mm], FH – maximální síla [N], FH_{15} – síla při průhybu 15 mm, dFH – absolutní pokles síly, l – vzdálenost podpěr

Kromě optických a mechanických vlastností byly proměřeny i vlastnosti chemické. Bylo stanoveno povrchové pH vzorků pomocí dotykového pH metru. Naměřené hodnoty původních vzorků byly porovnány s hodnotami vzorků, které byly vystaveny vlivu oxidů dusíku. Dále byl stanoven průměrný polymerační stupeň, který byl měřen viskozitní metodou pomocí Ubbelohdeho viskozimetru [3].

Výsledky a diskuse

Tato studie byla zaměřena na zkoumání vlivu oxidů dusíku na proces stárnutí lignocelulózových materiálů. Vzorky byly vystaveny atmosféře oxidů dusíku po dobu 120 a 360 hodin. Po ukončení expozice byly u vzorků buničín proměřeny optické, mechanické vlastnosti, pH a průměrný polymerační stupeň.

Z dostupných materiálů o stárnutí papíru je zřejmé, že vystavení celulósových materiálů atmosféře oxidů dusíku by mělo mít za následek degradaci papíru, která by se měla projevit změnou optických a mechanických vlastností.

Při měření optických vlastností vzorků buničín se degradace materiálu neprojevila snížením bělosti. U vzorků SaL a RP bělost stoupla přibližně o 5 % (viz.

Tabulka 1). Ke zlepšení optických vlastností po expozici pravděpodobně došlo vlivem kyseliny dusičné přítomné v pórech materiálu, která v počáteční fázi vzorky vybělila.

Tabulka 1 Hodnoty ISO bělosti v závislosti na době expozice
ISO bělost [%]

doba expozice [h]	RP	Si	SaL	SaJ
0	76,97	76,97	76,97	76,97
120	76,97	75,94	76,97	76,97
360	82,57	78,07	83,34	74,97

Vznikající kyselina má za následek pokles hodnot povrchového pH zkoumaných vzorků. Původní vzorky, které nebyly vystaveny působení oxidů dusíku, měly hodnoty pH od 5 do 7. Po vystavení vzorků atmosféře oxidů dusíku klesly hodnoty pH pod hranici 3. Výjimkou byl vzorek

RP, u kterého došlo k nižšímu poklesu pH na hodnotu kolem 5 (viz. Tabulka 2). Kyselina přítomná v pórech zkoumaného materiálu měla za následek celkovou destrukci materiálu, a tak i zhoršení jeho mechanických vlastností.

Tabulka 2 Hodnoty povrchového pH

doba expozice [h]	RP	Si	SaL	SaJ
0	7,05	5,42	6,36	6,34
120	5,87	3,62	3,44	3,09
360	5,74	2,76	2,61	2,87

Průměrný polymerační stupeň (PPS) vzorků vlivem působení oxidů dusíku klesl (viz. Tabulka 3). To je důkazem destruktivního vlivu těchto oxidů. Sulfitová buničina měla před expozicí nejvyšší hodnoty PPS (651) a oproti ostatním buničinám má lepší mechanické vlastnosti. Po dlouhodobé expozici (360 hodin) došlo k poklesu PPS u všech vzorků na hodnoty 200 – 350.

Tabulka 3 Hodnoty průměrného polymeračního stupně

doba expozice [h]	RP	Si	SaL	SaJ
0	557	651	517	329
120	317	586	411	311
360	266	378	304	226

Tuhost materiálu charakterizuje několik veličin, nejlépe chování vzorků charakterizuje tzv. jednotková tuhost, což je tuhost materiálu v oblasti vratných deformací vztažena na tloušťku 1 mm (viz rov. 1) a tzv. relativní pokles síly stanovený z průhybové křivky z a absolutního poklesu síly ze síly maximální do síly v průhybu rovnému 15 mm (viz Obr. 1 a rov. 2). U vzorků sulfitové buničiny (Si) došlo po prvním cyklu expozice oxidům dusíku k mírnému zvýšení jednotkové tuhosti, ale po delší době jednotková tuhost klesla jako u ostatních vzorků buničin (viz. Tabulka 4). S delší dobou expozice roste relativní pokles síly u vzorků SaJ, SaL a Si (viz. Tabulka 5).

$$T_0 = \frac{F \cdot l^3}{48 \cdot \delta} \cdot \frac{t_0^3}{t^3} \quad (1)$$

Kde t_0 je standardní tloušťka vzorku, ($t_0 = 1$ mm) a t je aktuální tloušťka vzorku [mm].

$$\delta FH = \frac{dFH_{15}}{FH} \cdot 100 \quad (2)$$

Tabulka 4 Vyhodnocení závislosti jednotkové tuhosti na době expozice

Jednotková tuhost T_0 [N·mm²]

doba expozice [h]	RP	SaJ	SaL	Si
0	2463,4	4161,8	2911,3	4462,5
120	2210,9	3798,6	2481,1	4633,7
360	2208,4	3513,1	2366,5	4216,8

Tabulka 5 Vyhodnocení závislosti relativního poklesu síly na době expozice

Relativní pokles síly δFH [%]				
doba expozice [h]	RP	SaJ	SaL	Si
0	8,5	19,8	10,6	14,1
120	7,2	17,2	12,7	14,1
360	2,9	31,1	21,0	18,4

Závěr

Byly proměřeny čtyři druhy lignocelulóзовých materiálů před a po expozici v atmosféře oxidů dusíku. Měřeny byly mechanické vlastnosti (tuhost), průměrný polymerační stupeň, pH a optické vlastnosti (ISO bělost). Mechanické vlastnosti se působením oxidů dusíku zhoršovaly podle předpokladů. To bylo prokázáno snižujícím se průměrným polymeračním stupněm. Snížení hodnot pH prokázalo přítomnost kyseliny uvnitř vzorků. V rozporu s teorií bylo měření optických vlastností, kdy se hodnoty bělosti během expozice zlepšovaly. Tento jev by se dal vysvětlit bělicím účinkem kyseliny dusičné v porozitním systému vzorků.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu Věda pro papírové artefakty, reg. číslo CZ.1.07/2.3.00/20.0236 operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost. Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Literatura

- [1.] ĎUROVIČ, Michal. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. 1. vyd. Praha: Paseka, 2002, 517 s. ISBN 80-718-5383-6.
- [2.] ISO 5630-6:2009(E). *Paper and board – Accelerated ageing: Exposure to atmospheric pollution (nitrogen dioxide)*. Geneva: ISO copyright office, 2009.
- [3.] SOUČEK, Milan. *Zkoušení papíru*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-620-77.

Abstract

Objective of this work is to study the influence of atmospheric nitrogen oxides to the aging of samples of lignocellulose materials. For the experiment, the four most commonly used lignocellulose materials that have been exposed to an atmosphere of nitrogen oxides exactly the time and for a period thereafter were measured by their optical and mechanical properties. They observed changes in these properties and the measured values are compared with the original samples that were not exposed to the influence of nitrogen oxides. Measurements showed that there is deterioration in mechanical properties, but the optical properties are compared with the previous samples after exposure to an atmosphere of nitrogen oxides have improved.