

VLIV VYBRANÝCH DEZINFEKČNÍCH PROSTŘEDKŮ NA HYPERMOLEKULÁRNÍ VLASTNOSTI LIGNOCELULÓZOVÝCH MATERIÁLŮ

Matěj Hájek, Miloslav Milichovský, Michaela Filipi, Ondřej Mikala

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

Abstrakt

Cílem této práce bylo studovat vliv dezinfekčních prostředků na hypermolekulární vlastnosti lignocelulózových materiálů. Vybrány byly čtyři nejběžnější lignocelulózové materiály používané v papírenském průmyslu. Tyto materiály byly ve spolupráci s Národním archivem v Praze ošetřeny třemi druhy dezinfekce a následně byla pozorována kinetika navlhání a kinetika absorpce par organických kapalin. Zaznamenán byl přírůstek hmotnosti vzorků v závislosti na době navlhání, vyhodnocením naměřených a vypočtených hodnot byly získány strukturální a povrchové vlastnosti vzorků jako je například adhezní a povrchové napětí, pórovitost a rychlost navlhání na začátku procesu navlhání, atd.

***Klíčová slova:** lignocelulózové materiály; povrchové vlastnosti; pórovitost*

Úvod

Základními restaurátorskými zásahy při ochraně vzácných i běžných papírenských artefaktů uchovávaných v archivech a knihovnách jsou dezinfekce. Tyto zásahy mohou mít určitý vliv na strukturální a povrchové vlastnosti. A na měření těchto změn se zaměřuje tato práce.

Z povrchu i objemu papíru v případě jejich mikrobiálního napadení se dezinfekcí eliminují přítomné mikroorganismy. Dezinfekce se dá provést několika způsoby. Vzorky můžeme ponořit do dezinfekčního prostředku anebo dezinfekční látku na vzorky natřeme či nastříkáme. Dále ještě lze nechat působit páry dezinfekční látky nebo vzorek vložíme mezi filtrační papíry, které jsou napuštěny dezinfekčním prostředkem [1].

Určení strukturálních a povrchových vlastností celulózových materiálů je důležité pro jejich použití v praxi. Rychlost navlhání a schopnost porézního materiálu absorbovat vodní páru je ovlivněna řadou faktorů. Hlavními faktory ovlivňující tento proces jsou teplota, tlak a relativní vlhkost okolního prostředí. Proces navlhání nám popisuje matematicky model MMF:

$$y = \frac{a \cdot b + c \cdot x^d}{b + x^d}$$

kde y je přírůstek vlhkosti vzorku ($y = y_s - y_0$, y_s značí skutečnou vlhkost vzorku, y_0 pak počáteční vlhkost vzorku), x je doba uložení vzorku ve stanovených podmínkách. Parametr d charakterizuje rychlost ustavování rovnovážné vlhkosti, c charakterizuje hygroskopičnost materiálu a jeho rovnovážná vlhkost je pak $y_r = c + y_0$. Poměr $c/(1+b)$ je ukazatelem rychlosti navlhání na počátku procesu [2, 3].

Materiál a metody

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

z těchto vybraných vzorků vláknin byly vystaveny třem různým dezinfekcím (butanol, ethylenoxid a γ -záření).

U vybraných vzorků byla zjištěna plošná hmotnost ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) a změřena tloušťka (mm). Z těchto hodnot byla vypočtena objemová hmotnost, která je dána jejich podílem v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Vzorky o dané velikosti byly na určitou dobu (většinou 14 dní) umístěny do exsikátoru se silikagelem, aby došlo k vyrovnání jejich počáteční vlhkosti před vlastním měřením. Poté byly vloženy do skleněných váženek o známé hmotnosti. Před začátkem navlhání byla váženka se vzorkem společně zvážena, a tím zjištěna počáteční hmotnost vzorku.

Exsikátory byly naplněny nasycenými roztoky solí k zajištění požadované relativní vlhkosti prostředí (KNO_3 – 49 %, NaCl – 75 % a K_2SO_4 – 97 % R.H.). Do exsikátorů byly vloženy váženky se vzorky. Před každým vážením byla váženka uzavřena víčkem a zvážena. Ke zjišťování hmotnosti byly použity analytické laboratorní váhy. Vážení vzorků bylo prováděno tak často, aby byl zachycen rovnoměrný průběh přírůstků hmotnosti v závislosti na čase až do dosažení rovnováhy. Všechna měření byla prováděna v klimatizované místnosti při teplotě 23 ± 1 °C a relativní vlhkosti 50 ± 2 %.

Naměřené hodnoty hmotnostních přírůstků byly přepočteny na gram přírůstku vlhkosti vztažené na gram suchého porézního materiálu [g/g]. S použitím těchto dat byly vytvořeny grafické závislosti přírůstků vlhkosti na době navlhání. Vyhodnocením těchto závislostí pomocí matematického modelu MMF, v programu Origin Pro 7.0 byly získány konstanty a , b , c , d . Pomocí těchto konstant a dalších parametrů, jako je objemová hmotnost nebo hustota buničiny, byly vypočteny následující veličiny: celková pórovitost ε , rychlost navlhání na počátku navlhání porézního vzorku v_n^0 , rovnovážná vlhkost y_r , tzv. mokrá pórovitost ε_r , tj. pórovitosti ε_i , ε_j , ε_k , zaplněné zkondenzovanou vodou při daných relativních vlhkostech 49, 75 a 97 %.

Při stanovení kinetiky absorpce par organických kapalin byly použity stejné vzorky jako při stanovení kinetiky navlhání. Postup měření byl stejný jako u měření kinetiky navlhání, organickými kapalinami byly toluen a methylethylketon.

Opět byl použit matematický model MMF a byly získány konstanty a , b , c , d . Použitím těchto konstant a dalších parametrů (objemové hmotnosti, ploše pórovitého materiálu, atd.) byly vypočteny rychlost adsorpce par na počátku navlhání v_n^0 , celkové povrchové napětí stěn pórů γ_s , jeho polární a disperzní složky (γ_p , γ_d), adhezni napětí systému vzorek-toluen $\sigma_{T(t)}$, vzorek-MEK $\sigma_{T(m)}$, relativní zastoupení disperzní ($d=\gamma_d/\gamma_s$) a polární složky ($p=\gamma_p/\gamma_s$), bazické (γ^-) a kyselé složky (γ^+) polární části povrchového napětí.

Výsledky a diskuse

Pórovitostní vlastnosti studovaných vzorků, tj. celkovou pórovitost ε a pórovitosti ε_k , ε_j a ε_i jsou uvedeny v tabulce 1 a 2, rychlosti navlhání na počátku procesu v_n^0 pak na obrázku 1.

Při vzájemném porovnání vzorků je struktura vzorků méně uzavřená, proto je pórovitost těchto vzorků velká. Vzorky s vyšší hodnotou pórovitosti, byly méně kompaktní, na rozdíl od vzorků s malou pórovitostí. Z naměřených hodnot ε lze usuzovat, že u všech vzorků dochází vlivem dezinfekcí ke změně struktury. Celková pórovitost u vzorků Si, SaJ a RP mírně klesla, což naznačuje mírné smrštění pórů materiálů. Vlivem ošetření došlo u vzorku RP ke změně velkých pórů, které se projevilo poklesem parametru ε_k . Celková pórovitost u SaL vzrostla, což naznačuje strukturální změny velkých pórů, příčinou je kondenzace vody ve větších pórech, jak naznačují hodnoty ε_k .

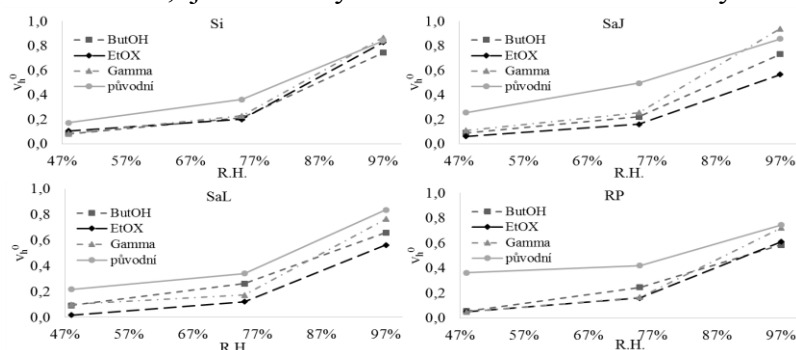
Tabulka 1. Relativní hodnoty (ošetřený vzorek ku původnímu) celkové pórovitosti a pórovitosti zaplněné zkondenzovanou vodou při relativních vlhkostech ovzduší 49 % (i), 75 % (j) a 97 % (k)

vzorek	dezinfekce	ε	ε_k	ε_j	ε_i	vzorek	dezinfekce	ε	ε_k	ε_j	ε_i
Si	ButOH	0,95	1,05	1,03	0,96	SaL	ButOH	1,08	1,02	0,92	0,74
	EtOX	0,97	1,01	0,95	0,91		EtOX	1,06	1,03	0,85	0,63
	Gamma	0,95	1,12	1,02	0,92		Gamma	1,06	1,10	0,87	0,76
SaJ	ButOH	0,93	1,02	1,03	1,04	RP	ButOH	0,94	0,66	1,09	0,98
	EtOX	0,92	0,96	0,98	0,96		EtOX	0,92	0,66	1,01	1,10
	Gamma	0,90	1,01	1,03	1,08		Gamma	0,93	0,69	1,02	1,08
původní		1	1	1	1	původní		1	1	1	1

Tabulka 2. Absolutní hodnoty (původních vzorků) celkové pórovitosti a pórovitosti zaplněné zkondenzovanou vodou při relativních vlhkostech ovzduší 49 % (i), 75 % (j) a 97 % (k)

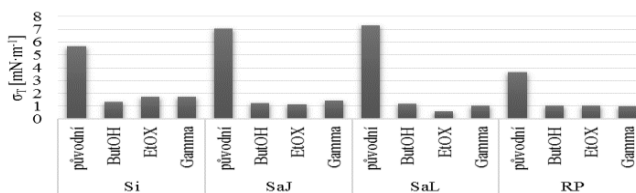
vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]	vzorek	ε [%]	ε_k [%]	ε_j [%]	ε_i [%]
Si	54,98	16,89	5,87	3,58	SaL	59,85	13,78	5,26	3,22
SaJ	63,18	14,91	5,31	2,85	RP	67,80	19,64	3,76	1,78

Jak se dalo očekávat, rychlosti navlhání na počátku procesu jsou největší v prostředí o nejvyšší relativní vlhkosti. Tato veličina udává, jaký je procentuální přírůstek vlhkosti vzorku po jednom dni navlhání. Vlivem ošetření dochází k významným změnám molekulárně-povrchových vlastností pórů. Stěny pórů se hydrofobizují ve všech případech. Nejvyšší hodnoty těchto rychlostí lze najít u vzorků Si, tj. zhotovených z bělené sulfitové buničiny.



Obrázek 1. Hodnoty rychlosti navlhání na počátku procesu při relativních vlhkostech 49 %, 75 % a 97 %

Kromě strukturálních parametrů byly zjišťovány také parametry molekulárně-povrchové, a to adhezni napětí σ_T (viz Obrázek 2) a povrchové napětí povrch stěn pórů-vzduch γ_s (Tabulka 3). Adhezni napětí σ_T bylo zjišťováno pro vzorky systémů stěny pórů-voda σ_T .



Obrázek 2. Hodnoty adhezniho napětí pro systémy vzorek-voda σ_T

Hodnoty adhezniho napětí pro vodu dosahují hodnot kolem $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ u všech ošetřených vzorků, což značí nízkou adhezivitu vody ke stěnám pórů těchto vzorků. Dále byly u měřených vzorků vypočteny hodnoty povrchového napětí γ_s a jeho složky d a p . Z výsledků vyplývá, že molekulární povaha interakcí stěn pórů se vzduchem je nepolárního, tj. disperzního charakteru. Povrchové napětí γ_s bylo ovlivněno všemi druhy dezinfekce, došlo k jeho výraznému poklesu.

Došlo ke zvýšení disperzní složky tohoto napětí a tím ke zvýšení hydrofobního charakteru povrchových molekul stěn pórů studovaných vzorků. Největší změny disperzní složky byly zaznamenány u vzorků sulfátových buničtin (SaL, SaJ). Komplikované je to v případě RP, kde naopak došlo k mírnému poklesu disperzní složky, a tak k poklesu mezimolekulární interakce molekul stěn pórů se vzduchem.

Tabulka 3. Hodnoty složek povrchového napětí a jejich relativní zastoupení disperzní a polární složky

vzorek	dezinfekce	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p	vzorek	dezinfekce	γ_s [mN·m ⁻¹]	d	p
Si	ButOH	18,94	0,69	0,31	SaL	ButOH	13,37	0,78	0,22
	EtOX	13,27	0,70	0,30		EtOX	12,08	0,80	0,21
	Gamma	16,39	0,68	0,32		Gamma	11,18	0,83	0,17
	původní	28,85	0,66	0,34		původní	36,37	0,64	0,36
SaJ	ButOH	13,65	0,86	0,14	RP	ButOH	15,32	0,75	0,25
	EtOX	14,01	0,86	0,14		EtOX	10,39	0,86	0,14
	Gamma	11,77	0,74	0,26		Gamma	13,43	0,78	0,22
	původní	27,50	0,70	0,30		původní	33,29	0,90	0,10

Závěr

V této studii byly stanoveny vlastnosti lignocelulózových materiálů na hypermolekulární úrovni, tj. jejich mikrostruktura a také molekulárně-povrchové vlastnosti stěn pórů. Parametry potřebné pro výpočet strukturních a povrchových vlastností byly získány sledováním kinetiky navlhání a kinetiky absorpce par organických kapalin. Zaznamenávány byly přírůstky hmotnosti vzorků v závislosti na době navlhání až do ustavení rovnováhy. Z výsledků vyplývá, že vybrané dezinfekce mají vliv na molekulárně-povrchové a strukturní vlastnosti. Vlivem ošetření došlo ke snížení adhezivní napětí vzorků pro vodu, zvýšil se jejich disperzní charakter (hydrofobita) a z hlediska struktury většinou dochází k prohlubujícímu se smrštění 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, M. a kol. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, nakladatelství Paseka, Praha, první vydání, 2002, 517 s., ISBN 80-718-5383-6.
- [2.] Milichovský, M; Češek, B; Potůček, F.: *Cellulose Chemistry and Technology 40*, s. 705-717 (2006).
- [3.] Milichovský M., Češek B., Adámková G.: *Cellulose Chemistry and Technology 39*, s. 277-302 (2005).

Abstract

The aim of this work was to study the effects of disinfectants on hypermolecular characteristics of lignocellulosic materials. The four most common lignocellulosic materials used in the paper industry were selected. These materials have been in cooperation with the National Archive in Prague treated with three types of disinfection and subsequently were observed gravimetrically a moistening kinetics and the kinetics of vapour absorption of organic liquids. By evaluation of the measured results, the values of structural and surface properties of the specimens have been obtained such as adhesion and surface tension, porosity and moisture absorption rate at the beginning of the process of moistening, etc.