

Tóth Barnabás¹ – Dr. Koltai László² – Dr. Böröcz Péter³

¹Óbudai Egyetem, Anyagtudományi Doktori Iskola

²Óbudai Egyetem, Rejtő Sándor Könnyűipari és Környezet-mérnöki Kar

³Széchenyi István Egyetem, Logisztikai és Szállítmányozási Tanszék

ATG, TGA és DSC vizsgálati módszerek eredményeinek bemutatása cellulóz, hemicellulóz, lignin, papír és egyéb cellulóz tartalmú mintákon

Absztrakt: Az iparban felhasznált, nagyrészt a hullámpapírlemez alkotóját képző alappapír kémiai és fizikai összefüggési tulajdonságainak ismerete elengedhetetlen, mind a gyártástechnológiai, mind minőségügyi szempontból.

A papír mint összetett kémiai rendszer, alkalmas különféle termikus vizsgálatok alkalmazására. A termikus vizsgálat során mérhető a papír fő alkotóinak tekintett cellulóz, hemicellulóz és lignin anyagok reakciója azonos környezetben, ahol az anyagokban indukált reakció különböző és jól elkülöníthető eredményeket mutat, mely alkalmas lehet az egyes alkotóelemek besorolásához, amely alapot nyújt a későbbiekben az összetett kémiai rendszerű papírok minőség szempontú azonosításához. Jelen cikkünk azokat a kutatási eredményeket kívánja bemutatni, melyek feltárják az említett alkotók, valamint kész termékek termikus jellemzőit és egyes esetekben azok besorolását a tapasztalt jellemzőik alapján.

Bevezetés

A papír fő összetevői a cellulóz, hemicellulóz és lignin. A cellulóz széles körben felhasznált természetes polimer. Számos

publikáció dolgozta fel a termikus bomlásának jellemzőit és magyarázta ennek jelentőségét különféle tulajdonságok elemzésével. Jelen cikkünk áttekintést kíván nyújtani az említett anyagok termikus tulajdonságairól a szakirodalomban fellelhető kutatási eredmények alapján. Főként összpontosítva, a papír alapvető karakterisztikáját nyújtó „három komponensére”. Számos elemzés található, miként változik meg a termikus szempontból fontos anyagszerkezete az egyes komponenseknek, és milyen vizsgálat utáni anyagok, például maradékanyagok keletkeznek a vizsgálatok befejeztével. Összegzi azokat az irodalomkutatásban fellelhető eredményeket és tudományos alátámasztásokat, mely segíthet megérteni egy-egy reakció kimenetelét és magyarázatot ad olyan mérési átfedésekre, melyeknek tudása elengedhetetlen az anyagok azonosításának szempontjából.

A vizsgálatok többnyire természetes forrású cellulóz, hemicellulóz és lignin vagy olyan minták vizsgálataiból származnak, amelyek nagy részben tartalmazzák az említett anyagokat, illetve különféle papírok, Kraft papír, Whatman papír és egyes esetekben biomasszák vizsgálatát.

Jelen tanulmány főként a termikus vizsgálat, a termogravimetriás analízis (TG/TGA) és differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vizsgálati eredményeit kívánja bemutatni és magyarázni.

A szakirodalomban fellelt források alapján a komponenseket vizsgálók körét több részre, azon belül is három fő részre lehetett felosztani. Egy részük kizárólag a cellulóz termikus és kiegészítő vizsgálataival foglalkozik, cellulóz és magas cellulóz tartalmú papírok alapján.^(1, 5, 8, 9) Más részük a fa és fa származékok vizsgálatával

foglalkozik, és az abban található cellulóz, hemicellulóz, lignin komponensek tulajdonságait vizsgálta.⁽⁴⁾ A harmadik pedig különféle biomasszák, pamut és egyéb származékok vizsgálatát végezték el valamely termikus analízis vizsgálatlall.^(2,3,6,7,11)

Vizsgálati körülmények és a vizsgálati minták áttekintése az irodalom-kutatásban szereplő kutatások alapján

Az irodalomban áttekintett cikkek során jelen cikkben a termikus analízis vizsgálatai közül a termogravimetriás (TG/TGA-Thermogravimetric/Thermogravimetric analysis) és differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC-Differential Scanning Calorimetry) berendezések eredményeinek prezentálása látható.

A TG/TGA vizsgálatok során elfogadottan 1–20 mg tömegű mintán történt a vizsgálat, a berendezés beállítására vonatkozólag maximálisan 900 °C-ig történtek a vizsgálatok, szintén az irodalomban nagy általánosságban elfogadott 10 °C/perc felületési sebességgel.

A DSC vizsgálat esetén általánosan alkalmazott volt a 10–20 mg-os tömegű minta vizsgálata, a berendezés beállításain

alacsonyabb vizsgálati hőmérséklet volt olvasható, maximálisan 750 °C történt a maximális felhevítés. A felfűtést ennél a vizsgálatnál is 10 °C/perc sebességen rögzítették.^(1,2,3,5,6,8,11)

A vizsgálati minták áttekintése

Az irodalmi kutatások alapján a mintákat többnyire a vegyi iparban is felhasznált vagy egyes esetekben a közforgalomban is megtalálható anyagokon végezték⁽⁵⁾, mint például tiszta cellulóz- cellulóz por (aldrich, kb. 20 mikron), alkáli lignin (barna por formájában), hamumentes 542-es számú Whatman szűrő papír, pépesített Kraft papír (Tervakosko Mills, Finnország), melynek Alfa-cellulóz tartalma 87–89%, a pentozánok aránya 8–11%, lignin, K szám: 25–33, fémek főként Ca²⁺ (1350 ppm), Na⁺ (113 ppm) and K⁺ (113 ppm) (1). Érdekeségképpen a hemicellulóz beszerzési nehézségei miatt, xylánnal helyettesítették, melyet, a szakirodalom a hemicellulóz elsődleges helyettesítőjeként tart számon kémiai és fizikai tulajdonságait tekintve, melyet sárga por formájában használtak fel. Megtalálható egyes vizsgálatok alapján⁽¹⁾^(4–11) (1. táblázat)

1. Táblázat: Vizsgálati minta anyagok származása, Forrás: Saját szerkesztés

Mintaanyag	Cellulóz	Hemicellulóz	Lignin	Whatman papír	Kraft papír
Forrás	Fa és faszármazék	Xylán	Fa származék	Alfa cellulóz	Alfa-cellulóz és fa származék

A vizsgálati minták jellemzése termikus vizsgálatok alapján

Az irodalomban általánosságban elfogadottan több kategorizálási megközelítéssel azonosíthatóak az egyes vizsgált anyagok. Ezeket a kategorizálásokat homogén inert (nitrogén) közegben történő vizsgálatok során állapították meg.

Ebben az áttekintő cikkben a következő fő jellemzési struktúrák leírását láthatjuk:

1. a görbéken a endotermikus és exotermikus folyamatok kirajzolódásának jellemzése,
2. az exo- és endoterm folyamatok görbecsúcsaihoz tartozó hőmérséklet maximumok,
3. az adott hőmérsékleten kialakuló tömegváltozások,
4. a vizsgálat teljes spektruma után keletkezett úgynevezett maradványanyagok tömegének, valamint összetételének jellemzése,
5. olyan extra magas hőmérsékletek alkalmazása, melyeknél vizsgálható az egyes anyagokban bekövetkező másodlagos pirolízis folyamatok és ezek jellemzőinek leírása.^(1-8, 11)

TG/TGA vizsgálati eredmények bemutatása

A áttekintés alapjául szolgáló cikkek alapján a termogravimetriás vizsgálatok során a maximális hőmérsékletet, az általunk elemzett anyagoknál maximálisan 600–900 °C között mérték (2. táblázat).

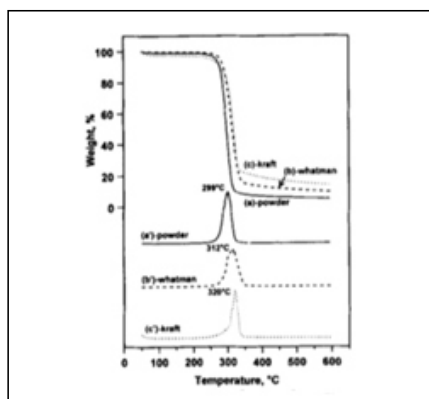
2. Táblázat: Cellulóz, Whatman papír és Kraft papír termogravimetriás vizsgálata. Forrás: Saját szerkesztés

Vizsgálati minta	Alacsony tömegvesztéshez (%) tatózó hőmérséklet (°C)	Magas tömegvesztéshez (%) tatózó hőmérséklet (°C)	Tömegvesztéségi index maximumához (%) tatózó hőmérséklet (°C)	Szenesedési maradvány anyag mutató (%)
Cellulóz	50-70	275	331-332	2,7
Whatman papír	50-70	275	331-400	5,7
Kraft papír	50-70	250	350	12,4

Először olyan eredményekről számolunk be, melyek maximális 600 °C-on végezték el a vizsgálatokat.^(1, 3, 6, 7)

Elmondható, hogy alacsony hőmérsékleten 50–70 (°C)-on a minták egymáshoz hasonlóan viselkedtek, főként a kémiaiilag nem kötött nedvesség távozott az anyagokból, egymáshoz hasonló módon (1. ábra).

Magasabb hőmérsékleten 200–300 (°C)-on, a megnövekedett tömegvesztéséről kaphatunk információt, jellemzően különböző hőmérsékleten jelentkezett. A Cellulóz és a Whatman papír esetén 275 °C-on, a Kraft papír esetén pedig alacsonyabb hőmérsékleten, 250 C-on.^(1, 3, 6, 7)



1. ábra. Termogravimetria mérési összetítő eredménye Cellulóz, Whatman papír és Kraft papír mintáknak. Forrás: [1]

A mérhető tömeg %-ra vetített szenesedés aránya is eltérő, a cellulózban a mérést követően 2,7%, a Whatman papírban 5,7 – valamint a Kraft papírban 12,7% volt ez az érték.

A Kraft papírnál a kutatások által megfigyelt magas szénhozam, általánosságban elfogadott, hogy a fém ionok és a lignin jelenlétének köszönhető.⁽¹⁾

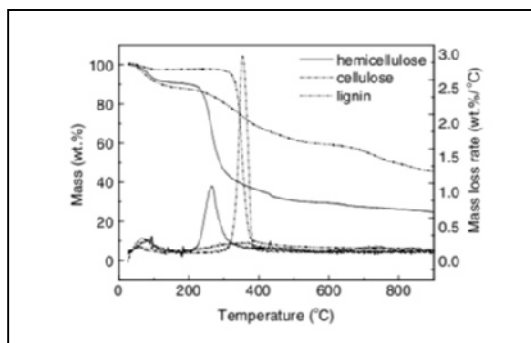
A TG/TGA vizsgálatot végzők másik csoportjába tartozó kutatások, magasabb hőmérsékleten történő eredményeket közöltek. Az alábbi eredmények alapján jöhetett létre a következő táblázatban a kategorizálás (3. táblázat).

3. Táblázat: Cellulóz, hemicellulóz és lignin vizsgálata maximális 900 C hőmérsékleten TG berendezésen
Forrás: Saját szerkesztés

Vizsgálati minta	Tömegvesztési ráta maximumához (%) tatozó hőmérséklet (°C)	Tömegvesztési ráta (tömeg %/ °C)	Szilárd maradvány anyagok (tömeg %)
Cellulóz	315-400	2,84	6,5
Hemicellulóz	220-315	0,95	20
Lignin	900	0,14	45,7

A hemicellulóz tömegvesztési folyamatai többnyire a 220–315 °C-on következtek be és ez 0,95 tömeg %/°C értéket jelentett. A Cellulóz pirolízise magasabb hőmérsékletre tolódott: 315–400 °C és 2,84 tömeg%/°C érték volt olvasható, egyes cikkek 300 és 400 °C közötti tartományt közöltek. A hemicellulóz beszerzése nehézkes, így a xylánon kívül nyírfa forrásból származó mintákat is vizsgáltak.⁽¹⁻⁵⁾

A lignin hőmérséklet maximuma 400 és 900 °C közé tehető, viszont a irodalom-kutatások révén elfogadottan a legalacsonyabb tömegvesztési értékkel bír 0,14 tömeg %/°C ez is eredményezheti, hogy viszont a legmagasabb a szilárd maradványanyag tartalma a vizsgálat után (45,7 tömeg %).⁽¹⁻⁵⁾ (2. ábra)



2. ábra. A cellulóz, hemicellulóz és lignin pirolízis görbéje. Forrás: [6]

DSC vizsgálati eredmények bemutatása

Az irodalomban szereplő vizsgálati mintákon alkalmazott DSC vizsgálat, kiváló pontossággal és érzékenységgel pásztázza le a vizsgált mintában lezajló termikus folyamatokat, melyeket vagy endoterm vagy exoterm görbékkel ír le.

Alább látható a megnevezett minták görbéjére jellemző endoterm vagy exoterm csúcshoz tartozó hőmérséklet maximumok.^(1-5,8,11) (4. táblázat)

4. Táblázat: Cellulóz, Whatman papír és Kraft papír vizsgálata DSC berendezéssel

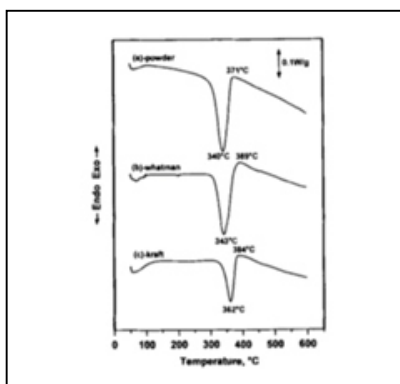
Forrás: Saját szerkesztés

Vizsgálati minta	Endoterm csúcshoz tartozó hőmérséklet (°C)	Exoterm csúcshoz tartozó hőmérséklet (°C)
Cellulóz	340-343	371
Whatman papír	340-343	389
Kraft papír	362	384

Az endoterm görbe csúcsok a cellulóz és a Whatman papír esetén megegyezett (340–343 °C). Az exoterm csúcs a cellulóz esetén 371 °C-on a Whatman papír esetén 389 °C. A Kraft papír endoterm csúcsa 362 °C-on az exoterm csúcsa pedig 384 °C-on jelentkezett.

Elfogadott, hogy az endoterm görbe csúcs a cellulóz levoglükozánná alakulásának és halmazállapot változásainak köszönhető, míg az exoterm reakció főként a szenesedés folyamataira vezethető vissza.^(1-5,8,11) (3. ábra)

Mind a cellulóz és a Whatman papír hasonló intenzitással mutatott endoterm reakciót, azonban az exoterm folyamatok során a Whatman papír markánsabb, meghatározóbb eredményeket produkált, amelyet főként a magasabb szenesedésnek tulajdonítható.



3. ábra. Cellulóz, Whatman papír és Kraft papír DSC görbéje. Forrás: [1]

A Whatman papír és a Kraft papír összehasonlítása során a Kraft papír alacsonyabb endoterm és exoterm eredményeket produkált, ami látszólag ellentmond a magas szén mennyiséggel. Azonban, az endoterm csúcsa eltolódott egy magasabb hőmérséklet maximum felé, amely részben átfedésbe került az exoterm csúcsával.^(2,5,6)

A három komponens 200 °C alatt, azonos eredményeket mutatott, 100 °C körül jelentkező reakciók mindegyike endoterm reakció volt, mely a kémiailag nem kötött nedvességtartalom távozásának tulajdonítható. A hőmérséklet emelkedésével, a DSC görbe a cellulózra egyértelműen jellemző endoterm reakciót mutatott 355 °C-os hőmérsékleten, amely jelentősen különbözött a hemicellulóztól és a lignintől. A hemicellulóz és lignin esetében egy tágabb spektrumban 150 és 500 °C között két görbecsúcs is megfigyelhető az egyes publikációkban, melyek 275 és 365 °C körüli hőmérsékleten jelentkeztek. Az exoterm reakciók a szenesedés folyamatának tulajdoníthatóak. A halmazállapot változással járó folyamatok többnyire endoterm kimenetelűek voltak. Jelentős különbség jelentkezett a szilárd maradványanyagok mennyisége között.^(2,5,6) (5–6. táblázat)

5. Táblázat: *Eltérő szilárd maradványanyagok tömeg %-os eloszlása I. Forrás: Saját szerkesztés*

Hőmérséklet (°C)	Minták megnevezése		
	Cellulóz	Hemicellulóz	Lignin
	Szilárd maradványanyag (%)		
900	6,5	20	45,7

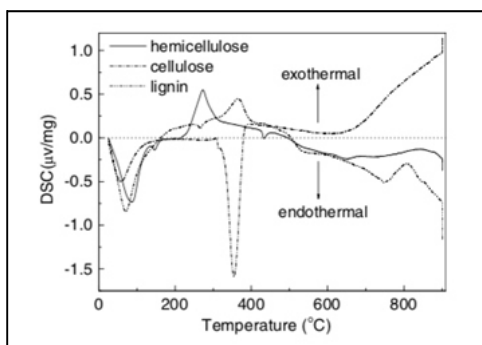
6. Táblázat: *Eltérő szilárd maradványanyagok tömeg %-os eloszlása II. Forrás: Saját szerkesztés*

Hőmérséklet (°C)	Minták megnevezése		
	Cellulóz	Whatman papír	Kraft papír
	Szilárd maradványanyag (%)		
250	69	80	83
275	32	51	64
325	14	27	35
420	4	6	12

A hemicellulóz és lignin esetében magasabb mennyiség keletkezett, mint a cellulóz esetében. Ez a tendencia szorosan összefügg a Cellulóz és egyéb papírok vizsgálata között is, esetünkben a Whatman papír és Kraft papír, valamint a tiszta cellulóz minták között, ahol a cellulóz és Kraft papír összetevői között a lignin és a hemicellulóz jóval magasabb arányban fordul elő, így magasabb szilárd utóanyagokat eredményezve.^(1-5,8,11)

A hemicellulóz 500 °C felett nem mutatott lényeges változást. A lignin pirolízise a hőmérséklet növelésével 500 °C felett megváltozott, kis mértékű endoterm csúcs figyelhető meg 750 °C-on, ez vélhetően a lignin másodlagos pirolízisének tekinthető (4. ábra).

A cellulóz esetében fordított trend mutatkozott, exoterm reakciót eredményezett. 500 és 700 °C között a cellulóz görbéje stabil maradt, de afelett növekedésnek indult és az exoterm értékek kirajzolódtak, amely néhány funkcionális csoport felbomlására utal a cellulóz maradványokban. Ennek ellenére nincs lényeges tömegváltozás ebben a tartományban, ez is alátámasztja, hogy a másodlagos pirolízis a megmaradt cellulóz származékok pirolíziseként történhetett.^(1-5,8,11)



4. ábra. A cellulóz, hemicellulóz és lignin DSC görbéje Forrás:[6]

Összegzés

A cellulóz, hemicellulóz, lignin valamint további jelen cikkünkben leírt papír minták főbb termikus tulajdonságaira összpontosítva átfogó képet alkottunk az irodalomkutatás alapján. Egyértelmű leírást kaphattunk arról, hogy a különféle forrásból származó cellulóz minták elsődleges pirolízise 300–430 °C között zajlik, bomlására vonatkozó jellemzői a legmeghatározóbb a bemutatott minták közül, a szén és egyéb maradványanyag tartalma viszont elmarad a többi elemzett mintához viszonyítva.

A hemicellulóz mintáknál általánosságban megállapítható volt, hogy a vizsgált minták közül termikusan a leginstabilabb, alacsony hőmérsékleten megkezdődik a bomlási folyamata és 20–30 tömeg %-os szén maradványanyag tartalom mérhető a vizsgálatok után az egyes publikált vizsgálatok alapján.

A lignin bomlása szélesebb, nehezebben definiálható hőmérséklet tartományban történik, mely 250-től 550 °C-ig terjed, maradványanyag tartalma a mintáknak vizsgálat után 40–50 tömeg % értéket mutatott. A feldolgozott papírvizsgálati eredmények alapján a különféle papírok jellemzően a cellulózhoz képest magasabb hőmérsékleten, de szűkebb tartományban történő bomlás állapítható meg, mely a szakirodalom által elfogadottan szoros összefüggésben van a cellulóz, hemicellulóz, lignin és egyéb töltőanyagok összetételének arányával. A szakirodalom kutatás alapján, általánosságban véve a következő zónák állapíthatók meg a reakciótulajdonságaik alapján.⁽¹⁻¹¹⁾ (7. Táblázat)

7. Táblázat: Az irodalomkutatásban szereplő minták vizsgálatainak reakció tulajdonságait összegző táblázat. Forrás: Saját szerkesztés

Zónák	Hőmérséklet (°C)	Reakció tulajdonsága	Érintett minta vagy minták
I.	100	Nedvességtartalom távozása	*Összes minta
II.	100-250	Extrálható anyagok bomlása	Papírok, hemicellulóz, lignin
III.	250-350	Bomlás	Hemicellulóz
IV.	350-550	Bomlás	Cellulóz és lignin
VI.	550 felett	Bomlás	Lignin

* Cellulóz, hemicellulóz, lignin, Whatman papír, Kraft papír, biomassa

Irodalomjegyzék

- (1) Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper S. Soares, G. Camino & S. Levchik *Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali, Università di Torino, Via p. Giuria, 7–10125 Torino, Italy.* (Received 22 February 1995; accepted 8 March 1995)
- (2) Thermal Analysis and Characterization of some Cellulosic Fabrics Dyed by a New Natural Dye and Mordanted with Different Mordants. S. F. Ibrahim *Textile Metrology Lab, National Institute for Standards, Giza, Egypt* E. S. El-Amoudy *Girls College for education, Jeddah–Kingdom of Saudi* K. E. Shady *Textile Metrology Lab, National Institute for Standards, Giza, Egypt.* (Received February 22, 2011, accepted: March 12, 2011; DOI: 10.5539/ijc.v3n2p40)
- (3) Thermogravimetric analysis study of the mechanism of pyrolysis of untreated and flame retardant treated cotton fabrics under a continuous flow of nitrogen. A. A. Farooq, D. Price, G. J. Milnes *Department of Chemistry and Applied Chemistry, University of Salford, Salford, UK, M5 4WT* & A. R. Horrocks *School of Textile Studies, Bolton Institute, Bolton, UK, BL3 5AB* (Received 14 December 1993; accepted 29 December 1993)
- (4) Assignment of DSC thermograms of wood and its components Dr. Sho-ichi Tsujiyama, Atsuko Miyamori *Department of Forest Science, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Shimogamo-nakaragi-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606–8522* (Received 1 August 1999, accepted 1 February 2000)
- (5) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis Haiping Yang, Hanping Chen, Chuguang Zheng *National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, PR China* Rong Yan, Dong Ho Lee *Institute of Environmental Science and Engineering, Nanyang Technological University, Innovation Center, Block 2, Unit 237, 18 Nanyang Drive, Singapore 637723, Singapore* (Received 31 August 2006, revised: 17 November 2006, accepted: 1 December 2006)

- (6) Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components K. Raveendran, Anuradda Ganesh and Kartic C. Khilar *Energy Systems Engineering, Department of Mechanical Engineering, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay-400076, India (Received 22 May 1995, revised 2 January 1996)*
- (7) Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass A. L. Sullivan R. Ballb CSIRO Ecosystem Sciences and CSIRO Climate Adaptation Flagship, GPO Box 1700, Canberra, ACT 2601, Australia *Mathematical Sciences Institute, The Australian National University, Canberra, ACT 0200 Australia Received 23 March 2011, Revised 8 November 2011, Accepted 9 November 2011, Available online 18 November 2011.*
- (8) Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry Mette Stenseng, Anker Jensen, Kim Dam-Johansen *Department of Chemical Engineering, building 229, Technical University of Denmark, DK-2800, Lyngby, denmark(Received 7 April 2000, accepted: 26 October 2000)*
- (9) Feedback processes in cellulose thermal decomposition. Implications for fire-retarding strategies. R. Ball *Department of Theoretical Physics, Australian national University, Canberra ACT 0200 Australia* A. C. McIntosh *Department of Fuel and Energy* J. Brindley *Department of Mathematics, University of Leeds, Leeds LS2 9JT U.K. July 2, 2002*
- (10) In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemi-cellulose, cellulose and lignin Yang HP, Yan R, Chen HP, Zheng CG, Lee DH, Liang DT. *Energy Fuel* 2006;20: 38893.
- (11) Pyrolysis, a promising route for biomass utilization G. Maschio, C. Koufopoulos, A. Lucchesi *Bioresource Technology, Volume 42, Issue 3, 1992, Pages 219–231*

KÖNYVISMERTETÉS

Persovits József

A nyomdászkongresszusok

55 árnyalata

1868–2018

A Nyomdászszakszervezet 2018. május 29-én tartotta Agárdon LV. kongresszusát. Ebből az alkalomból jelent meg a Nyomdaipari Dolgozók Szakszervezete és az Optima Téka Kiadó közös kiadásában a könyv.

A szerző néhány gondolata előljáróban

E kiadvány megjelentetésének az a célja, hogy a ma és a jövő nyomdászainak, a

nyomtatott médiában dolgozó szakembereknek, valamint minden nyomtatott betű iránt érdeklődőnek bemutassuk a magyar nyomdászok immár több mint 155 éves múltra visszatekintő szakmai szerveződését, szakszervezeti mozgalmát.

Ezt a mozgalmat, mintegy közös, demokratikus útmeghatározásként, kongresszusok irányították és irányítják a mai napig. A kongresszus, mint legfőbb fórum összegez, irányokat határoz meg, utat mutat. A nyomdászkongresszusok története egyben hű tükörképe, elválaszthatatlan része a magyar nyomdászat történetének.

Idén ötvenötödik kongresszusát tartotta a Nyomdaipari Dolgozók Szakszerveze-