

УДК 676.017.56 + 676.064

*М.С. Кадиляк, В.В. Кочубей, Т.І. Онищенко*

## **РОЗРАХУНОК КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ ДЕСТРУКЦІЇ ПАПЕРУ**

При тривалому зберіганні паперу в атмосфері кисню спостерігається втрата його експлуатаційних характеристик через повільне старіння целюлози. Основним фактором прискорення хімічних процесів, які спричиняють зміну найважливіших показників якості паперових виробів, є температура. Для процесів старіння паперових матеріалів, викликаних термоокисною деструкцією целюлози, можна застосувати закони хімічної кінетики [1,5]. Показники розрахунку кінетичних параметрів процесу термолізу зразків паперу можуть бути надійними характеристиками термічної стійкості останнього. На основі їх можна прогнозувати зміни експлуатаційних якостей матеріалу упродовж тривалого часу, закладати базу для обробки результатів досліджень зі встановлення термічно виготовлених зразків паперу [3, 4].

Звичайно критерієм для оцінювання процесу старіння паперу слугує показник міцності на розрив і згин, використання якого для порівняння зміни абсолютних значень його щодо різних видів паперу є проблематичним, оскільки кожен папір має свою композицію, масу  $1 \text{ м}^2$ , об'ємну масу і т.д.

Нами проведено ряд експериментів з вивчення механічних і фізико-механічних властивостей паперу, зокрема його термічної стійкості. Досліджувалися й кінетичні характеристики паперу, обробленого полімерним біоцидом, чого досі не проводилося. У процесі роботи застосовувалися в комплексі термогравіметричний і диференціальний аналізи.

Термічну стабільність зразків паперу досліджували на дериватографі „Derivatograph Q -1500D” системи Paylik–Paylik – Erday в атмосфері кисню з постійною швидкістю нагрівання 5 град./хв. Для всіх зразків піроліз здійснювали в однакових умовах. Маса зразків складала 100 мг. Чутливість прилада за шкалою ТГ дорівнювала 100 мг, а за шкалою ДТА – 250 мкВ. Еталонною речовиною був прожарений оксид алюмінію. Об’єктами досліджень слугували зразки бавовняного паперу промислового виробництва (табл. 1).

Таблиця 1

**Характеристика бавовняного паперу**

Розривна довжина, м	Міцність на згин, подвійні перегини	Міцність на вдавлювання, кг/см <sup>2</sup>	Число смітенок на 1 м <sup>2</sup> , шт
7600	1794	4.6	363

Паралельно досліджували зразки того ж паперу з нанесеним на нього полімерним біоцидом (етилтіосульфат з полівінілпіролідом – ЕТСПВП). Методика нанесення речовини на папір полягала в наступному. У конічну колбу наливали ацетон, додавали етилтіосульфат і полівінілпіролід, перемішуючи складники на магнітній мішалці при  $t = 30 - 35^{\circ}\text{C}$  протягом 30 хв. Папір поміщали в капронове сито й занурювали в кювету з біоцидним розчином. Сушили зразки на повітрі у витяжній шафі упродовж 40 хв. При сушінні їх ацетонний розчинник повністю випаровувався, а папір залишався рівномірно просякнутим біоцидним розчином.

Термограми зразків паперу зображено на рисунку. Результати обробки даних термогравіметричного аналізу містяться в табл. 2.



Термограми зразків паперу:  
 ————— чистого; - - - - - обробленого ЕСПВП

На вигляд дериватограми зразків чистого паперу та паперу, обробленого ЕТСПВП, подібні, що свідчить про те, що процес термодеструкції об'єктів дослідження протікає за подібною схемою. Розклад зразків, згідно з даними ТГ, відбувається упродовж трьох стадій. На кривій ДТА спостерігається поява трьох теплових ефектів. На першій стадії в температурному інтервалі 75–162<sup>o</sup>С виділяється вода, що супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривих ДТА. Друга стадія термічного розкладу чистого паперу в температурному інтервалі 250 – 440<sup>o</sup>С супроводжується значною втрагою маси зразка. На кривій ДТА при цьому з'являється екзотермічний ефект з максимумом при температурі 365<sup>o</sup>С. Друга стадія термічної деструкції зразка, обробленого ЕТСПВП, протікає в температурному інтервалі 240 – 454<sup>o</sup>С і зміщена в область вищих температур. На кривій ДТА помічається поява екзотермічного ефекту з максимумом при 400<sup>o</sup>С. Термодеструкція зразків чистого паперу та паперу, обробленого ЕТСПВП, завершується на третій стадії в температурному інтервалі 440–520 і 465–538<sup>o</sup>С відповідно. Максимум екзотермічного ефекту останньої стадії термоокисної деструкції зразків відповідає температурі 500<sup>o</sup>С.

У літературі описано ряд методів розрахунку кінетичних параметрів процесу термоокисної деструкції паперу на підставі даних термогравіметричного аналізу [2, 3, 4]. В основу ж нашого методу покладено припущення, що процес термодеструкції зразків паперу описується формальним кінетичним рівнянням

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{ef}(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

де  $\alpha$  – ступінь розкладу сполуки на момент часу  $t$ ;  $K_{ef}$  – ефективна константа швидкості розкладу;  $n$  – порядок реакції.

Ступінь розкладу сполук визначали за рівнянням

$$\alpha = \frac{W}{W_k}, \quad (2)$$

де  $W$  – втрата маси речовини при температурі  $T$ , мг;  $W_k$  – загальна втрата маси на певній стадії, мг.

Після перетворень отримали рівняння

$$\ln \frac{dW}{W_k dT} = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{W_k}\right), \quad (3)$$

де  $q$  – миттєва швидкість зміни температури.

$$q = \frac{dT}{dt}, \quad (4)$$

Тут  $E$  – енергія активації розкладу, Дж/моль;  $Z$  – передекспоненційний множник, с<sup>-1</sup>;  $R = 8,314$  Дж/моль К – універсальна газова стала.

Програмуючи вираз (3) за методикою найменших квадратів з використанням програми MatCad 7, розраховували кінетичні параметри термолізу  $n$ ,  $E$ ,  $Z$ . Константу швидкості реакції знаходили за відомим рівнянням Арреніуса:

$$k = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right), \quad (5)$$

де  $T_{\max}$  – температура максимальної втрати маси зразка, К.

Температурні інтервали стадій термолізу досліджуваних сполук та їх кінетичні параметри наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Результати обробки даних термогравіметричного аналізу зразків на другій стадії деструкції**

Зразок	Температурний інтервал деструкції, °С	Температура максимальної втрати маси, °С	Енергія активації термодеструкції, кДж	Порядок, $n$	Передспоненційний множник, $Z$	Константа швидкості процесу термодеструкції, $k$
Чистий папір	250-446	324	172	2,6	$3,0 \times 10^{14}$	0,32
Папір, оброблений ЕТСПВП	240-454	597	163	2,7	$4,9 \times 10^{13}$	0,7

На підставі даних дериватографічного аналізу можна зробити висновок, що зразки паперу, обробленого полімерним біоцидом, мають вищу термічну стійкість і максимум температури; втрати маси цього зразка на другій стадії екзотермічного ефекту зміщені в область вищих температур. Друга стадія термоокисної деструкції паперу з ЕТСПВП завершується при вищих температурах порівняно зі зразками чистого паперу. Саме на цій стадії втрачається 83% маси зразка. Для зразка, обробленого біоцидом, характерне менше значення константи швидкості реакції.

Величина енергії активації бавовняного паперу, який містить полімерний біоцид, залежить від виду волокон. Так, у результаті обробки паперу розчином полімеру, енергія активації падає. Для отримання повнішої енергетичної характеристики паперу, обробленого ЕТСПВП, було проведено розрахунок константи швидкості термодеструкції. Як бачимо (табл. 2), що константа швидкості паперу, який містить наповнювач, зменшується. Отримані дані підтверджують, що наявність у папері полімерного біоциду викликає зміни його стабільності. У зразку, обробленому біоцидом, константа швидкості менша, що свідчить про його вищу термічну стійкість.

Отже, проведені дослідження зразків паперу методом термогравіметричного і диференційного термічного аналізів свідчать про те, що процес деструкції протікає за подібною схемою. Присутність у зразку полімерного біошиду забезпечує підвищення його термічної стійкості. Термогравіметричним аналізом підтверджено можливість отримання значень кінетичних характеристик термоокисної деструкції різних зразків паперу та проведення їх порівняльного аналізу.

1. Бланк М.Г., Сазанов Ю.Н. Использование термоанализа для определения стабильности бумаги различной композиции // Теория и практика. 1974. Вып. 6. С. 34–70.
2. Главное архивное управление. Центральная научно-исследовательская лаборатория (стеклографич. изд. на правах рукописи). 1960. Вып. 14. 3. Иванов Г.А., Фляте Д.М., Шульман И.С. О кинетике термического старения волокон целлюлозы // Вопросы долговечности документов. Л., 1973. 4. Крылова Х.Л., Степанова И.А., Фляте Д.М., Шульман И.С. Кинетические исследования старения папирусов // Проблема сохранности документальных материалов. Л., 1977. 5. Перельштейн Е.Я. Расчет процесса старения бумаги // Проблема долговечности документов и бумаги. Л., 1964.