

DESTRUCTION THERMO-OXYDANTE DE CERTAINS MATERIAUX FIBREUX CELLULOSIQUES ET DE LEURS COMPOSANTS

E. CORLĂȚEANU, E. MIHAI et CR. SIMIONESCU

Institut Polytechnique de Iassy, Roumanie

(Reçu le 26 février, 1971; sous forme révisée le 2 août, 1973)

The investigation of the oxidative thermal destruction of some new cellulose-type fibrous materials, namely poplar down and down of silkweed is described. The latter are characterized by a high content of amorphous components. The components of the fibres, cellulose, holocellulose, hemicelluloses and lignin, separated by extraction, have also been studied. From the experimental data, the compounds isolated from the original material could be classified according to their thermal stabilities. The influence of the molecular structure on the kinetic parameters of the oxidative thermal destruction has also been studied. The activation energies of the single steps of the thermal reaction have been estimated for each compound isolated.

On trouve dans la littérature de nombreux travaux concernant la dégradation thermique de cellulose de différentes provenances [1–6], de fibres artificielles [7], de certaines celluloses greffées [8], les effets thermiques et les transformations qui se produisent pendant la combustion du bois [9], la thermolyse des composants chimiques du bois de type mannane [10], des hémicelluloses [11], de la lignine [12], de l'holocellulose [13], du xylane [14] et du roseau [15].

A partir de ces données, on peut déduire que la destruction thermo-oxydante de la cellulose suit un mécanisme complexe de dégradation, qui se déroule suivant des réactions parallèles; le degré de cristallinité influence fortement les paramètres cinétiques, et en conséquence le mécanisme de la dégradation. Ceci atteste que la structure supramoléculaire a un effet important sur le comportement des celluloses et de leurs dérivés lors de l'action de l'agent thermique et sur le processus de dégradation dans l'air des celluloses de différentes provenances. Ces phénomènes se déroulent d'une manière complexe avec des réactions de dépolymérisation destructive parallèles; la prédominance de l'une d'entre elles est favorisée par la température ou la forme de la macromolécule.

La configuration de la chaîne macromoléculaire a une importance particulière autant sur le mécanisme de dégradation, que sur la stabilité thermique.

Dans le présent travail, on suit le comportement, lors de la destruction thermo-oxydante, de certains nouveaux matériaux fibreux cellulosiques comme le sont le duvet de peuplier [16] et le duvet d'asclépias [17] ainsi que de leurs composants suivants après leur séparation: la cellulose, la lignine, l'holocellulose et les hémicelluloses.

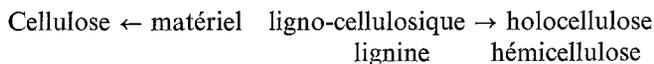
Tableau 1
Composition chimique des matériaux étudiés

Composants chimiques, %	Duvet de peuplier	Duvet d'asclépias
α -cellulose	64.80	55.98
β -cellulose	10.60	24.53
Lignine	17.04	17.86
Cendre	2.50	0.92
Pentosanes	23.86	20.05
Extrait à l'eau froide	8.96	4.54
Extrait à l'eau chaude	14.93	5.66
Extrait à l'éther éthylique	1.70	1.05
Extrait à l'alcool + benzène	3.73	3.71

Le tableau I montre la teneur importante en fractions facilement hydrolysables de ces deux matériaux. En ce qui concerne le duvet de peuplier, celui-ci est caractérisé par une durée très courte de biosynthèse.

Partie expérimentale

Ces matériaux ont été soumis à une extraction dans le mélange alcool + benzène et leurs composants ont été isolés selon le schéma suivant :



On a obtenu une cellulose alcaline, la lignine cupro-ammoniacale [18], le complexe holocellulose séparé par désincrustation avec du chlorite de sodium et les hémicelluloses par extraction avec KOH à 15% et précipitation par l'alcool éthylique absolu [19].

La destruction thermo-oxydante a été suivie par thermogravimétrie avec échauffement dynamique en présence de l'air atmosphérique et sans emploi d'agent spécial d'oxydation.

Les expériences ont été effectuées avec un "Dérivatograph" du type Paulik F., Paulik J. et Erdey L., MOM, Budapest, avec enregistrement automatique des courbes TG, ATD, TGD et T dans l'intervalle de température compris entre 20 et 600° et avec une vitesse de chauffage de 12.4°/minute.

Le tracé des courbes qui marque la perte de poids au cours du processus de destruction thermo-oxydante et qui est illustré sur la Figure 1, permet de conclure que la stabilité thermique des matériaux étudiés est différente selon leur caractère. Le duvet de peuplier présente, par rapport à celui d'asclépias, une stabilité thermique plus accentuée (Fig. 1A) jusqu'à la température de 300°, après quoi la situation inverse se produit.

Les composants de type holocellulose (Fig. 1B), hémicellulose (Fig. 1C), cellulose (Fig. 1D) et lignine (Fig. 1F) montrent des différences mesurables quant à leur stabilité thermique.

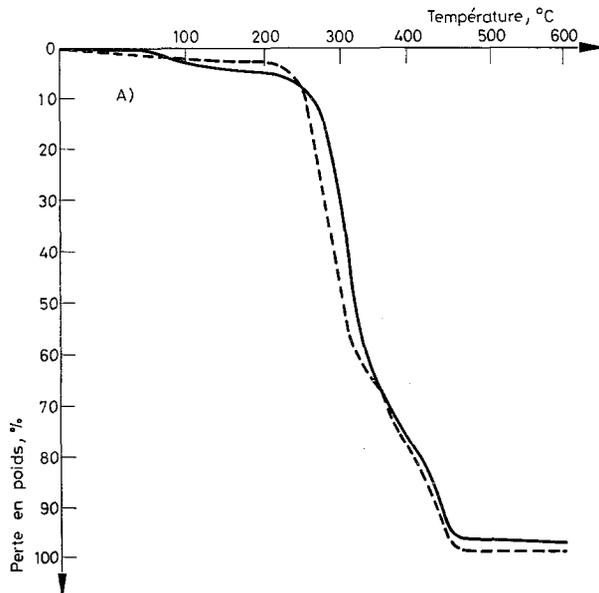
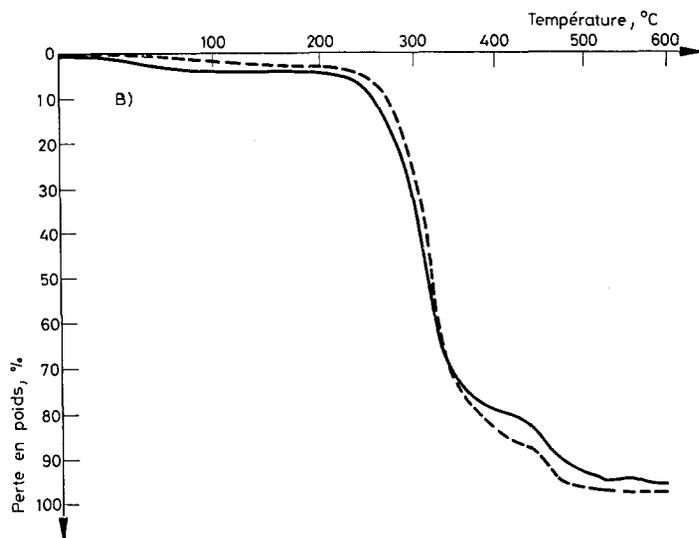
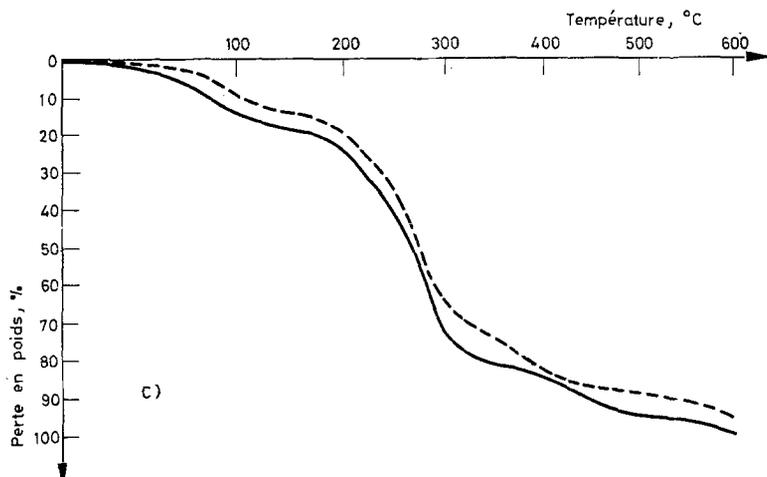


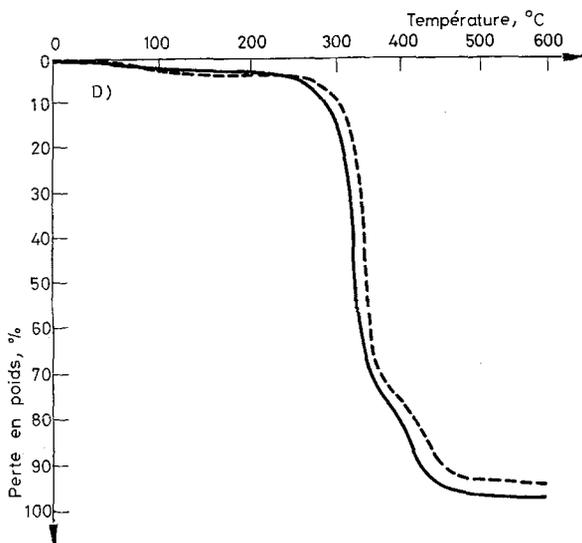
Fig. 1. Variation de la perte de poids en fonction de la température
A — matériaux fibreux cellulosiques (— duvet de peuplier --- duvet d'asclépias),



B — holocellulose,



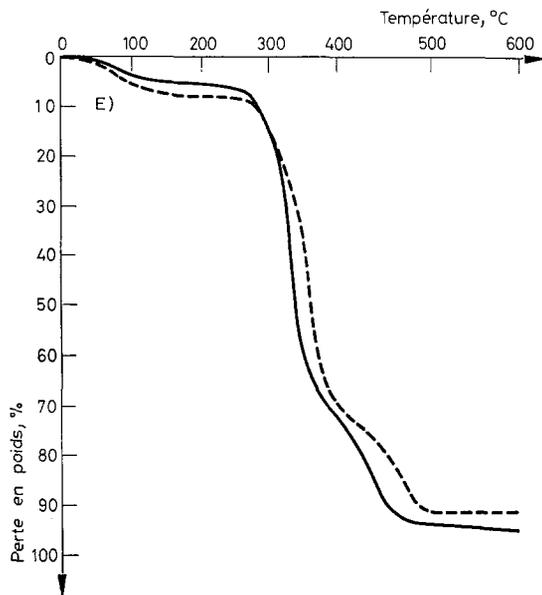
C — hémicelluloses,



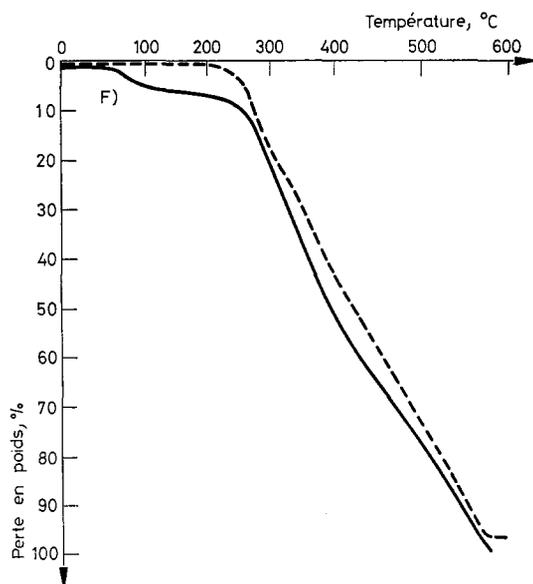
D — cellulose,

Il est à remarquer que les composants séparés du duvet d'asclépias présentent dans tous les cas une stabilité thermique plus accentuée par rapport à ceux du duvet de peuplier.

En comparant la stabilité thermique des celluloses du duvet de peuplier et de celui d'asclépias à des celluloses chimiques de bois d'épicéa et de roseau (Fig. 1E), on remarque que la stabilité thermique est différente selon le caractère de la pré-



E — cellulose chimique de référence (— d'éricéa, --- de roseau),



F — lignine

paration étudiée. Ce fait est attribué à la structure supramoléculaire de cette dernière. Le processus principal de la destruction thermique a sans doute lieu dans l'intervalle de température compris entre 250 et 450°. L'échelle des stabilités

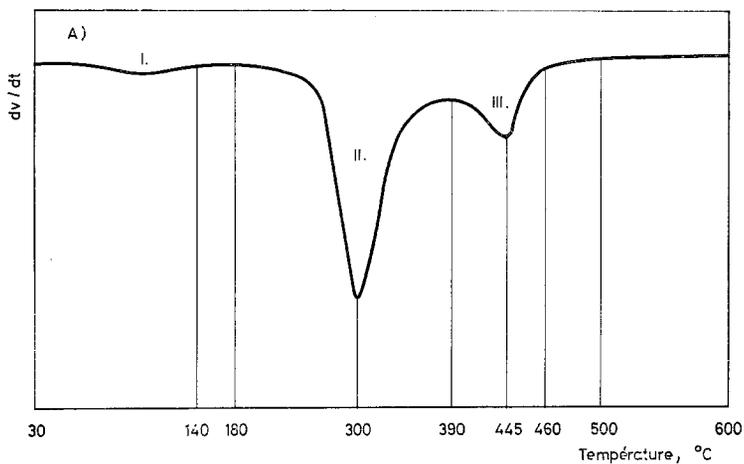
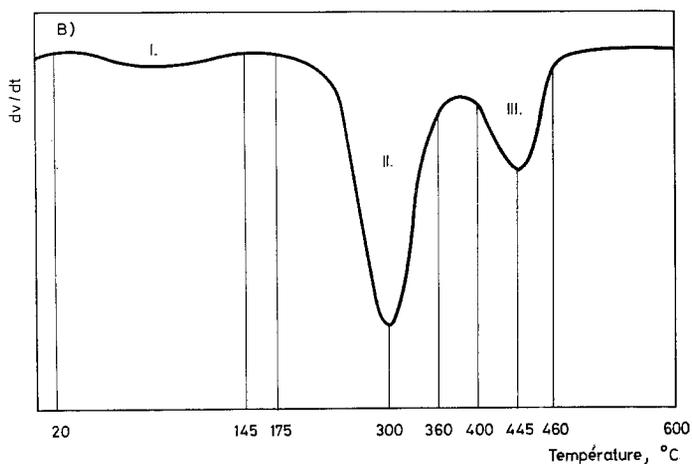


Fig. 2. Les courbes TGD des matériaux celluloses
A — duvet de peuplier;



B — duvet d'asclépias

thermiques peut alors être établie comme suit: cellulose de duvet de peuplier < cellulose d'asclépias < cellulose chimique d'épicéa < cellulose chimique de roseau.

En ce qui concerne les autres composants isolés, ceux-ci présentent, en fonction de la température, des degrés de stabilité qui varient de la façon suivante :

300°: hémicel. < mat. fibr. < holocel. < lignine < cellulose

350°: hémicel. < mat. fibr. \simeq holocel. < cellulose < lignine

400°: hémicel. < mat. fibr. < cellulose < holocel. < lignine

450°: hémicel. < mat. fibr. < cellulose < holocel. < lignine

Ces appréciations se fondent sur les courbes présentées sur la Fig. 1, à partir du pourcentage de perte de poids du composant respectif, à température donnée.

Donc, dans ce cas, comme dans celui qui a été observé suivant le schéma qui représente la stabilité thermique lors du processus de destruction thermo-oxydante, le composant le moins stable est constitué par les hémicelluloses et le plus stable par la lignine. Le produit cellulosique initial, le complexe indiqué sous le nom d'holocellulose, qui forme le résidu après l'élimination de la lignine, et la cellulose se situent entre ces deux composants aux stabilités thermiques extrêmes.

La place occupée dans la série par un certain composant indique sa participation prédominante dans la destruction à un degré de décomposition donné. La place occupée par la cellulose indique, par exemple, qu'à la température de 300°, elle est le composant le plus stable, à 350° elle se range immédiatement après la lignine et à 400° après la holocellulose, place qu'elle conserve jusqu'à la fin du processus et qui, dans le cas de la cellulose, est située entre 400–450°; le matériau fibreux initial et les hémicelluloses conservent invariablement leurs places, dans l'ordre de stabilité thermique.

En examinant le tracé des courbes TGD des matériaux cellulosiques fibreux (Fig. 2), on remarque deux étapes de décomposition (II, III) de caractère exothermique, précédées par un effet endothermique (I) dû à la désorption de l'humidité.

Pour les deux matériaux, l'étape principale est située entre les mêmes limites de température avec le maximum du pic à 300°, tandis que la deuxième étape se déplace vers 443–445°; à 460° la destruction est terminée.

Energies d'activation

Afin de pouvoir également déduire quelques considérations sur le mécanisme du processus de destruction, on a calculé la valeur de l'énergie globale d'activation (par la suite, énergie d'activation), pour la destruction dans des conditions thermiques dynamiques bien déterminées servant de référence. L'aire des surfaces délimitées par le contour des courbes TGD a permis le choix du processus pour lequel on a effectué le calcul respectif.

On a appliqué dans ce but la méthode de calcul de Freeman – Carroll [20].

Pour l'ordre de réaction $n = 2$, la valeur des énergies d'activation est 32.01 kcal/mol pour le duvet de peuplier et 33.36 kcal/mol pour celui d'asclépias (Fig. 3).

L'allure des courbes TGD de l'holocellulose met en évidence également deux degrés de décomposition, spécifiques pour les matériaux cellulosiques, le maximum

du sommet étant déplacé à 330° dans les deux cas (Fig. 4A et 4B); la valeur des énergies d'activation est appréciée dans le cas de l'ordre de réaction $n = 0$, à 21.09 kcal/mol pour le duvet de peuplier et 22.73 kcal/mol pour celui d'asclépias.

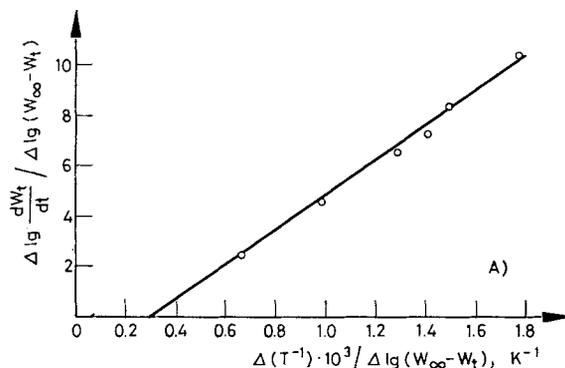
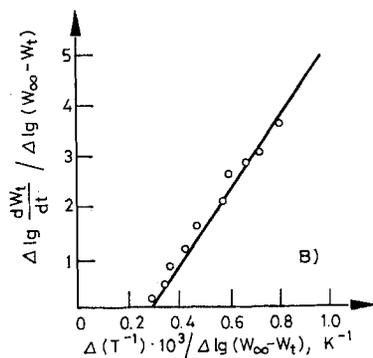


Fig. 3. Diagramme cinétique pour la dégradation thermo-oxydante des matériaux fibreux celluloseux

A — duvet de peuplier;



B — duvet d'asclépias

Pour les hémicelluloses, trois étapes distinctes sont mises en évidence, et les températures au sommet des pics correspondants sont inférieures à celles des autres composants: 200, 284 et 432° pour le duvet d'asclépias (Fig. 5B); 210, 290 et 440° pour celui de peuplier (Fig. 5A) dont le pic est le moins accentué, comparé à ceux des autres composants étudiés. Les petites variations de température sont dues à la différence de composition des hémicelluloses étudiées, tandis que la hauteur du pic dépend de leur structure.

Les valeurs des énergies d'activation présentées ci-dessous sont différentes et varient d'une part en fonction du degré de décomposition, d'autre part en fonction du caractère du matériau étudié.

hémicellulose du duvet de peuplier:

1ère étape	$n = 0.5$	$E = 29.7$ kcal/mol
2ème étape	$n = 1$	$E = 33.2$ kcal/mol

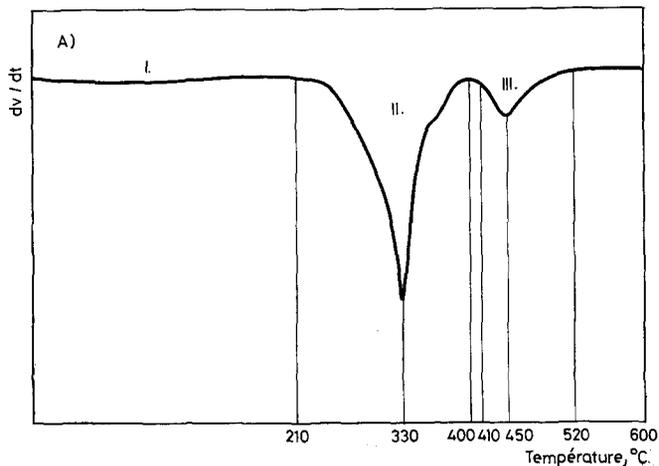
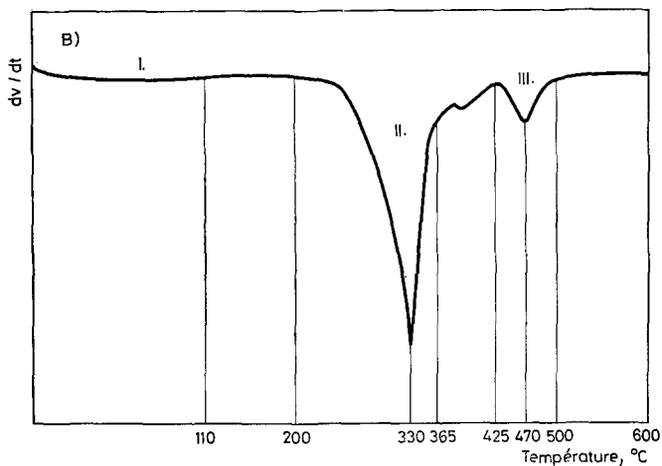


Fig. 4. Courbes TGD de l'holocellulose
A — duvet de peuplier;



B — duvet d'asclépias

hémicellulose du duvet d'asclépias:

1ère étape	$n = 0.5$	$E = 17.8$ kcal/mol
2ème étape	$n = 1$	$E = 31.9$ kcal/mol

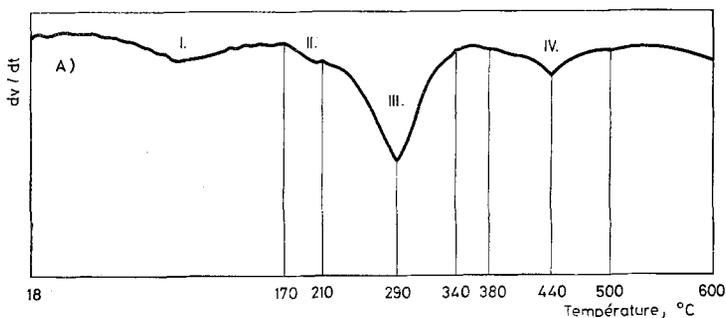
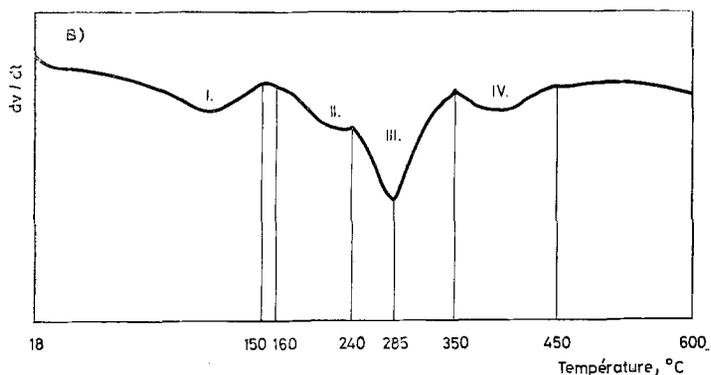


Fig. 5. Courbes TGD des hémicelluloses
A — duvet de peuplier;



B — duvet d'asclépias

Dans cette première partie de l'étude effectuée sur des substances de structure hétérogène (matériau fibreux initial, holocellulose et hémicellulose), on a mis en évidence, lors du processus de destruction thermo-oxydative, des réactions distinctes qui peuvent être concurrentes.

Contrairement à ces composants, la cellulose, composant chimique homogène (avec plus de 90% d' α -cellulose dans sa composition), ne montre, pendant le processus de destruction thermo-oxydante, qu'une seule réaction principale (Fig. 6A et 6B) avec le maximum du sommet à 334° pour les deux cas et la fin de la destruction à 485°.

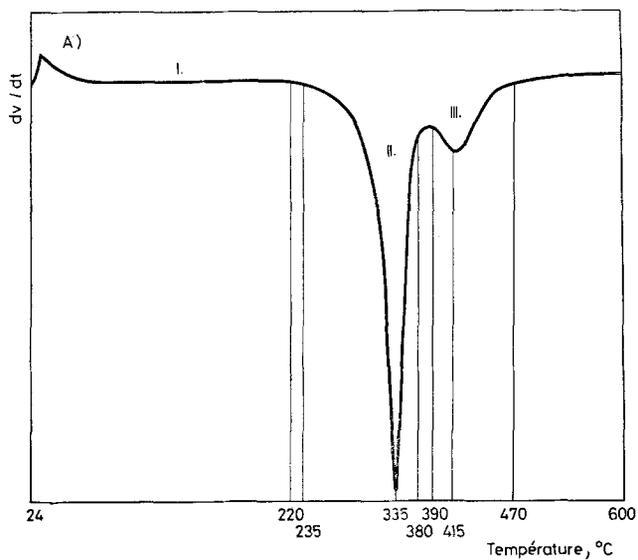
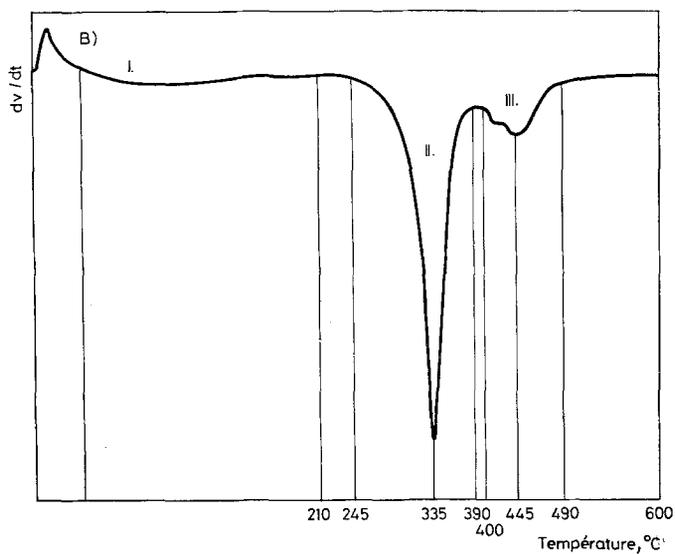
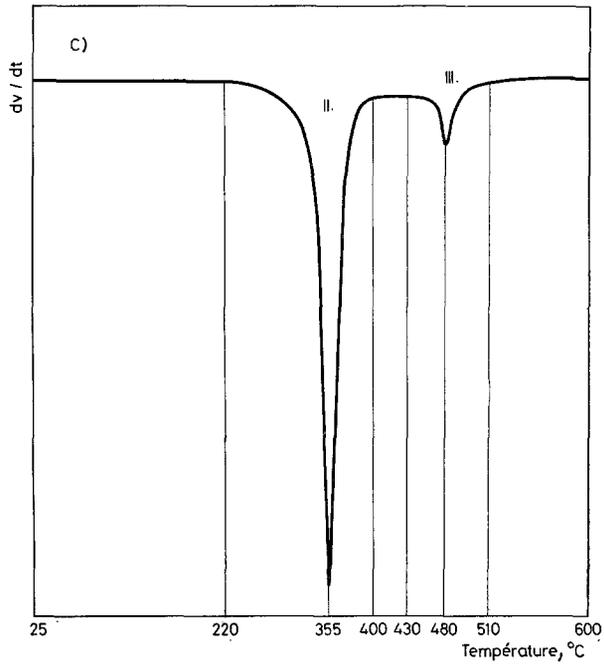


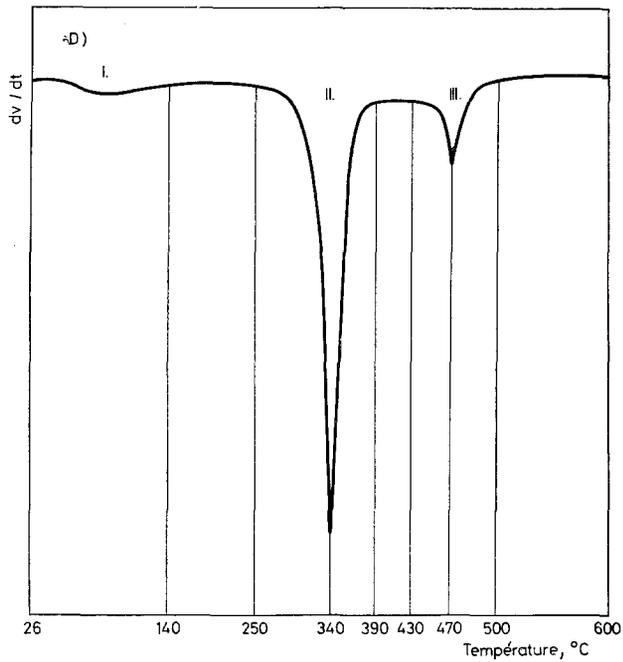
Fig. 6. Courbes TGD des celluloses
A — duvet de peuplier;



B — duvet d'asclépias;



C — cellulose d'épicéa;



D — cellulose de roseau

Les contours des courbes TGD correspondant aux celluloses extraites du duvet de peuplier et d'asclépias, révèlent, comparés à ceux des celluloses chimiques du bois d'épicéa (Fig. 6C) et à celui de roseau (Fig. 6D), un processus identique avec un léger déplacement du sommet du pic vers 355°C et des valeurs d'énergies d'activation variant de la manière suivante:

cellulose du duvet de peuplier	$n = 1$	$E = 33.4$ kcal/mol
	$n = 0$	$E = 29.9$ kcal/mol
cellulose du duvet d'asclépias	$n = 1$	$E = 36.9$ kcal/mol
	$n = 0$	$E = 31.7$ kcal/mol
cellulose chimique de roseau	$n = 0$	$E = 43.7$ kcal/mol
cellulose chimique d'épicéa	$n = 0$	$E = 45.5$ kcal/mol

Les variations des valeurs des énergies d'activation qui dépendent du caractère du matériau dont on a séparé la cellulose respective, confirment des différences appréciables en ce qui concerne la structure supramoléculaire de ces dernières.

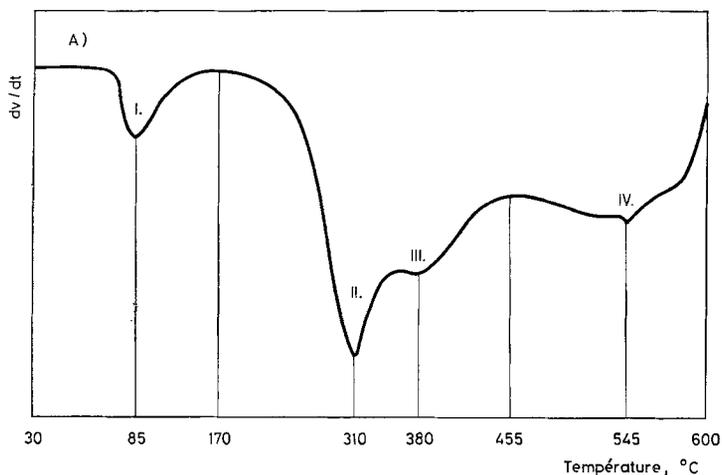
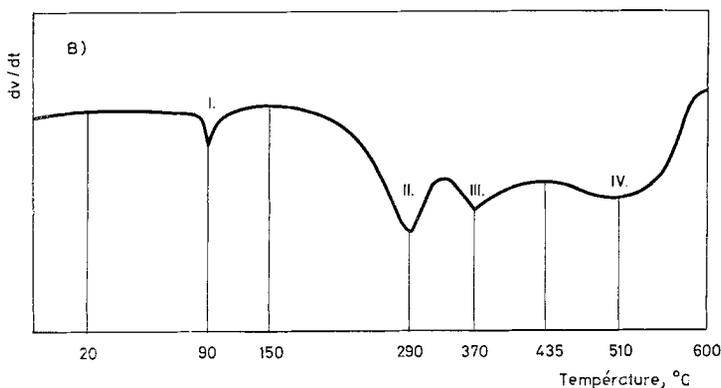


Fig. 7. Courbes TGD de la lignine cupro-ammoniacale
A — duvet de peuplier;

Dans la dernière partie de ce travail on suit le comportement, dans le processus de destruction thermo-oxydante, de la lignine séparée du matériel fibreux initial par la méthode cupro-ammoniacale.

Dans ce cas on constate que le processus se déplace vers le domaine des températures plus élevées, en faisant apparaître quatre étapes moins accentuées que pour les composants étudiés jusqu'ici (Fig. 7A et 7B); la première étape est attribuée, comme précédemment, à la désorption de l'humidité du matériau.

La lignine du duvet de peuplier présente, par rapport à celle d'asclépias, un léger déplacement vers des températures plus élevées: pour la première étape, 313 au lieu de 292°, pour la deuxième étape, 380 au lieu de 366°, tandis que la dernière étape se produit à 545° au lieu de 512°.



B — duvet d'asclépias

Les énergies d'activation des deux lignines présentent les valeurs suivantes:

lignine du duvet de peuplier	$n = 0.5$	$E = 22.8$ kcal/mol
	$n = 1$	$E = 23.4$ kcal/mol
lignine du duvet d'asclépias	$n = 0.5$	$E = 19.3$ kcal/mol
	$n = 1$	$E = 20.7$ kcal/mol

Conclusions

On a suivi, à l'aide de la méthode thermogravimétrique, la destruction thermo-oxidante de deux nouveaux matériaux cellulosiques, le duvet de peuplier et le duvet d'asclépias ainsi que celle de leurs composants.

A partir des pertes de poids enregistrées entre certains intervalles de température, on a établi, en rapport avec le matériau initial, une classification des composants chimiques en fonction de la stabilité thermique.

En considérant les valeurs des énergies d'activation calculées à partir de l'aire des surfaces délimitées par les contours des courbes TGD pour les étapes les plus caractéristiques, et en appliquant la méthode indiquée par Freeman-Carrol, on en déduit certaines observations sur le mécanisme du processus de la destruction.

Bibliographie

1. S. L. MADORSKY, V. E. HART et ST. STRAUSS, *J. Res. Nat. Bur. Sdts.*, 56 (1956) 343; 80 (1958) 343.
2. S. L. MADORSKY, *Thermal degradation of organic polymers*. Interscience publishers, N. Y.—London—Sydney, p. 238—259., 1964.
3. O. P. GOLOVA, R. G. KRYLOVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 116 (1957) 419.
4. O. P. GOLOVA, R. G. KRYLOVA et I. I. NIKOLAEVA, *Vysokomol. Soedin.*, 1 (1959) 1295.
5. R. F. SCHWENKER et R. PASCU, *Ind. Eng. Chem.*, 2 (1957) 83.
6. J. HONEYMAN, *Fundamental Study of the Pyrolysis of Cotton cellulose to Provide Information Needed for Improvement of Flame Resistant Treatments for Cotton*. England, p. 103—104, 1946.
7. N. HURDUC, I. A. SCHNEIDER et CR. SIMIONESCU, *Cellul. Chem. Technol.*, 2 (1968) 569.
8. N. HURDUC, *Dégradation thermique des celluloses greffées*. Résumé de la thèse de docteur. Univ. "Al. I. Cuza" Iassy, 1970.
9. D. COSTA et G. COSTA, *Chim. Industria*, 33 (1951) 708.
10. F. G. DOMBURG et W. N. SERGEJEWA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, (1964) 625.
11. W. SANDERMANN et H. AUGUSTIN, *Holz Roh- Werkstoff*, 21 (1963) 256.
12. W. N. SERGEJEWA et A. WAIWADE, *Latv. PSR. Zinatnu Akad. Vest.*, 9 (1954) 103.
13. W. N. SERGEJEWA, *Izuchenije protsessow termospada drevesiny*, Résumé de la thèse de docteur. O.H.G.N., An. Latv. SSR, Riga, 1962.
14. R. H. MARCHESSAULT, *Actes du Symposium International de Grenoble, 1964*. Les imprimeries réunies de Chambéry-Editeur.
15. B. SOLOMON, G. ROZMARIN, A. BIRO et CR. SIMIONESCU, *Cellul. Chem. Technol.*, 601 (1967).
16. CR. SIMIONESCU et E. CORLĂȚEANU, *Celuloză și hîrtie*, (1968) 265.
17. CR. SIMIONESCU et E. CORLĂȚEANU, *Celuloză și hîrtie*, 2 (1970) 37.
18. A. Z. ROGOVIN et N. N. SORÎGHIN, *La chimie de la cellulose et des substances qui l'accompagnent*. Bucarest, Ed. Tehnique, 1958.
19. B. SOLOMON, G. ROZMARIN et CR. SIMIONESCU, *Cellul. Chem. Technol.* 3 (1958) 291.
20. E. S. FREEMAN et B. CARROL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394; *J. Polymer Sci.*, 54 (1961) 259.

RÉSUMÉ — On publie une étude sur la destruction thermo-oxydante de quelques matériaux nouveaux du type fibreux ligno-cellulosique, notamment le duvet de peuplier et le duvet d'asclépias. Ce dernier se distingue par une teneur élevée en composants amorphes. On a étudié de même les composants des fibres, la cellulose, l'holocellulose, les hémicelluloses et la lignine, qui avaient été séparés par extraction. Les données expérimentales permettent de classer, selon leurs stabilités thermiques, les composants isolés du matériau initial. L'étude s'étend aussi à l'influence de la structure moléculaire, sur les paramètres cinétiques de la destruction thermo-oxydante. On a estimé, pour chaque composé isolé, les valeurs des énergies d'activation des étapes individuelles de la réaction thermique.

ZUSAMMENFASSUNG — Man verfolgte das Verhalten bei thermo-oxydativer Zersetzung von einigen faserigen lignocelluloseartigen Stoffen, namentlich von Pappelflaumhaar, Seidenpflanze und ihren getrennten Komponenten Cellulose, Lignin, Holocellulose und Hemicellulose. Aufgrund der in verschiedenen Temperaturbereichen registrierten Gewichtsverluste hat man die isolierten Komponenten unter Berücksichtigung der Ausgangsprodukte und in Funktion der thermischen Stabilität klassifiziert. Der Einfluß der molekularen Struktur auf die kinetischen Parameter der thermischen Behandlung wurde diskutiert und Aktivierungsenergiewerte errechnet.

Резюме — Исследована термоокислительная деструкция некоторых новых целлюлозно-волокнистых материалов, а именно, тополевого пуха и пуха ваточника (*asclepias*). Эти материалы характеризуются значительным содержанием аморфного компонента. Параллельно проведено изучение предварительно изолированных из исходных материалов компонентов: целлюлозы, холоцеллюлозы, гемицеллюлоз и лигнина.

Полученные результаты позволяют дать классификацию компонентов с точки зрения их термической стабильности и влияния, оказываемого надмолекулярной структурой на кинетические параметры термоокислительного распада.

Для каждого компонента произведены количественные расчеты величины энергии активации характерных ступеней термической реакции.