

VPLYV TERMICKÉHO PÔSOBENIA NA LIGNÍN SMREKOVÉHO DREVA

INFLUENCE OF THERMAL LOADING ON LIGNIN OF SPRUCE WOOD

Danica Kačíková – František Kačík

ABSTRACT

In the paper there are described differences in alterations of lignin from spruce after the fire loading in accordance with normal temperature curve and after the thermal loading by an infrared heater. The results of thermally degraded wood confirmed the highest thermal stability of lignin in comparison with the next main wood compounds. The alterations of lignin amount were observed after the loadings in dependence on the temperature. Lignin macromolecular characteristics were determined in prepared dioxane lignin by method of gel permeation chromatography. Lignin macromolecules underwent the degradation and also the condensation reactions with products of wood thermal degradation.

Key words: lignin, spruce, thermal loading, dioxane lignin, macromolecular characteristics.

ÚVOD

Vysvetlenie zmien vlastností dreva v procese termickej degradácie vyžaduje okrem interpretácie výsledkov stanovení hlavných a vedľajších zložiek dreva aj výskum zmien chemických, fyzikálno-chemických a makromolekulových charakteristík hlavných zložiek dreva – hemicelulózy, celulózy a lignínu.

Lignín je termicky najstabilnejšou zložkou dreva. Jeho trojrozmerná benzenoidná štruktúra značne odoláva tepelnému pôsobeniu. Výťažok prchavých produktov je relatívne nízky, na rozdiel od vysokého výťažku uhlia. Najdôležitejšie monoméne produkty, tvoriace sa termolýzou lignínu, sú fenoly. Produkty termolýzy lignínu sa môžu čiastočne demetylovať a alifatický reťazec sa v rôznom rozsahu štiepi, takže obsahuje tri, dva, resp. jeden atóm uhlíka. Účinkom tepla sa tvoria radikály rozličnej štruktúry a stability. Radikálové štruktúry vytvorené v závislosti od reakčných podmienok (teploty, rýchlosti ohrevu) sa stabilizujú do ďalšej fragmentácie, alebo sa zúčastňujú na kondenzačných reakciách. [1] Najmä pri pomalom zahrievaní za atmosférického tlaku sa vytvoria podmienky na kondenzačné reakcie.

Termolýza lignínu je komplikovaný proces, pri ktorom sa prelínajú najmä rôzne degradačné, ale aj kondenzačné reakcie. Pri ohreve lignínu v oblasti teplôt 100 °C až 180 °C dochádza najskôr k jeho plastifikácii (endotermická fáza). Ďalšie fázy sú spojené s priebehom rôznych chemických reakcií a majú prevažne exotermický charakter. [2]

Za atmosférického tlaku prebieha termolýza lignínu dvojstupňovo. V prvom stupni sa štiepia alkyl-arylové väzby s maximálnou rýchlosťou pri 290 °C. Súčasne dochádza k fragmentácii niektorých uhlíkových väzieb s reaktívnymi funkčnými skupinami. V druhom stupni sa štiepia éterové väzby s maximálnou rýchlosťou pri 375 °C a dochádza aj k štiepeniu fenylikumaránových cyklov. Dôsledkom uvedených reakcií je nielen degradácia lignínovej makromolekuly, ale dochádza aj ku kondenzácii termicky aktivovanej lignínovej makromolekuly s produktmi termickej degradácie polysacharidov a extraktívnych látok. [3, 4, 5, 6, 7]

Pre protipožiaru bezpečnosť dreva je dôležitá podrobnejšia charakteristika termicky najstabilnejšej hlavnej zložky – lignínu. Vlastnosti lignínov sa študujú na preparátoch, pri ktorých príprave došlo k čo najmenším zmenám charakteristík v porovnaní s natívnym lignínom.

Cieľom tohto príspevku je stanoviť a porovnať zmeny v obsahu a makromolekulových charakteristikách lignínu smrekového dreva v pôvodnej vzorke a v izolovanom z troch vrstiev po požiarom zaťažení podľa normovej teplotnej krivky a po termickom zaťažení tepelným žiaričom v štyroch rôznych vzdialenostiach od zdroja.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál: Na experimenty bolo vybrané smrekové drevo (*Picea abies* KARST.) pre jeho široké použitie ako konštrukčného materiálu.

Termické zaťaženie: Pre porovnanie zmien lignínu boli vybrané dva spôsoby termického zaťaženia, simulujúceho teploty a prenos tepla pri požiari.

a) Na požiarne zaťaženie boli použité smrekové dosky lepené fenolformaldehydovým lepidlom s rozmermi 500 x 500 x 100 mm. Boli jednostranne požiarne zaťažené počas 90 min v skúšobnom zariadení podľa teplotnej normovej krivky [8], ktorá simuluje požiarne zaťaženie rozvinutého požiaru pri testovaní stavebných prvkov. Maximálna zaťažovacia teplota bola takmer 1000 °C. Na analýzu boli odobraté tri trojmilimetrové vrstvy od hranice odhorievania, označené ako 3, 6 a 9 a na porovnanie jedna trojmilimetrová vrstva z opačnej strany dosky, označená ako 0.

b) Na zaťaženie radičným tepelným zdrojom boli použité telieska s rozmermi 10 x 12 x 150 mm v radiálno-tangenciálnom smere s vlhkosťou 8 %. Použitý infračervený žiarič T-5 s výkonom 750 W mal povrchovú teplotu 579,4 °C. Vzdialenosť vzoriek od žiariča bola 30, 35, 40 a 45 mm. Čas termického zaťaženia bol 3 min po pätnástich minútach od rozohriatia. Merania pri každej vzdialenosti boli opakované 15-krát.

Stanovenie lignínu: Izolované vrstvy vzoriek termicky zaťažených podľa a) a telieska zaťažené podľa b) boli mechanicky dezintegrované na piliny. Lignín bol stanovený vo frakcii 0,355-0,5 mm TAPPI metódou po extrakcii benzén-etanolovou zmesou (2:1) a horúcou vodou [9].

Príprava dioxánového lignínu: Na izoláciu dioxánového lignínu podľa Peppera sme použili drevnú múčku (frakcia 0-0,355 mm) vyextrahovanú zmesou benzén-etanol (2:1). Izolácia prebiehala za nasledovných podmienok: hydromodul 10 g v 200 mL zmesi dioxán-voda (9:1), čas pôsobenia 5 h pri teplote 80 °C.

Stanovenie makromolekulových charakteristík lignínu: Distribúciu mólových hmotností pripravených dioxánových lignínov sme stanovili metódou gélovej permeačnej chromatografie. Z nameraných kriviek sme vypočítali priemerné hmotnostné (M_w) a číselné mólové hmotnosti (M_n) lignínov. Polydisperzitu sme vypočítali ako podiel hmotnostných a číselných mólových hmotností (M_w/M_n). [9] Podmienky gélovej permeačnej chromatografie dioxánových lignínov: kolóna Separon Hema S-300, mobilná fáza 0,05 M LiBr v N,N-dimetylformamide. [10]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Požiarne a termické zaťaženie v dreve zvyšuje teplotu. Dôsledkom je zmena farby a úbytok na hmotnosti spôsobený dehydratačnými, depolymerizačnými, degradačnými a termooxidačnými reakciami. Rozsah zmien dreva závisí nielen od teploty, ale aj od charakteristík zaťažovacieho zdroja, spôsobu prenosu tepla, času pôsobenia, rozmerov a vlastností povrchu dreva. [11, 12, 13, 14, 15]

V oboch prípadoch použitého termického zaťaženia bol očakávaný vzrast výťažkov TAPPI lignínu so zvyšujúcou sa teplotou vzorky, resp. so znižujúcou sa vzdialenosťou od tepelného zdroja (tab. 1, 2). Prvou príčinou sú kondenzačné reakcie lignínovej makromolekuly s produktmi degradácie sacharidov, druhou príčinou je najvyššia termická stabilita lignínu v porovnaní s ďalšími hlavnými zložkami dreva z hľadiska jeho hmotnostného úbytku, preto sa odbúrava pomalšie ako hemicelulózy a celulóza. Treťou príčinou je to, že za určitých podmienok sa časť hemicelulózy môže pretransformovať na nehydrolyzovateľný zvyšok stanovený ako lignín [16].

V prípade požiarneho zaťaženia čas pôsobenia teplôt uvedených v tab. 1 vo vzorkách 6 a 9 nebol dostatočný na významnú zmenu množstva TAPPI lignínu. Vo vzorke s najvyššou teplotou došlo k nárastu obsahu lignínu

Tab. 1 Zmeny obsahu lignínu a výťažok dioxánového lignínu v smrekovom dreve po požiarom zaťažení

Tab. 1 Alterations of lignin amounts and yield of dioxane lignin in spruce wood after fire loading

Označenie vzorky	3	6	9	0
Nameraná teplota vzorky v 90. min (°C)	245-310	200-245	170-200	30
TAPPI lignín (%)	29,75	26,76	26,46	26,49
Dioxánový lignín (%)	7,16	6,39	6,09	6,70

Na základe meraní priebehu teplôt v rôznych hĺbkach bukových, smrekových a topoľových vzoriek zaťažovaných radiačným tepelným zdrojom, ktoré uskutočnil Zachar [17], môžeme predpokladať, že teploty vo vzorkách vzdialených od žiariča 45, 40 a 35 mm na konci zaťaženia boli 280-310 °C a teplota vo vzorke vzdialenej od žiariča 30 mm bola na konci zaťaženia vyššia než 400 °C. To vysvetľuje, že vzorka vzdialená od žiariča 30 mm zuhoľnatela, čo ovplyvnilo množstvo produktu, stanoveného ako lignín. Odchýlky od jednoznačného trendu nárastu množstva TAPPI lignínu v závislosti od znižovania vzdialenosti vzoriek od žiariča (tab. 2) sú ovplyvnené aj časom skúšky (3 min) a chemickou nehomogenitou testovaného materiálu.

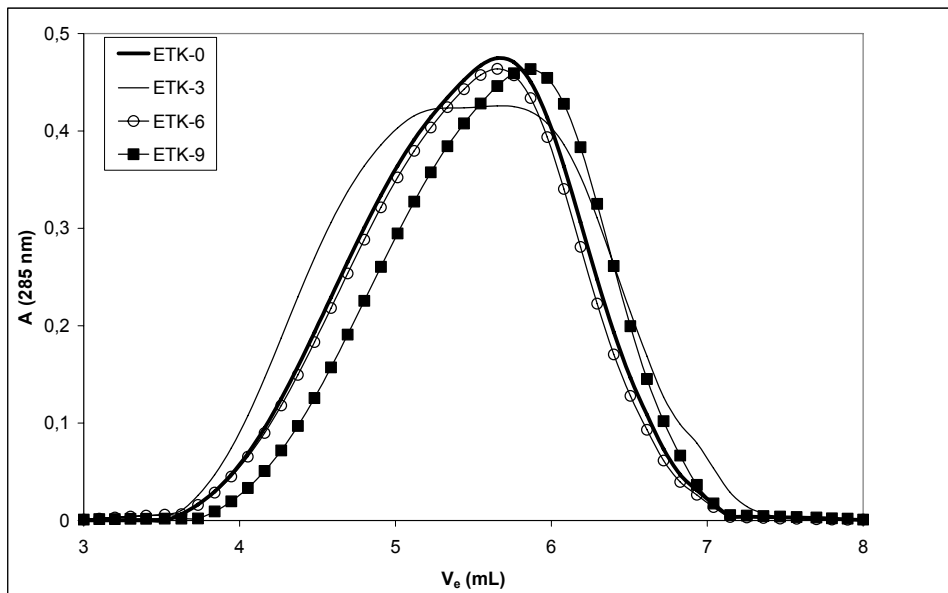
Tab. 2 Zmeny obsahu lignínu a výťažok dioxánového lignínu v smrekovom dreve po termickom zaťažení radiačným zdrojom pri rôznych vzdialenostiach

Tab. 2 Alterations of lignin amounts and yield of dioxane lignin in spruce wood after thermal loading by radiating heater at different distances

Vzdialenosť vzorky od zdroja (mm)	30	35	40	45
Odhadnutá teplota vzorky v 3. min (°C)	400	310	300	280
TAPPI lignín (%)	92,55	31,63	29,07	30,62
Dioxánový lignín (%)	2,74	5,46	5,45	5,78

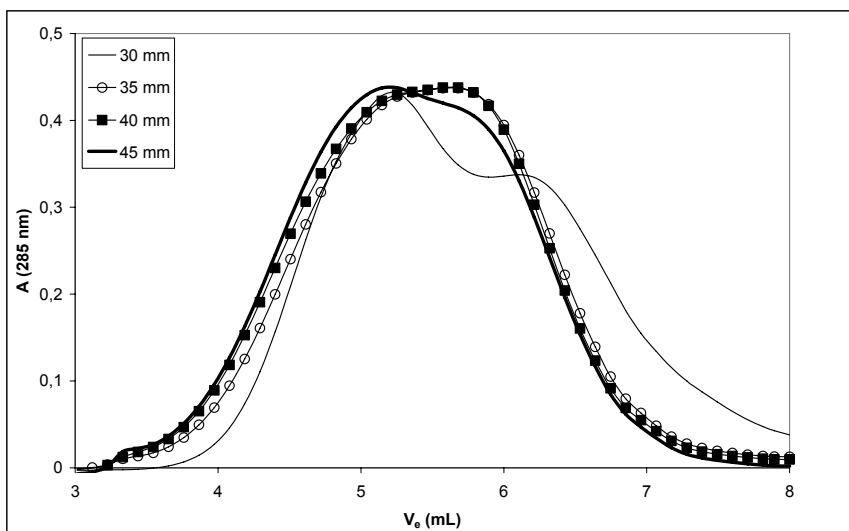
Zmeny vo výťažkoch dioxánových lignínov (tab. 1, 2) sú spôsobené depolymerizačnými a kondenzačnými reakciami lignínu, ako bolo pozorované pri termickej degradácii rôznych drevín [18, 19]. Pokles výťažku pri teplote 400 °C možno pripísať prevládajúcim degradačným reakciám lignínovej makromolekuly.

Degradačné a kondenzačné reakcie prebiehajúce pri termolýze lignínu v dôsledku vzniknutého teplotného gradientu môžeme dokumentovať zmenami v priebehu distribučných kriviek (obr. 1, 2).



Obr. 1 Distribučné krivky dioxánových lignínov smrekového dreva po požiarom zaťažení
Fig. 1 Distribution curves of dioxane lignins from spruce wood after fire loading

Z obr. 1 je vyplýva, že pri požiarom zaťažení vo vzorke 9 nedošlo v porovnaní so vzorkou 0 k výraznejším zmenám. Vo vzorke 6 prevládajú depolymerizačné reakcie a maximum distribučnej krivky sa posunulo do oblasti nižších molekulových hmotností. Vo vzorke 3 došlo k rozšíreniu maxima krivky a posun do oblasti vyšších molekulových hmotností, pretože sa vedľa depolymerizačných prejavili aj kondenzačné reakcie. Podobné výsledky boli dokumentované aj pri požiarom zaťažení smrekového dreva podľa iných teplotných kriviek [20].



Obr. 2 Distribučné krivky dioxánových lignínov smrekového dreva po termickom zaťažení radiacným zdrojom pri rôznych vzdialenostiach

Fig. 2 Distribution curves of dioxane lignins from spruce wood after thermal loading by radiating heater at different distances

Z chromatogramov na obr. 2 vidíme, že pri termickom zaťažení radiacným zdrojom došlo k postupnej degradácii vyšších molekulových frakcií a zvýšeniu frakcií so strednou molekulovou hmotnosťou, ak sa znižovala vzdialenosť od zaťažovacieho zdroja. Pri vzdialenosti 30 mm sa prejavila významná degradácia frakcií so strednou molekulovou hmotnosťou a nárast nízkomolekulových frakcií.

Zmeny v lignínových makromolekulách po termickom zaťažení môžeme bližšie charakterizovať hodnotami jednotlivých mólových hmotností ako aj polydisperzitou (tab. 3, 4). Pri analýze hodnôt uvedených v tab. 3 a 4, ktoré charakterizujú zmeny makromolekúl lignínov zo vzoriek po požiarom a termickom zaťažení, je potrebné si uvedomiť, že následkom kondenzačných reakcií sa M_w zvyšuje. Nárast nízkomolekulových frakcií pri prevládajúcich degradačných reakciách sa prejavuje znížením hodnoty M_n . Súčasná prítomnosť rôznych nízkomolekulových a vysokomolekulových frakcií spôsobuje zvýšenie hodnoty polydisperzity.

Tab. 3 Vypočítané makromolekulové charakteristiky dioxánového lignínu v smrekovom dreve po požiarom zaťažení

Tab. 3 Calculated macromolecular characteristics of dioxane lignin in spruce wood after fire loading

Označenie vzorky	3	6	9	0
M_w (g.mol ⁻¹)	6 948	6 228	4 656	6 192
M_n (g.mol ⁻¹)	1 665	2 035	1 611	1 965
Polydisperzita	4,17	3,06	2,89	3,15

Pri požiarom zaťažení (tab. 3), dochádza vo vzorke 3 v porovnaní so vzorkou 0 k súčasným kondenzačným (nárast hodnoty M_w) aj degradačným reakciám (pokles hodnoty M_n), preto polydisperzita stúpa.

Tab. 4 Vypočítané makromolekulové charakteristiky dioxánového lignínu v smrekovom dreve po termickom zaťažení radiačným zdrojom pri rôznych vzdialenostiach

Tab. 4 Calculated macromolecular characteristics of dioxane lignin in spruce wood after thermal loading by radiating heater at different distances

Vzdialenosť vzorky od zdroja (mm)	30	35	40	45
M_w (g.mol ⁻¹)	5 411	7 577	8 517	9 455
M_n (g.mol ⁻¹)	1 082	1 811	1 948	2 023
Polydisperzita	5,00	4,18	4,37	4,67

Po termickom zaťažení radiačným zdrojom (tab. 4) prebehli predovšetkým degradačné reakcie, čo sa prejavilo 57 %-ným znížením hodnoty M_w lignínu vo vzorke vo vzdialenosti 30 mm od zdroja v porovnaní so vzorkou vo vzdialenosti 45 mm. Polydisperzita pri vzdialenosti 30 mm vzrástla v dôsledku nárastu nízkomolekulových frakcií (zníženie hodnoty M_n).

ZÁVER

Pri pôsobení teplôt v intervale 245-310 °C dochádza v smrekovom dreve k nárastu množstva TAPPI lignínu aj dioxánového lignínu predovšetkým v dôsledku vyššej termickej stability lignínu v porovnaní s hemicelulózami a celulózu. Lignín podlieha súčasným kondenzačným a degradačným reakciám a jeho polydisperzita sa zvyšuje.

Pri teplote 400 °C drevo uhoľnatie a termická degradácia lignínu sa prejavuje znížením množstva dioxánového lignínu. Výťažok TAPPI lignínu ukazuje, že použitá metóda stanovenia nie je najvhodnejšia pre zuhoľnatené vzorky. V ligníne prevládajú degradačné reakcie, ale nárast nízkomolekulových frakcií spôsobuje zvyšovanie polydisperzity.

Uvedenými experimentálnymi výsledkami sme potvrdili, že zmeny v chemickej štruktúre pri termickej degradácii dreva v teplotnom rozsahu 170-400 °C sú ovplyvňované veľkým počtom faktorov týkajúcich sa vlastností testovaného materiálu ako aj režimu tepelného a požiarneho zaťaženia.

LITERATÚRA

1. BLAŽEJ, A., KOŠÍK, M. *Fytomasa ako chemická surovina*. Bratislava : VEDA, 1985. 404 s.
2. REINPRECHT, R. *Procesy degradácie dreva*. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1996. 150 s.
3. SHAFIZADEH, F. The chemistry of pyrolysis and combustion. In: *The chemistry of solid wood* (Rowell, R.M.ed.), Adv.Chem.Ser., 207, Am.Chem.Soc., Washington, 489–529.
4. FUNAOKA, M., KAKO, T., ABE, I. Condensation of lignin during heating of wood. In: *Wood Sci. Technol.* 1990; 24: 277-288.
5. WHITE, R. H., DIETENBERGER, M. A. Wood products: Thermal Degradation and Fire. In: *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., 2001, pp. 9712-9716, ISBN 0-08-0431526
6. KAČÍK, F. ET AL. *Chemische und mikrostrukturelle Veränderung des Holzes infolge Brandbelastung*. München : Buchverlag Gräffelfing, , 2001, 136 pp. ISBN 3-930084-92-9
7. ROWEL, R. M., LEVAN-GREEN, S. L. Thermal Properties. In: *Handbook of wood chemistry and wood composites* (edited by Roger M. Rowell), New York : CRC Press, 2005, ISBN 0-8493-1588-3

8. STN 13501-2. *Klasifikácia požiarlych charakteristik stavebných výrobkov a prvkov stavieb. Časť 2. Klasifikácia využívajúca údaje so skúšok požiarnej odolnosti (okrem ventilačných zariadení).* 2004.
9. KAČÍK, F., SOLÁR R. *Analytická chémia dreva : Vysokoškolská učebnica.* Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1999. 369 s. ISBN 80-228-0882-0
10. KAČÍK, F., SOLÁR, R., MELCER, I. Gel permeation chromatography of lignins on the Separon HEMA columns. In: *Drevársky výskum*, ISSN 0012-6136, 1992, 135, 39-48
11. FENGEL, D., WEGENER G. *Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Berlin; New York : Walter de Gruyter, 1984. 613 s.
12. BUČKO, J., KLAUDO VÁ, A., KAČÍK, F. *Vacuumtrocknung des Laub- und Nadelholzes.* Theorie und Praxis der Vacuum-Schnittholz-trocknung. In: Internationales Wissenschaftliches Symposium. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1994. s.96-104.
13. KAČÍKOVÁ, D., OSVALD, A., NETOPILOVÁ, M. *Drevo a jeho termická degradácia.* Ostrava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostrave, 2006. 79 s. ISBN 80-86634-78-7
14. KAČÍKOVÁ, D. Zmeny vybraných charakteristik smrekového a smrekovcového dreva po zaťažení sálavým tepelným zdrojom. In: *Acta Facultatis Xylogologiae*, XLIX (1), 2007, s. 53-59. ISBN 1336-3824
15. KAČÍKOVÁ, D. Vplyv nízkoteplotnej degradácie na zmeny vybraných chemických a mechanických charakteristik smrekového dreva. In: *Wood and Fire Safety : Fire Safety 2004 Proceedings* (White, R.H., Osvald, A. eds.). Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2004. nestránkované. ISBN 80-228-1321-4
16. REINPRECHT, L. *Smrekové drevo v komplexe chemických, termických a biologických poškodení : Vedecké štúdie 3/1998/B.* Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1998. 81 s. ISBN 80-228-0778-8
17. ZACHAR, M. *Vplyv ohrevu na termickú degradáciu vybraných druhov dreva : Dizertačná práca.* Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2007. 119 s.
18. MELCER, I. ET AL. Zmeny vlastností bukového dreva po jeho termickom spracovaní. In: *Drevo*, 45, 1990. s. 255-260.
19. KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. Alterations of softwoods chemical composition after thermal loading : Part 2: Changes of lignin macromolecular characteristics. In: *Annals of Warsaw University of Life Sciences : Forestry and Wood Technology*, No 61, 2007, s. 314-318. ISBN 0208-5704
20. KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KAČÍKOVÁ, D. Zmeny štruktúry lignínu pri termickom pôsobení na smrekové drevo. In: *Acta Facultatis Xylogologiae*, XLIX (1), 2007, s. 35-44. ISBN 1336-3824

SUMMARY

Lignin is thermally the most stabile component of phytomass. Its three-dimensional benzenoid structure is considerable resistant against a thermal loading. Mainly at a slow heating in the atmospheric pressure there are conditions for condensation reactions. The yield of volatile products is low and the char amount is high. Fenols are the most important products formed by the lignin thermolysis. By the heat influence the radicals are formed with various stability and structure in dependence on the reaction conditions (temperature, heating rate). They are next fragmented or participate in the condensation reactions.

In the temperature range 245-310 °C the amount of TAPPI lignin and dioxane lignin increase in spruce wood mainly because of lignin the highest thermal resistance in comparison with hemicelluloses and cellulose. Lignin undergoes the condensation and degradation reactions and its polydispersity increases.

At temperature 400 °C wood is charring and lignin thermal degradation exhibits by decrease of dioxane lignin amount. The yield of TAPPI lignin shows the used method is not the most suitable for the charring samples. In lignin there are degradation reactions dominant, but the increase of low molecular fractions causes the polydispersity increase.

Podakovanie:

Experimentálna časť bola vypracovaná vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (Grant č. 1/3513/06, Grant č. 1/4378/07).

Adresa autorov:

doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.
Katedra protipožiarnej ochrany
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
kacikova@vsld.tuzvo.sk

prof. RNDr. František Kačík, PhD.
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
kacik@vsld.tuzvo.sk