

ZMENY EXTRAKTÍVNYCH LÁTOK A MAKROMOLEKULOVÝCH CHARAKTERISTÍK CELULÓZY PO TERMICKEJ DEGRADÁCII SMREKOVÉHO DREVA

ALTERATIONS OF EXTRACTIVES AND CELLULOSE MACROMOLECULAR CHARACTERISTICS AFTER THERMAL DEGRADATION OF SPRUCE WOOD

Viera Kučerová – Danica Kačíková – František Kačík

ABSTRACT

Spruce boards with dimensions of 500 × 500 × 100 mm were thermally loaded during 90 minutes according the temperature curves PAR1, PAR2 and TNK. In the samples there was determined amount of extractive matters and cellulose. The alterations of degree of polymerisation (DP) and molecular weight distribution (MWD) were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) of cellulose tricarbanilates. The amount of cellulose and extractive matters increased and cellulose DP decreased after the thermal loading. The highest decrease of cellulose DP was determined at the temperature curve PAR1 (from 870 to 604), less at the PAR2 (from 845 to 660) and at the least at the TNK (from 890 to 862).

Key words: spruce, extractives, cellulose, gel permeation chromatography, thermal loading.

ÚVOD

Drevo je najbežnejším netoxickým, recyklovateľným a biologicky rozložiteľným prírodným materiálom. Je mnohostranne využívané pre jeho nízku cenu.

Najzávažnejšími nedostatkami dreva je malá odolnosť voči napadnutiu biotickými škodcami (huby, plesne, hniloby) a jeho ľahká zápalnosť a horľavosť. Pri praktickom používaní dreva v stavbách a pri hodnotení požiarneho rizika to znamená, že z troch základných podmienok pre vznik horenia a požiaru (prítomnosť horľaviny, kyslíka a dostatočná zápalná teplota) sú v prípade drevených konštrukcií vždy splnené prvé dve.

Pre správne a úplné pochopenie možností a dosiahnuteľných výsledkov ochrany dreva proti ohňu je dôležité poznať mechanizmus pôsobenia tepelnej energie (ohňa) na drevo, vedieť k akým zmenám v dreve dochádza a aké z toho vyplývajú dôsledky. Z tohto dôvodu sa veľký význam kladie na výskum, v rámci ktorého je potrebné sledovať okrem mechanických (KRAKOVSKÝ, KRÁL 2004), fyzikálnych, štruktúrnych zmien (KORYTÁROVÁ, OSVALD 2000) aj chemické zmeny základných stavebných zložiek dreva prebiehajúce pri termickom zaťažení (KAČÍKOVÁ *et al.* 2006) a tak prispieť k riešeniu problematiky ochrany dreva pred požiarom.

Pri požari dochádza k ohrievaniu materiálu, k termickému rozkladu a k zmenám jeho technických charakteristík (OSVALD 1997). Poznať požiaro-technické charakteristiky dreva a materiálov na báze dreva, znamená sledovať celý rad faktorov (napr. chemické zloženie a chemické reakcie materiálu, fyzikálne vlastnosti a pod.).

Horenie dreva je veľmi zložitý fyzikálno-chemický proces, pri ktorom dochádza k termickému rozloženiu väzieb jednotlivých zložiek dreva a k zmene ich chemického zloženia. Najmenej odolné voči termickému rozkladu sú drevné polyózy (hemicelulózy), ktoré sa rozkladajú v teplotnom intervale 170–240 °C. Najodolnejšou zložkou dreva je lignín. Aktívny

rozklad lignínu prebieha pri teplotách 300–400 °C. Celulóza je voči pôsobeniu tepla odolnejšia než hemicelulózy. Do teploty 250 °C je jej rozklad len mierny, intenzívny termický rozklad nastáva v teplotnom intervale 250–350 °C (SHAFIZADEH 1984, REINPRECHT 1996). Pri teplotách nižších ako 300 °C klesá polymerizačný stupeň celulózy a odštiepuje sa voda. Súčasne vznikajú voľné radikály, karboxylové, karboxylové a hydroperoxidové funkčné skupiny, oxid uhoľnatý, oxid uhličitý a reaktívne drevené uhlie. Pri ohreve dreva vzniká kyselina octová odštiepením acetylových skupín z hemicelulóz, ktorá katalyzuje hydrolýzu hemicelulóz na rozpustné sacharidy. Kyselina octová okrem toho spôsobuje depolymerizáciu celulózy v amorfných oblastiach za súčasného skracovania jej reťazcov (ThermoWood Handbook 2003).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimentálne práce boli použité smrekové dosky, ktoré boli pripravené lepením (fenolformaldehydovým lepidlom) smrekových hranolov. Výsledný rozmer smrekovej dosky bol 500 × 500 × 100 mm (v, š, h). Takto pripravené smrekové dosky boli klimatizované na výslednú vlhkosť 8 %. Následne boli dosky jednostranne tepelne zaťažované po dobu 90 minút podľa teplotných kriviek PAR1, PAR2 a TNK (STN 13501-2, 2005).

Od hranice odhorievania boli separované a na piliny dezintegrované 3 mm široké vrstvy (označené ako vzorky: 3, 6, 9), ktoré neobsahovali fenolformaldehydové lepidlo. V tab. 1 sú uvedené teploty, dosiahnuté v odobratých vzorkách v poslednej minúte zaťaženia.

Z opačnej strany dosiek bola na porovnanie odobratá 3 mm vrstva – porovnávacía vzorka s označením 0. Vzorka č. 0 sa považovala za drevo s pôvodným zložením, lebo teplota v tomto mieste nepresiahla 30°C.

Vzorky boli extrahované 8 hodín v Soxhletovej aparatúre benzén-etanolovou zmesou (2:1 v/v) (KAČÍK, SOLÁR 2000). Po extrakcii bola vo vzorkách stanovená celulóza podľa KÜRSCHNERA a HOFFERA (1929).

Stanovenie PPS, polydisperzity, hodnôt M_w , M_n , M_z a M_{z+1} bolo vykonané gélovou permeačnou chromatografiou (GPC), kde sa použila metóda derivatizovanej celulózy vo forme trikarbanilátov (CTC). Trikarbaniláty zo vzoriek celulózy boli pripravené a analyzované podľa KAČÍKA *et al.* (2009).

Cieľom práce bolo sledovať zmeny obsahu extraktívnych látok a celulózy a priemerného polymerizačného stupňa (PPS), polydisperzity a mólových hmotností celulózy smrekového dreva po požiarom zaťažení podľa teplotných kriviek PAR1, PAR2 a TNK.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri termickom zaťažení smrekového dreva dochádza k výrazným zmenám najmä v povrchových vrstvách. Tieto sa okrem farebných zmien prejavujú aj v chemických zmenách hlavných zložiek dreva a extraktívnych látok (KAČÍK *et al.* 2006). Obsah extraktívnych látok v dreve závisí vo veľkej miere od miesta odberu vzorky, podmienok rastu stromu, klimatických podmienok, ročného obdobia a doby skladovania vzoriek. Zvyšovaním teploty pôsobenia narastal obsah extraktívnych látok (tab. 2) pri všetkých teplotných krivkách. Najväčšie zvýšenie obsahu sa prejavilo u teplotnej krivky PAR1 (o 3,83 %), najmenšia zmena nastala podľa TNK (o 1,46 %). Pri termickom pôsobení na drevo časť extraktívnych látok (napr. terpény) vyprchá, degradačné reakcie hlavných zložiek dreva však vedú k vzniku nových, menej prchavých nízkomolekulových zlúčenín, ktoré sa dajú extrahovať polárnymi, resp. nepolárnymi rozpúšťadlami. Ich koncentrácia v termicky upravenom dreve vzrastá, čo vedie k zvýšeniu extraktívnych látok. Vzrast extraktívnych látok v termicky upravenom dreve bol zistený aj v iných prácach (KAČÍK *et al.* 2006, KAČÍKOVÁ *et al.* 2008, NUOPPONEN *et al.* 2004, WINDEISEN, WEGENER 2009). Podľa ESTEVESA *et al.* (2008a) pri termickom pôsobení na drevo najskôr dochádza k vzrastu extraktívnych látok, neskôr ich množstvo v dreve klesá. Takmer

všetky pôvodné extraktívne látky sa z dreva odstránia pri jeho ohreve a dochádza k tvorbe nových zlúčenín, ktoré vznikajú degradáciou polysacharidov a lignínu. Sú to monosacharidy a ich dehydratačné produkty (napr. arabinóza, xylóza, galaktóza, kyselina glukurónová ap.), ako aj degradačné produkty lignínu (napr. vanilín, syringaldehyd, kyselina syringová, sinapylaldehyd ap.).

Tab. 1 Teplotné intervaly v analyzovaných vzorkách.

Tab. 1 Temperature intervals in analyzed samples.

VZORKA	TEPLOTA [°C]		
	PAR1	PAR2	TNK
3	220–290	275–290	245–310
6	165–220	250–275	200–245
9	140–165	215–250	170–200
0	30	30	30

Tab. 2 Obsah extraktívnych látok v smrekovom dreve (%).

Tab. 2 Amounts of extractives in spruce wood (%).

Vzorka	3	6	9	0
PAR1	5,53	2,74	2,57	1,70
PAR2	5,01	3,37	2,29	1,27
TNK	3,05	1,71	1,43	1,59

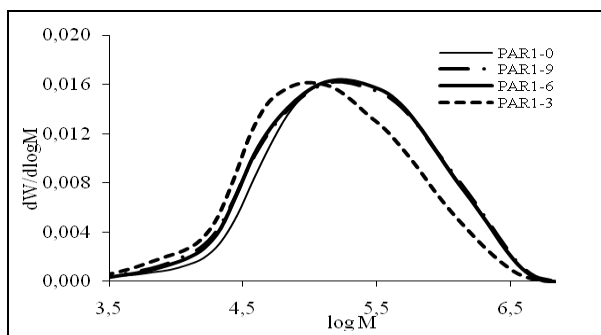
Celulóza je termicky labilnejšia ako lignín. Pri zahrievaní celulózy v rozmedzí teplôt 120–350 °C prebiehajú najmenej tri primárne reakcie: termooxidácia, dehydratácia a depolymerizácia spojená s tvorbou glukózanov. Zníženie výťažku celulózy (tab. 3) so vzrastajúcou teplotou pri teplotnej krivke TNK je pravdepodobne spôsobené dôsledkom depolymerizačných reakcií a vzniku prchavých produktov termického rozkladu. YILDIZ *et al.* (2006) zistili mierny pokles množstva celulózy pri ohreve smrekového dreva v rozsahu teplôt 130 až 200°C, čo je v súlade s našimi výsledkami. Zvýšené výťažky celulózy v najviac termicky degradovaných vzorkách (teplotné krivky PAR1 a PAR2) sú pravdepodobne dôsledkom zmien v štruktúre celulózy, pričom dochádza k jej zuhoľnateniu a zosieťovaniu (TJEERDSMA *et al.* 1998, ESTEVES *et al.* 2008b). Takto modifikovaná celulóza nepodlieha v plnom rozsahu oxidačným reakciám pri použitej metóde stanovenia a preto dochádza k jej zvýšenému množstvu, čo sa potvrdilo pri testovaní viacerých metód stanovenia celulózy v termicky upravenom dreve (KUČEROVÁ *et al.* 2009).

Tab. 3 Obsah celulózy v smrekovom dreve (%).

Tab. 3 Amounts of cellulose in spruce wood (%).

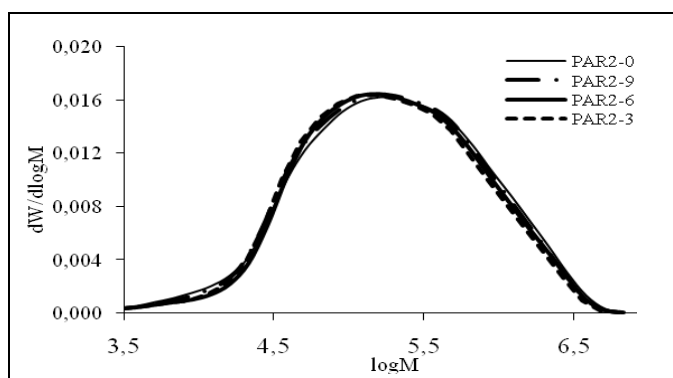
Vzorka	3	6	9	0
PAR1	61,91	55,15	52,67	54,39
PAR2	56,79	54,24	55,39	57,51
TNK	56,42	58,39	58,15	58,63

Grafy distribúcie mólových hmotností trikarbanilátov celulózy sú na obrázkoch 1, 2, 3. Zo získaných záznamov vyplýva, že pri tepelnom pôsobení na drevo dochádza k degradácii celulózy. Najväčšie zmeny na grafoch sa prejavili pri vzorke 3 po termickej degradácii podľa PAR1. Naopak, na záznamoch na obr. 2 a 3 (vzorky boli zaťažované podľa PAR2 a TNK) boli pozorované len malé zmeny v distribúcii mólových hmotností.



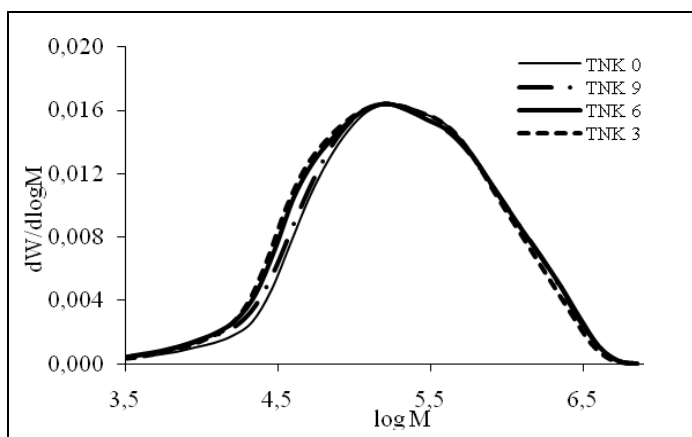
Obr. 1 Distribúcia mólových hmotností trikarbanilátov celulózy po termickom zaťažení podľa krivky PAR1.

Fig. 1 Molecular weights distribution of cellulose tricarbonylates after thermal loading according to temperature curve PAR1.



Obr. 2 Distribúcia mólových hmotností trikarbanilátov celulózy po termickom zaťažení podľa krivky PAR2.

Fig. 2 Molecular weight distribution of cellulose tricarbonylates after thermal loading according to temperature curve PAR2.



Obr. 3 Distribúcia mólových hmotností trikarbanilátov celulózy po termickom zaťažení podľa krivky TNK.

Fig. 3 Molecular weights distribution of cellulose tricarbonylates after thermal loading according to temperature curve TNK.

Zo získaných záznamov po GPC analýze bola vypočítaná číselná mólová hmotnosť (M_n), hmotnostná mólová hmotnosť (M_w), zetové mólové hmotnosti (M_z a M_{z+1}) a polydisperzita (M_w/M_n). Z výsledkov vyplýva (tab. 4, 5, 6), že so zvyšujúcou sa teplotou pôsobenia klesajú hodnoty hmotnostnej mólovej hmotnosti a to v dôsledku depolymerizačných reakcií, čo je v súlade s údajmi v literatúre (ThermoWood Handbook 2003). Najnižšia hodnota M_w bola zistená vo vzorke 3 po termickom pôsobení podľa PAR1.

Tab. 4 Molekulové hmotnosti ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a polydisperzita (M_w/M_n) celulózy.
Tab. 4 Molecular weights ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and polydispersity (M_w/M_n) of cellulose.

Vzorka (PAR1)	3	6	9	0
M_n	15 526	21 323	20 639	24 330
M_w	97 850	132 094	134 325	140 927
M_z	338 070	399 055	406 528	403 099
M_{z+1}	623 817	674 201	678 405	670 880
M_w/M_n	6,30	6,19	6,51	5,79

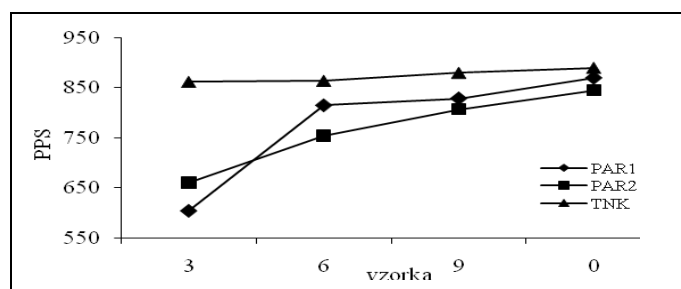
Tab. 5 Molekulové hmotnosti ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a polydisperzita (M_w/M_n) celulózy.
Tab. 5 Molecular weights ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and polydispersity (M_w/M_n) of cellulose.

Vzorka (PAR2)	3	6	9	0
M_n	16 317	22 720	21 414	20 966
M_w	106 891	129 994	130 664	136 872
M_z	356 456	390 441	391 876	413 686
M_{z+1}	643 895	659 861	657 532	691 327
M_w/M_n	6,55	5,72	6,10	6,53

Tab. 6 Molekulové hmotnosti ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a polydisperzita (M_w/M_n) celulózy.
Tab. 6 Molecular weights ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and polydispersity (M_w/M_n) of cellulose.

Vzorka (TNK)	3	6	9	0
M_n	22 133	21 232	22 049	23 982
M_w	139 670	139 909	142 526	144 111
M_z	418 574	427 784	424 435	414 684
M_{z+1}	694 342	714 021	710 627	688 506
M_w/M_n	6,31	6,59	6,46	6,01

Po termickom pôsobení na drevo dochádza k poklesu hodnôt PPS celulózy pri všetkých teplotných krivkách. Tento pokles je spôsobený štiepením glykozidových väzieb v celulóze a skracovaním jej reťazcov. Najväčšia zmena PPS celulózy bola zaznamenaná pri teplotnej krivke PAR1. Hodnota priemerného polymerizačného stupňa klesla po termickej degradácii (vzorka 3) podľa PAR1 o 30,6 %, podľa PAR2 o 21,9 % a podľa TNK o 3,1 % z pôvodnej hodnoty (vzorka 0).



Obr. 4 Zmeny priemerného polymerizačného stupňa (PPS) celulózy.
Fig. 4 Alterations of cellulose degree of polymerization (DP).

Mierny pokles PPS vzoriek celulózy po termickej degradácii smrekového dreva uvádza vo svojej publikácii aj MARKOVÁ (1998). Tento pokles vysvetlila relatívnou odolnosťou polymérnej štruktúry celulózy voči vplyvu teploty do 220 °C. Nárast vysokomolekulového podielu celulózy pripisuje odbúravaniam nízkomolekulových zložiek. Pokles hodnôt PPS bol zistený aj pri recyklácii a urýchlennom starnutí buničín (GEFFERTOVÁ *et al.* 2008, ČABALOVÁ, GEFFERT 2009). KAČÍK *et al.* (2009) porovnávali PPS celulózy z papiera, ktorý bol vystavený teplote 98 °C počas 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 a 60 dní. Potvrdili, že so znižujúcim sa obsahom glukózy klesal aj PPS celulózy.

ZÁVER

Vo vzorkách smrekového dreva, ktoré boli zaťažené podľa teplotných kriviek PAR1, PAR2 a TNK:

- vzrastalo množstvo extraktívnych látok,
- so vzrastajúcou teplotou klesal obsah celulózy vo vzorkách zaťažených podľa TNK, naopak obsah celulózy vo vzorkách zaťažených podľa PAR1 a PAR2 vzrastal,
- so zvyšujúcou sa teplotou pôsobenia dochádza k miernemu poklesu hodnôt priemerného polymerizačného stupňa celulózy v dôsledku štiepenia glykozidových väzieb,
- najväčšia zmena PPS bola zaznamenaná v najviac zaťaženej vzorke po termickej degradácii podľa teplotnej krivky PAR1.

LITERATÚRA

- ČABALOVÁ, I., GEFFERT, A. 2009. Zmeny priemerného polymerizačného stupňa listnáčových a ihličnáčových buničín v procese recyklácie. *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2009, 51(2): 79–85. ISSN 1336-3824.
- ESTEVEZ, B., GRACA, J., PEREIRA, H. 2008a. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung*, 2008, 62: 344–351.
- ESTEVEZ, B., DOMINGOS, I., PEREIRA, H. 2008b. Pine wood modification by heat treatment in air. *Bioresources*, 2008, 3(1): 142–154.
- GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I. 2008. Sulfátová listnáčová buničina v procese recyklácie. In *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2008, 50(1): 73–81.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., BUBENÍKOVÁ, T. 2006. Spruce wood lignin alterations after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2006, 40(8): 643–648.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009. Cellulose degradation in newsprint paper agein. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, (94): 1509–1514.
- KAČÍKOVÁ, D., NETOPILOVÁ, M., OSVALD, A. 2006. Drevo a jeho termická degradácia. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 2006. 79 s. ISBN 80-86634-78-7.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., KOŠÍKOVÁ, B., BUBENÍKOVÁ, T. 2008. Influence of fire on spruce wood lignin changes. *Wood Research*, 2008, 53(4): 95–103.
- KAČÍK, F., SOLÁR, R. 2000. *Analytická chémia dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2000. 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
- KORYTÁROVÁ, O., OSVALD, A. 2000. Zmeny v štruktúre vybraných ihličnatých drevín spôsobené vysokými teplotami. *Vedecké štúdie 2/2000/B*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2000. 98 s. ISBN 80-228-0970-5.
- KRAKOVSKÝ, A., KRÁL, Š. 2004. Zmeny mechanických vlastností primárneho smrekového dreva. *Vedecké štúdie 5/5004/B*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2004. 99 s. ISBN 80-228-1383-4.
- KUČEROVÁ, V., KAČÍK, V., SOLÁR, R., SIVÁK, J. 2009. Porovnanie rôznych metód stanovenia celulózy po termickej degradácii smrekového dreva. In *Acta Facultatis Xylogiae*, 2009, roč. 51, č. 1, s. 5–10, ISSN 1336–3824.
- KÜRSCHNER, K., HOFFER, A. 1929. Ein neues Verfahren der Cellulose in Holzern und Zellstoffen. In *Tech. Chem. Papier und Zellstoff*, 1929, Feb.26, s.125–129.
- MARKOVÁ, I. 1998. *Chemické zmeny smrekového dreva v procese horenia*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1998. 69 s. ISBN 80-228–0696-X.

- NUOPPONEN, M., WIKBERG, H., VUORINEN, T., MAUNAU, S., JAMSA, S., VIITANIEMI, P. 2004. Heat-Treated Wood Exposed to Weathering. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 91: 2128–2134.
- OSVALD, A. 1997. Požiarnotechnické vlastnosti dreva a materiálov na báze dreva. Vedecké štúdie 8/1997/A. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1997. 52 s. ISBN 80-228-0656-0.
- REINPRECHT, L. 1996. Procesy degradácie dreva. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1996. 150 s. ISBN 80-228-0662-5.
- SHAFIZADEH, F. 1984. The chemistry of pyrolysis and combustion. In *The chemistry of solid wood* (ed. Rowell, R. M.), 1984, č. 207, s. 489–529.
- STN 13501-2:2005, Klasifikácia požiarnej charakteristik stavebných výrobkov a prvkov stavieb. Časť 2: Klasifikácia využívajúca údaje zo skúšok požiarnej odolnosti (okrem ventilačných zariadení). Bratislava : Slovenský ústav technickej normalizácie, 2005. neustránkovaná.
- TJEERDSMA, B. F., M. BOONSTRA, A. PIZZI, P. TEKELY, H. MILITZ. 1998. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1998, 56: 149–153.
- THERMOWOOD HANDBOOK 2003. Helsinki: Finnish Thermowood Association, 2003. Dostupné na internete: <http://www.thermowood.fi/data.php/200312/795460200312311156_tw_handbook.pdf>
- WINDEISEN, E., WEGENER, G. 2009. Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash wood. In *Materials Science Forum*, 2009, č. 599, s. 143–158.
- YILDIZ, S., GEZER, E. G., YILDIZ, U. C. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, 2006, 41(12): 1762–1766. ISSN 0360-1323.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektov 1/0490/09 a 1/0436/09.

Adresa autorov

Mgr. Viera Kučerová
prof. RNDr. František Kačík, PhD.
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra chémie a chemických technológií
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovenská republika
vnemcok@vsld.tuzvo.sk
kacik@vsld.tuzvo.sk

doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra protipožiarnej ochrany
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovenská republika
kacikova@vsld.tuzvo.sk

