

Pôsobenie horúceho vzduchu na smrekové drevo

The Effect of Hot Air on Spruce Wood

Ing. Eva Výbohová, PhD.

Mgr. Viera Kučerová, PhD.

prof. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta
T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
vybohova@tuzvo.sk, kucerovav@tuzvo.sk, kacikova@tuzvo.sk

Abstrakt

Termickým zaťažením dreva dochádza k významným zmenám v jeho chemickom zložení a vlastnostiach. Štúdium týchto zmien je dôležité tiež z pohľadu požiarnej bezpečnosti pri využívaní dreva ako stavebného materiálu. V tejto práci boli vzorky smrekového dreva (*Picea abies* L. Karst.) tepelne zaťažené pri teplotách 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 a 300 °C po dobu 1, 3 a 5 hodín za prístupu vzduchu. Hmotnostný úbytok sa výrazne zvyšuje nad teplotou 220 °C počas celej doby termického zaťaženia. Zmeny v dreve spôsobené termickou úpravou boli sledované pomocou ATR-FTIR spektroskopie. Získané výsledky poukazujú na kondenzačné reakcie lignínu a zmeny v jeho štruktúre. Pri teplote okolo 240 °C bol pozorovaný začiatok degradácie celulózy.

KLúčové slová:

Termická úprava, smrekové drevo, úbytok hmotnosti, FTIR, degradácia.

Abstract

The thermal treatment of wood causes significant alterations in its chemical composition and properties. The study of these alterations is important also from view point of fire safety at the wood utilisation as a construction material. In this study the samples of spruce wood (*Picea abies* L. Karst.) were thermally treated at the temperatures 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 and 300°C during 1, 3 and 5 hour in the over at the air circulation. The weight loss considerably increases over temperature 220°C at all durations of treatment. The alterations in wood due to the thermal treatment were analysed by means of ATR-FTIR spectroscopy. Obtained results indicate condensation reactions in lignin and changes in its structure. The evidently beginning of degradation of cellulose at temperatures about 240°C was observed.

Keywords:

Thermal treatment, spruce wood, weight loss, FTIR, degradation.

Úvod

Štúdium vplyvu teploty na chemické zmeny stavebných zložiek dreva má význam z viacerých aspektov. Pôsobením tepla sa niektoré vlastnosti dreva zlepšujú, ako napr. rozmerová stabilita a biologická odolnosť, čo umožňuje rozšírenie možností jeho použitia v exteriéri, ako aj v extrémne vlhkom interiérovom prostredí (Reinprecht, Vidholdová 2008, Hill 2006). Naopak, mechanické a pevnostné vlastnosti dreva sa pôsobením tepla zhoršujú. Zmeny v zložení dreva ovplyvňujú aj jeho požiarotechnické vlastnosti. Objasnenie a spresnenie poznatkov o zmenách v dreve počas termického pôsobenia je preto dôležité aj pre výskum zameraný na zvýšenie jeho požiarnej odolnosti (Kačíková *et al.* 2006, Martinka *et al.* 2013, Kovshov *et al.* 2015, Mračková 2006).

Smrekové drevo je jedným z hospodársky najvýznamnejších drevín na Slovensku aj v Českej republike, a to jednak z hľadiska

jeho výskytu ako aj zamerania spracovateľského priemyslu. Jeho najvýznamnejšie využitie je v stavebnej výrobe v podobe konštrukčného a pomocného materiálu. Používa sa tiež na výrobu okien, dverí a schodísk. Menej kvalitné sortimenty nachádzajú využitie pri výrobe aglomerovaných materiálov.

Pri termickom pôsobení na drevo dochádza k zníženiu jeho vlhkosti a zároveň k degradácii zložiek. Drevo predstavuje zložitý heterogénny systém pozostávajúci z polysacharidov (celulóza, hemicelulózy), aromatického polyméru (lignín) a sprievodných (extraktívnych) látok. Jednotlivé chemické zložky dreva reagujú na termické pôsobenie rozdielne. Hemicelulózy sa rozkladajú v teplotnom intervale 170-240 °C. Celulóza je termicky odolnejšia, obzvlášť jej kryštalické oblasti. K jej intenzívnemu rozkladu dochádza v intervale teplôt 250-350 °C. Lignín sa rozkladá pri 300-400 °C, je najviac odolný voči termickému pôsobeniu. Výsledkom uvedených dejov je pozorovaný úbytok hmotnosti dreva. Rozsah zmien závisí od viacerých faktorov, predovšetkým od teploty a času pôsobenia, spôsobu ohrevu, prostredia a druhu dreviny (Hill 2006, Srinivas, Pandey 2012, Chen *et al.* 2012, Korkut, S., Budakci, M. 2010).

Cieľom článku je zistiť vplyv teploty a času termického pôsobenia na hmotnostný úbytok smrekového dreva (*Picea abies* L. Karst.) a pomocou FTIR spektroskopie sledovať zmeny zložiek dreva vyvolané termickým pôsobením.

Experimentálna časť

Termická úprava vzoriek

Z radiálnej dosky Smreka obyčajného (*Picea abies* L. Karst.) sme vymanipulovali skúšobné telieska o rozmeroch 12 x 12 x 150 mm (š x h x v). Plochy teliesok boli bez anatomických a iných chýb. Vzorky boli klimatizované na vlhkosť 12%. Drevo s touto vlhkosťou sa bežne používa ako materiál v stavebníctve.

Drevené hranoly boli termicky zaťažené v sušiarňi Binder D – 78532 po dobu 1, 3, 5 hodín pri teplotách 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 a 300 °C. Pri každej teplote a čase bolo jednorázovo upravených 10 vzoriek.

Stanovenie hmotnostného úbytku

Vzorky dreva boli odvážené na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta pred úpravou a po úprave. Hmotnostný úbytok bol vypočítaný podľa nasledovného vzťahu:

$$\Delta m = \frac{m(0) - m(\text{deg})}{m(0)} \times 100 \quad [\%]$$

kde

Δm je úbytok na hmotnosti (%),

$m(0)$ hmotnosť a. s. (absolútne suchej) vzorky pred termickou degradáciou,

$m(\text{deg})$ hmotnosť a. s. vzorky po termickej degradácii.

Výsledky boli vyhodnotené štatisticky dvojfaktorovou analýzou rozptylu.

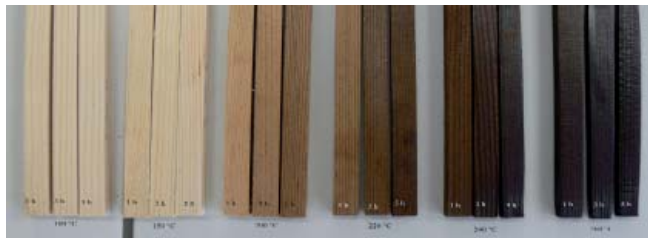
FTIR analýza

Merania boli uskutočnené technikou zoslabenia úplného odrazu ATR-FTIR na infračervenom spektrometri Nicolet iS 10 (Thermo Scientific). Vzorky boli analyzované na kryštáli ZnSe v rozsahu 4000-400 cm^{-1} pri rozlíšení 4 cm^{-1} , pričom pri každej vzorke bolo vykonaných 64 skenov. Získané spektrálne záznamy

boli vyhodnocované spektroskopickým softvérom OMNIC 8. Na vyhodnocovanie sa používali priemerné spektrá, ktoré sa zhotovili zo spektier 12 meraní vzoriek.

Výsledky a diskusia

Vizuálnym pozorovaním sme zistili, že zvýšená teplota spôsobila zmenu rozmerov vzoriek a sfarbenia ich povrchu (obr. 1). Zmena sfarbenia z bledožltej cez svetlohnedú až na tmavohnedú bola intenzívnejšia pri vyšších teplotách a časoch úpravy. Pri 240°C a čase pôsobenia 5 hodín sme na povrchu vzoriek pozorovali čiernu tenkú zuhoľnatenu vrstvu. Pri teplote 300°C po 3 hodinách pôsobenia zo vzoriek zostal iba popol.



Obr. 1 Smrekové drevo pred a po 1, 3 a 5-hodinovom termickom zaťažení

Fig. 1 Untreated and thermally treated (1 h, 3h and 5h) spruce wood

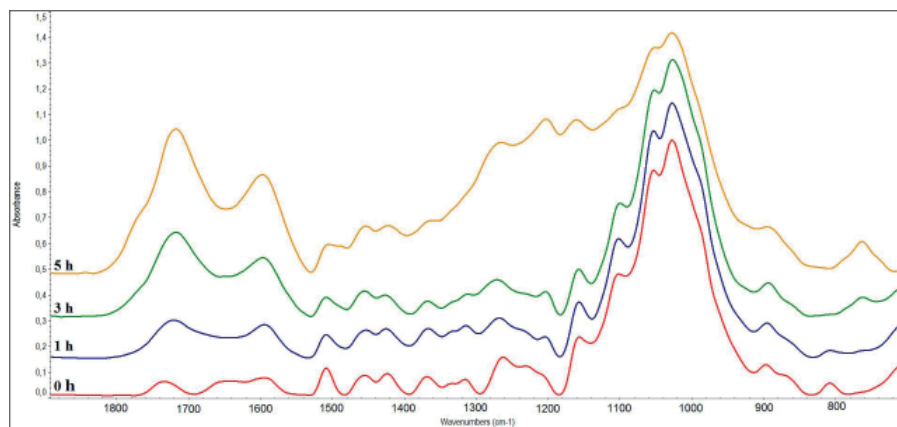
Výsledky analýz poukazujú na znižovanie hmotnosti skúšobných teliesok so zvyšujúcou sa teplotou úpravy. Najnižší hmotnostný úbytok bol zaznamenaný počas termického zaťaženia pri teplote 100 °C a čase pôsobenia 1 hodina, naopak najvyšší bol stanovený pri teplote 280 °C a čase 5 hodín (tab. 1). Podľa literatúry (Hill 2006, Kačíková, Kačík 2011) teploty do 100 °C vyvolávajú nižší úbytok hmotnosti spojený hlavne s úbytkom prchavých látok a viazanej vody, k úbytku makromolekulových zložiek dreva dochádza nad 100°C.

Tab. 1 Hmotnostné úbytky Δm [%] termicky upraveného smrekového dreva

Tab. 1 Weight loss Δm [%] in thermally treated spruce wood

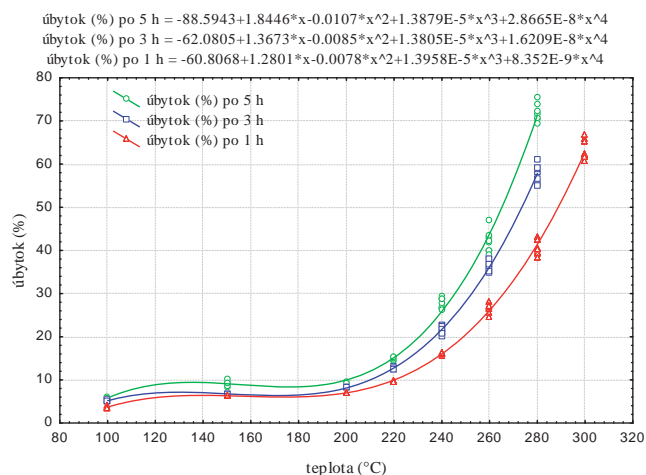
Čas [h]	Teplota [°C]							
	100	150	200	220	240	260	280	300
1	3,67	6,40	7,00	9,61	16,13	26,79	40,67	63,14
3	5,18	6,76	8,27	12,68	21,57	36,33	57,78	-
5	5,76	6,89	9,30	14,93	27,88	41,45	71,84	-

Závislosti hmotnostných úbytkov od teploty zaťaženia majú podobný priebeh pri všetkých troch aplikovaných časoch úpravy. Do teploty 220°C možno sledovať mierne zmeny, nad touto teplotou sa hmotnostný úbytok zvyšuje oveľa rýchlejšie. Štatistickým vyhodnotením týchto závislostí sme získali rovnice vyjadrujúce hmotnostný úbytok dreva ako funkciu teploty zaťaženia. Grafické znázornenie týchto závislostí sú na obr. 2.



Obr. 3 ATR-FTIR spektrá smrekového dreva pred (0h) a po termickom pôsobení pri teplote 240 °C (1h, 3h, 5h)

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of spruce wood before (0h) and after heat-treatment at temperature 240 °C (1h, 3h, 5h)



Obr. 2 Závislosť hmotnostného úbytku smrekového dreva od teploty pri 1, 3 a 5 h pôsobenia [%]

Fig. 2 Dependence of weight loss of spruce wood on temperature at 1, 3 and 5 h treatment [%]

Zvýšenie teploty vedie v počiatočnej fáze k ohrevu povrchu materiálu, postupne k strate vlhkosti a pri ďalšom pôsobení k jeho termickému rozkladu. Úbytok na hmotnosti spôsobený vplyvom zvýšenej teploty je výsledkom zmien v hlavných zložkách dreva - hemicelulózy, celulózy a lignínu. I keď je tejto problematike venovaných viac štúdií a odborných prác (Esteves *et al.* 2008, Hill 2006, Kačíková, Kačík 2011), porovnávanie publikovaných výsledkov je problematické. Je to z toho dôvodu, že úbytok na hmotnosti vo veľkej miere závisí od experimentálnych podmienok (napr. čas a teplota pôsobenia, rozmery a tvar skúšobných teliesok, koncentrácia kyslíka, počiatočná vlhkosť materiálu), ako aj od druhu dreveniny.

Termicky zaťažené vzorky smrekového dreva sme v našom experimente analyzovali metódou ATR-FTIR spektroskopie. Výhodou infračervenej spektroskopie s technikou zoslabenia úplného odrazu je nedeštruktivnosť metódy. Umožňuje analyzovať vzorky bez predchádzajúcej chemickej úpravy. Zmeny zložiek dreva vyvolané termickým zaťažením vzoriek sa v získaných spektrálnych záznamoch prejavujú ako zmeny intenzity a tiež polohy jednotlivých absorpčných pásov. Infračervená spektroskopia je často používanou metódou v analytickej chémii lignocelulóзовých materiálov, nakoľko poskytuje informácie o štruktúre organických látok. S výhodou sa využíva pri sledovaní zmien lignínu a celulózy prebiehajúcich pri spracovaní a úprave dreva, ako aj pri ich degradácii rôznymi činiteľmi.

Z hlavných zložiek dreva sú účinkom zvýšenej teploty najmenej odolné hemicelulózy. Ich degradácia začína deacetyláciou za súčasného vzniku kyseliny octovej, ktorá pôsobí ako katalyzátor v depolymerizačných reakciách polysacharidov. Deacetylácia hemicelulóz sa v infračervenom spektre dreva prejavuje znížením intenzity absorpčného pásu pri 1730 cm^{-1} . Tento pás zodpovedá vibráciám nekonjugovaných C=O hemicelulóz, ale aj lignínu. V nami nameraných spektrách dreva sa vplyvom termickej úpravy intenzita pásu pri 1730 cm^{-1} zvyšuje. To znamená, že za daných podmienok prevládajú deje, ktoré intenzitu tohto absorpčného pásu zvyšujú. Môže sa jednať o otvorenie glukopyranózového kruhu, vznik nových karbonylových a karboxylových skupín alebo štiepenie β -alkyl-aryl éterových väzieb v ligníne (Papp *et al.* 2004, Li *et al.* 2002, Kačík *et al.* 2006, Windeissen *et al.* 2009, Tjeerdsmá, Militz 2005).

Pri teplotách nad 240°C zaniká absorpčný pás pri 1640 cm^{-1} (valenčné vibrácie CO v konjugovaných karbonyloch). Kubovský a Kačík (2010) vysvetľujú túto skutočnosť zánikom α -karbonylových skupín, a to z dôvodu veľkej reaktivity α -polohy bočných reťazcov v ligníne, ktoré reagujú so susednými benzénovými jadrami za tvorby difenylmetánových štruktúr.

Na výrazné zmeny v ligníne poukazujú zmeny v intenzite jeho charakteristických absorpčných pásov pri 1593 cm^{-1} a 1508 cm^{-1} , ktoré sú prejavom vibrácií aromatického skeletu. V spektre neupraveného dreva je intenzita pásu pri 1508 cm^{-1} vyššia než pri 1593 cm^{-1} , čo svedčí o vyššom obsahu guajacylových jednotiek. Intenzita pásu pri 1508 cm^{-1} sa postupne znižuje a zároveň s ešte výraznejšou intenzitou narastá pás pri 1593 cm^{-1} . Takéto zmeny poukazujú na kondenzačné reakcie lignínu (Hergert 1971). V nami nameraných spektrách sa tento jav stáva výraznejším pri teplote 240°C pri 1- a 3-hodinovom pôsobení a pri 220°C pri 5-hodinovom termickom pôsobení na drevo. Pokles pásu aromatického skeletu pri 1508 cm^{-1} pri termickom pôsobení na drevo pozorovali aj iní autori (Windeisen *et al.* 2007, Kačíková, Kačík 2011, Faix 1992) a pripisujú to odštiepovaniu alifatických bočných reťazcov v ligníne a/alebo kondenzačným reakciám.

Zvyšovanie intenzity absorpčného pásu pri 1593 cm^{-1} (aromatické C=C väzby) so zvyšujúcou sa teplotou a časom úpravy môže byť spôsobené aj vznikom nových aromatických štruktúr pri reakcii celulózy s degradačnými produktmi (Sevilla, Fuertes 2009).

Intenzita absorpčných pásov celulózy ($1426, 1369, 1335, 1315\text{ cm}^{-1}$) sa so zvyšujúcou teplotou znižuje. Zjavný pokles možno sledovať pri teplote cca 240°C , pričom pokles je výraznejší s narastajúcim časom termického pôsobenia na drevo.

Absorpčný pás pri 898 cm^{-1} , ktorý sa priraduje amorfnej celulóze, sa so zvyšujúcou teplotou spočiatku znižuje. Neskôr sme zaznamenali výrazný nárast jeho intenzity.

Pri 1- a 3-hodinovom pôsobení to bolo pri teplote 280°C a pri 5-hodinovom pôsobení už pri teplote 260°C . Predpokladáme, že za uvedených podmienok dochádza k rozrušeniu kryštalických oblastí celulózy, čo má za následok zvýšenie jej amorfného podielu.

Záver

Z experimentálnych výsledkov sledovania zmien smrekového dreva vplyvom teploty ($100, 150, 200, 220, 240, 260, 280$ a 300°C) a času termickej úpravy (1, 3 a 5 h) možno vyvodit' nasledovné závery:

- úbytok na hmotnosti výrazne stúpa nad 220°C pri všetkých aplikovaných časoch úpravy,
- pri 300°C a 3-hodinovom pôsobení dochádza už k úplnému zuhoľnateniu dreva,
- nad 240°C zanikajú α -karbonylové skupiny, a to z dôvodu veľkej reaktivity α -polohy bočných reťazcov v ligníne, ktoré reagujú so susednými benzénovými jadrami,

- pri 240°C pri 1- a 3-hodinovom pôsobení a pri 220°C pri 5-hodinovom termickom pôsobení na drevo dochádza k zjavnému odštiepovaniu alifatických bočných reťazcov v ligníne a kondenzačným reakciám,
- je predpoklad vzniku nových aromatických štruktúr pri reakcii celulózy s degradačnými produktmi,
- pri teplote 240°C a všetkých časoch úpravy začína evidentná degradácia celulózy, ktorá je výraznejšia s dlhším časom termického pôsobenia na drevo,
- pri 1- a 3-hodinovom pôsobení pri teplote 280°C a pri 5-hodinovom pôsobení pri teplote 260°C dochádza k výraznému zvýšeniu amorfného podielu celulózy, pravdepodobne v dôsledku depolymerizácie a rozrušenia jej kryštalických oblastí.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12.

Literatúra

- [1] ESTEVES, B. M., DOMINGOS, I. J., PEREIRA, H. M. 2008. Pine wood modification by heat treatment in air. In *BioResearch*, 2008, roč. 3, č. 1, s. 142-154.
- [2] FAIX, O. 1992. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer, 1992, s. 83-109
- [3] HERGERT, H. L. 1971. Spectroscopic characterization of lignins – Infrared spectra. In *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. New York: Wiley-Intersci., 1971. 916 s.
- [4] HILL, C. 2006. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 239 s. ISBN 978-0-470-02172-9.
- [5] CHEN, Y., GAO, J., FAN, Y., TSHABALALA, M. A., STARK, N. M. 2012. Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood. In *Bioresources*, 2012, roč. 7, č. 2, s. 2236-2248
- [6] KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., BUBENÍKOVÁ, T. 2006. Spruce wood lignin alterations after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose chemistry and technology: international journal for physics, chemistry and technology of cellulose and lignin*. 2006. zv. Vol. 40, č. no. 8, s. 643-648. ISSN 0576-9787.
- [7] KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2011. *Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2011. 71 s. ISBN 978-80-228-2249-7.
- [8] KAČÍKOVÁ, D., NETOPILOVÁ, M., OSVALD, A. 2006. *Drevo a jeho termická degradácia*. Edice SPBI SPEKTRUM 45. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2006. 79 s. ISBN 80-86634-78-7.
- [9] KORKUT, S., BUDAKCI, M. 2010. The effects of high-temperature heat-treatment on physical properties and surface roughness of rowan (*Sorbus aucuparia* L.) wood. In *Wood Research*, 2010, roč. 55, č. 1, s. 67-78.
- [11] KOVSHOV, S., NIKULIN, A., KOVSHOV, V., MRAČKOVÁ, E. 2015 Application of equipment for aerological researching of characteristics of wood dust. *Acta Facultatis Xylogologiae* Zvolen. Vol. 57. No. 1/2015, pp. 111-118, 2015
- [12] KUBOVSKÝ, I., KAČÍK, F. 2010. *Zmeny v hlavných zložkách dreva spôsobené ožarovaním povrchu CO₂ laserom*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2010. 71 s. ISBN 978-80-228-2159-9
- [13] LI, J., LI, B.; ZHANG, X. 2002. Comparative studies of heat degradation between larch lignin and Manchurian ash lignin. In *Polymer Degradation and Stability*, 2002, roč. 78, s. 279-285.

- [42] MARTINKA, J., HRONCOVÁ, E., CHREBET, T., BALOG, K. 2013. Posúdenie požiarneho rizika termicky modifikovaného smrekového dreva. In *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2013, roč. 55, č. 2, s. 117–128.
- [15] MRAČKOVÁ, E. 2006 *Výbušnosť drevného prachu (smrek, buk, dub, topol, drevotriesková doska)*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2006. 91s. ISBN 80-228-1698-1.
- [16] PAPP, G., PREKLET, E., KOŠÍKOVÁ, B., BARTA, E., TOLVAJ, L., BOHUS, J., SZATMÁRI, S., BERKESI, O. 2004. Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 163, p. 187-192
- [17] REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. *Termodrevo - príprava, vlastnosti a aplikácie*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2008. 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6
- [18] SEVILLA, M., FUERTES, A. B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. In *Carbon*, 2009, roč.47, s.2281-2289.
- [19] SRINIVAS, K., PANDEY, K. K. 2012. Effect of Heat Treatment on Color Changes, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Wood. In *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2012, roč. 32, č. 4, s. 304-316.
- [20] TJEERDSMA, B. F., MILITZ, H. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. In *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005, roč.63, s. 102-111.
- [21] WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. 2007. Chemical changes during the production of thermo- treated beech wood. In *Wood Sci Technol*, roč. 41, č. 6, s. 523-536.
- [22] WINDEISEN, E., BÄCHLE, H., ZIMMER, B., WEGENER, G. 2009. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. In: *Holzforschung*, roč.63, s. 773-778