

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ZMENY TERMICKY ZAŤAŽENÝCH DREVÍN - JELŠE (*Alnus glutinosa* L.) A BREZY (*Betula pendula* Roth.)

MARIN ZACHAR¹, IVETA ČABALOVÁ²

Abstract — This paper describes chemical changes of two fast-growing species, alder (*Alnus glutinosa* L.) and birch (*Betula pendula* Roth.) with samples dimensions of $20 \times 20 \times 10$ mm after thermal loading (ignition and inflammable temperature). For each of sample (before and after thermal loading) content of cellulose, hemicelluloses, holocellulose, lignin, extractives were rated. From the point of physical property we followed fibre's length. After the thermal loading of the samples we observed an increase in the amount of cellulose, probably due to changes in its structure, and lignin because of the effect of greater thermal stability as well as due to its condensation. Conversely content of holocellulose decreased. Because of thermal degradation of wood increasing of fibres in shorter fractions is visible.

Keywords — thermal degradation; flash point temperature; ignition temperature; alder; birch; chemical composition; fibres length

Abstrakt — Tento článok opisuje chemické zmeny dvoch druhov rýchlorastúcich drevín, jelše (*Alnus glutinosa* L.) a brezy (*Betula pendula* Roth.) s rozmermi vzoriek $20 \times 20 \times 10$ mm po termickom zaťažení (po teplotu vzplanutia a vznietenia). U každej vzorky (pred a po termickom zaťažení) bol hodnotený obsah celulózy, hemicelulózy, holocelulózy, lignínu a extraktívnych látok. Z pohľadu fyzikálnych vlastností sme sledovali dĺžku vlákien. Po termickej degradácii vzoriek sme zistili nárast podielu celulózy z dôvodu zmien v ich štruktúre a tiež lignínu, z dôvodu jeho vysokej termickej stability a taktiež kondenzácie. Naopak množstvo holocelulózy klesalo. Z dôvodu termickej degradácie dreva sme zaznamenali nárast podielu kratších frakcií vlákien.

Kľúčové slová — termická degradácia; teplota vzplanutia; teplota vznietenia; jelša; breza; chemické zloženie; dĺžka vlákien

ÚVOD

Drevo je komplexný heterogénny systém s pestrým chemickým zložením. Vzhľadom k svojmu obsahu a štruktúre, horenie dreva má za následok množstvo ďalších reakcií, ako napríklad vznik napätia a trhlín v dôsledku sušenia vody, rozklad stavebných zložiek atď. Inými slovami, tepelný rozklad jeho základných zložiek úzko súvisí so zmenami chemického zloženia, pričom pri tomto procese vznikajú ďalšie produkty. Jednotlivé procesy, resp. deje, ktoré sa v dreve počas jeho termického zaťaženia odohrávajú, na seba nadväzujú a z časové hľadiska sú pomerne rýchle (KORYTNÁROVÁ, OSVALD 1998, CHOVANEC, OSVALD 1992, ZACHAR 2009). Termické namáhanie dreva má za následok trvalé alebo dočasné následky. Trvalé účinky sa prejavujú stratou hmotnosti, degradáciou sacharidov, stratou vody a zmäkčovaním lignínu pri poklese mechanických vlastností. Veľkosť tejto trvalé zníženie pevnosti závisí na vykurovacieho média, teploty obsah vlhkosti doba expozície, druhu a veľkosti vzorky (OLTEAN et al. 2007, FIGUEROA, MORAES 2009). Tepelná úprava prináša však aj zlepšenie, resp. stabilizovanie rozmerových vlastností dreva a tiež predĺženie trvanlivosti z pohľadu rozpadu. Medzi ďalšie dopady takéhoto technologického postupu môžeme zaradiť zníženie schopnosti pohlcovať vlhkosť, zvýšenie mikrobiologickej odolnosti, zvýšenú pružnosť, tmavnutie materiálu atď. Všetky tieto zmeny sú závislé od viacerých faktorov, napríklad čas, teplota, atmosférické podmienky, druh dreviny, použitá technika resp. technológia, rozmery vzorky atď.

Cieľom príspevku bolo charakterizovať dĺžku vlákien a chemické zmeny extraktívnych látok, lignínu, polysacharidov drevín jelše lepkavej – JL (*Alnus glutinosa* L.) a brezy bradavičnatej – BB (*Betula pendula* Roth.) pri ich tepelnom zaťažení po teplotu vzplanutia a vznietenia.

¹ Martin Zachar, Ing., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarna ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: zachar@tuzvo.sk.

² Iveta Čabalová, doc., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra chémie a chemických technológií, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: cabalova@tuzvo.sk.

1. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

1.1 Použitý materiál

Vzorky dvoch drevín, jelše lepkavej – JL (*Alnus glutinosa* L.), brezy bradavičnatej - BB (*Betula pendula* Roth.) s rozmermi 20 × 20 × 10 mm (STN ISO 871: 2010), ktoré boli pripravené z kmeňovej časti stromov, sa pred skúškou kondicionovali pri teplote 23±2 °C a relatívnej vlhkosti 50±5 % počas minimálne 40 hodín, v súlade s STN EN ISO 291. Povrch vzoriek nebol opracovaný ďalším spôsobom.

1.2 Požiarno-technické charakteristiky

Na stanovenie teploty vzplanutia a vznietenia bola použitá norma STN ISO 871. Podstatou skúšky je zahrievanie materiálu v zahrievacej komore pri rôznych teplotách. Priložením malého zapaľovacieho plameňa nasmerovaného na otvor krytu teplovzdušnej pece sa zapália uvoľnené plyny a stanoví sa teplota vzplanutia. Teplota vznietenia sa stanoví rovnako ako teplota vzplanutia, ale bez zapaľovacieho plameňa. Priebeh teploty v peci sa meria pomocou termočlánkov (typ K) s priemerom 0,5 mm, na zaznamenávanie teplôt sa používa data logger ALMEMO® 710.

Z jednotlivých drevín bolo pred samotným stanovením teploty vzplanutia a vznietenia odobratých po päť vzoriek pre stanovenie vlhkosti a hustoty (tab. 1).

Tab. 1.: Vlhkosť a hustota vzoriek pred tepelným zaťažením.

Drevina	Vlhkosť (%)	Hustota (%)
JL	6,75	538,50
BB	6,55	621,20

1.3 Chemické zloženie

Pred chemickými analýzami boli vzorky (pôvodné, po bod vznietenia a po bod vzplanutia) dezintegrované a sitovaním roztriedené na frakcie. Na chemické analýzy bola použitá frakcia 0,5 až 1,0 mm. Extraktívne látky boli stanovené v Soxhletovej aparátúre zmesou etanolu a toluénu (2:1) podľa normy ASTM D 1107-96. Lignín bol stanovený podľa normy ASTM D 1106-96, celulóza podľa SEIFERTA (1956) a holocelulóza podľa WISEA et al. (1946).

1.4 Dĺžka vlákien

Na stanovenie dĺžky vlákien bol použitý prístroj L&W Fiber Tester, ktorý sa v praxi využíva pre pokročilú analýzu rozmerov vlákien. Meranie na prístroji je založené na princípe dvojdimenzionálnej obrazovej technológii. Technológia merania je automatizovaná, čo umožňuje častú a rýchlu analýzu kvality buničiny. Prístroj meria vlastnosti vlákien ako sú: dĺžka a šírka vlákien, faktor tvaru (pomer zobrazenej dĺžky-spojnice medzi koncami vlákien ku skutočnej

dĺžke vlákna-dĺžka pozdĺž obrysu vlákna), jemný podiel (vlákna do 0,1 resp. 0,2 mm), coarseness (hmotnosť vlákien v µg na jednotku dĺžky vlákna) (LORENTZEN-WETTRE, 2012).

2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

2.1 Požiarno-technické charakteristiky

Na základe stanovenia teploty vzplanutia a vznietenia jednotlivých vzoriek v časovom intervale do iniciácie plameňového horenia, môžeme odvodiť ich odolnosť a správanie sa v čase vzniku požiaru a jeho následnom rozvoji. Na základe stanovených hodnôt teploty vzplanutia a vznietenia je možná aplikácia dát pre potreby modelovania požiarov v laboratórnej mierke, resp. pri zisťovaní príčin vzniku požiarov, pre potvrdenie, alebo vyvrátenie iniciácie daného materiálu od zdrojov prítomných na požiarisku.

U vzoriek jelše bola stanovená teplota vzplanutia 326,44 °C a u brezy 321,16 °C. Čas do vzplanutia vzoriek jelše bol kratší (464,80 s) a u brezového dreva dosiahol 509,60 s. Teploty vzplanutia testovaných vzoriek sú porovnateľné, ale vyšší čas (o 44,8 s) do vzplanutia u vzoriek z brezy vypovedá o jej vyššej termickej stabilite pri pôsobení sálavého tepla (Tab. 2).

Pri vzorkách jelše sme zaznamenali teplotu vznietenia 407,87 °C a u brezy 409,30 °C. Pri samotnom stanovení tejto teploty je dôležitým faktorom aj časový interval dosiahnutia vznietenia. Vypovedá o odolnosti materiálu voči tepelnému zaťaženiu v čase, pri vzorkách jelšového dreva bol kratší (357,20 s) a u brezového dreva dosiahol hodnotu 360,20 s. Teplota aj čas do vznietenia bol pri jednotlivých drevinách porovnateľný (Tab. 2).

Tab. 2.: Teplota vznietenia a vzplanutia vzoriek.

Drevina	Teplota Vznietenia (°C)	Čas do Vznietenia vzoriek (s)	Teplota vzplanutia (°C)	Čas do vzplanutia vzoriek (s)
JL	407,87	357,20	326,44	464,80
BB	409,30	360,20	321,16	509,60

2.2 Chemická analýza vlákien

Z výsledkov chemických analýz vyplynulo, že najstabilnejšie zložky drevín sú celulóza a lignín a najmenej stabilné sú hemicelulózy (Tab. 3).

Tab. 3.: Množstvá extraktívnych látok, celulózy, holocelulózy a lignínu v analyzovaných vzorkách (výsledky sú v % a.s. dreva).

Drevina	Vzorka	Extraktívne látky	Celulóza	Holocelulóza	Lignín
JL	pôvodná	10,32	34,68	76,67	21,01
	VZP	6,84	67,63	59,10	43,22
	VZN	5,21	84,22	63,64	69,47
BB	pôvodná	5,89	33,87	85,13	17,15
	VZP	8,60	56,08	58,35	31,44
	VZN	6,03	77,31	62,23	58,33

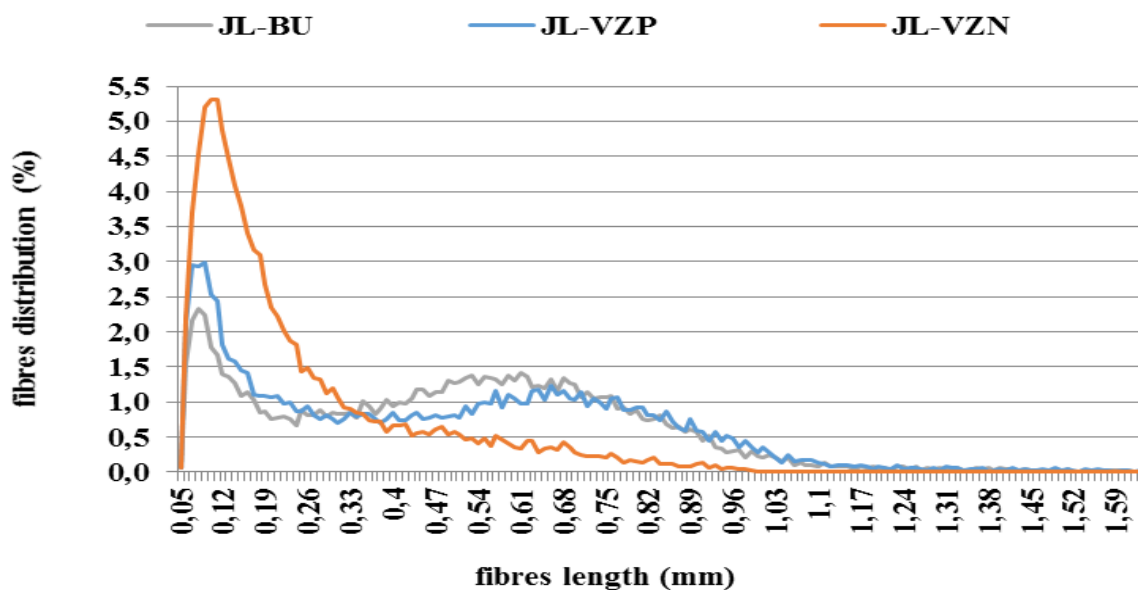
Účinky tepelnej degradácie na množstvo extraktívnych látok môžeme rozdeliť do dvoch skupín. V prvej skupine vidíme nárast hodnôt pri teplote vzplanutia (BB) oproti nezaťaženej vzorke, a v druhej pokles (JL). Podobné výsledky sme zaznamenali aj pri iných drevinách, kde sme použili rovnaké tepelné zaťaženie (ČABALOVÁ, ZACHAR 2016). Výťažok extraktívnych látok je zvýšený predovšetkým o produkty termického rozkladu lignínovej makromolekuly (FENGEL, PRZYKLENK 1970). Zuhorňatenie dreva (pri teplote VZN) spôsobilo pokles extraktívnych látok z dôvodu ich menšej rozpustnosti v organických rozpúšťadlách, ktorá je spôsobená

kondenzačnými reakciami. Pokles extraktívnych látok v zuhorňatej vrstve bol zistený aj pri iných spôsoboch termického zaťaženia (KAČÍK et al. 2006, TUMEN et al. 2010).

Nárast množstva celulózy je z dôvodu zmien v jej štruktúre, pretože dochádza k jej zuhorňataniu a zosieťovaniu (TJEERDSMA et al. 1998, ESTEVES et al. 2008, KUČEROVÁ et al. 2009). Nárast množstva lignínu je z dôvodu jeho väčšej termickej stability v porovnaní so sacharidmi, ako aj v dôsledku jeho kondenzácie (ČABALOVÁ et al. 2013). Pri termickej degradácii dreva po teplote VZP a VZN došlo k odbúraniu polysacharidov (holocelulóza) cca 20 - 30 %.

2.3 Dĺžka vlákien

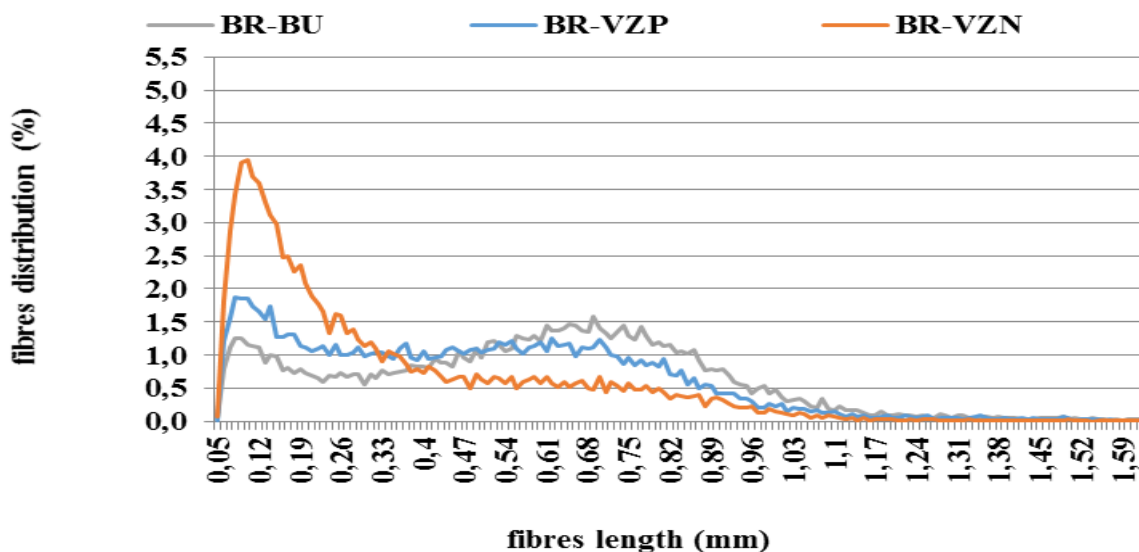
Z výsledkov analýzy vlákien (Obr. 1, 2) je zrejmé, že termické zaťaženia ovplyvňuje ich dĺžku, a to tým spôsobom, že dochádza k zvyšovaniu podielu vlákien v kratších frakciách. U pôvodnej vzorky sa najväčší podiel vlákien nachádzal v dĺžkovej triede od 0,51-1,00 mm.



Obr. 1.: Dĺžka vlákien jelše

U vzorky jelše (Obr. 1) došlo, z pohľadu dĺžky vlákien iba k miernym zmenám pri bode VZP, pričom vo frakcii od 0,51-1,00 mm sa u pôvodnej vzorky nachádzalo 46,07 % vlákien, u vzoriek po bod VZP 42,46 % (čo predstavuje pokles iba o 7,84 %), naproti tomu vzorky po bod VZN obsahovali v tejto frakcii iba 12,02 % (pokles o 73,91 %).

Vo frakcii od 0,05-0,50 mm sa u pôvodnej vzorky nachádzalo 49,87 % vlákien, u vzoriek po bod VZP 52,85 % a u vzoriek po bod VZN 87,98 % vlákien.



Obr. 2: Dĺžka vlákien brezy

U brezy (Obr. 2) sa u pôvodných vzoriek nachádzalo v dĺžkovej triede od 0,51-1,00 mm 54,49 % vlákien, u vzoriek po bod VZP 41,49 % (pokles o 23,86 %) a u vzoriek po bod VZN 22,60 % (pokles o 58,52 %) vlákien. Naopak v dĺžkovej triede od 0,05-0,50 mm došlo k nárastu podielu vlákien v tejto frakcii vplyvom termického zaťaženia, pričom u pôvodnej vzorky sa nachádzalo 38,23 % vlákien, u vzoriek po bod VZP 53,78 % a u vzoriek po bod VZN 75,49 %.

ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov získaných pri termickej degradácii drevín jelše a brezy teplotou vznietenia a vzplanutia vyplývajú nasledovné závery:

- množstvo lignínu a celulózy narastá pri vyššej teplote termického zaťaženia,
- množstvo extraktívnych látok u dreviny breza je pri teplote VZP vyššie v porovnaní s termicky nezaťaženým drevom, avšak v zuhoľnatenom dreve (pri teplote VZN) dochádza k ich poklesu, u dreviny jelša množstvo extraktívnych látok s vyššou teplotou termického zaťaženia klesalo,
- polysacharidový podiel (holocelulóza) sa výrazne odbúrava vplyvom termického zaťaženia po bod VZP a VZN o cca 20 - 30%, množstvo odbúraného podielu závisí od výšky teploty pri termickom zaťažení,
- celulóza podlieha zuhoľnateniu, čo sa spolu s kondenzovaným lignínom prejavuje v jej zvýšenom množstve pri stanovení podľa Seiferta v termicky degradovanom dreve,
- dĺžka vlákien termicky zaťažených drevín sa

znižuje, čo sa prejavilo znížením podielu dlhších a zvýšením podielu kratších frakcií vlákien (od 0,05 – 0,50 mm).

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Dobudovanie centra excelentnosti: Adaptívne lesné ekosystémy, ITMS: 26220120049, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja (50 %) a táto práca bola tiež podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12 (50 %).

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] ASTM D 1106 – 96: 2001: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood.
- [2] ASTM D 1107 – 96: 2013: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood.
- [3] ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., ORAVEC, M. 2013. The influence of radiant heating on chemical changes of spruce wood. In Acta Facultatis Xylologiae Zvolen, 55(2): 59–66, 2013, ISSN 1336–3824.
- [4] ČABALOVÁ, I., ZACHAR, M. 2016. Charakterizácia zmien vybraných fyzikálno-chemických vlastností rýchlorastúcich drevín po termickom zaťažení. In: Zem v pasci? Aplikácie analytických metód v environmentálnom a požiarnom inžinierstve, 12.-14. septembra 2016 Hodruša-Hámre, SR, 91-98, ISBN 978-80-228-2888-8.

- [5] ESTEVER, B., DOMINGOS, I., PEREIRA, H. 2008. Pine wood modification by heat treatment in air. In *Bioresources*. 3(1): 142-154, 2008, ISSN 1930-2126.
- [6] FIGUEROA, M.JM., de MORAES, P.D. 2009. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. In *Ambiente Construído*, 2009, 9(4):157-187.
- [7] FENGEL, D., PRZYKLENK, M. 1970. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C. Fünfte Mitteilung: Einfluss einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 28: 254-263, 1970.
- [8] CHOVANEC, D., OSVALD, A. 1992. Thermal degradation of wood. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1992, 59 s. ISBN 80-228-0175-5.
- [9] KAČÍK F., KAČÍKOVÁ D., BUBENÍKOVÁ T. 2006. Spruce wood lignin alteration after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose Chem. Technol.* 40(8): 643-648, 2006, ISSN 0576-9787.
- [10] KORYTÁROVÁ, O., OSVALD, A. 1998. Zmeny v štruktúre kruhovitopórovitých drevín spôsobené vysokými teplotami. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 1998. 54 s. ISBN 80-228-0669-2.
- [11] KUČEROVÁ V., KAČÍK F., SOLÁR R., SIVÁK J. 2009. Porovnanie rôznych metód stanovenia celulózy po termickej degradácii smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 51(1): 5-10, 2009, ISSN 1336-3824.
- [12] LORENTZEN - WETTRE, L&W Fibertester, 2012, [online], [cit. 2013-12-15], Dostupné na : http://seanz.com/assets/Pulp%20Testing/LW_Fiber_Tester_912.pdf.
- [13] OLTEAN, L., TEISCHINGER, A., HANSMANN, CH. 2007. Influence of temperature on cracking and mechanical properties of wood during wood drying – a review. In *BioResources*, 2007, 2(4): 789-811.
- [14] SEIFERT V. K. 1956. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Rein-Cellulose. *Das Papier*, s. 301-306.
- [15] STN ISO 871: 2010: Plasty. Stanovenie zápalnosti v teplovzdušnej peci. Úrad pre normalizáciu, metrológiu a skúšobníctvo SR.
- [16] STN EN ISO 291: 2008: Plasty. Štandardné prostredie na kondicionovanie a skúšanie.
- [17] TJEERDSMA, B.F., BOONSTRA, M., PIZZI, A., TEKELY, P., MILITZ, H. 1998. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. In *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 149-153, 1998, ISSN 0018-3768.
- [18] TUMEN I., AYDEMIR D., GUNDUZ G., UNER B., CETIN H. 2010. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. *Bioresources*, 5(3): 1936-1944, 2010, ISSN 1930-2126.
- [19] WISE L.E., MURPHY M., D'ADDIECO A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fraction and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses. *Paper Trade J.*, 122: 35-43, 1946, ISSN 0031-1197.
- [20] ZACHAR, M. 2009. Vplyv ohrevu na termickú degradáciu vybraných druhov dreva. 1. vyd. Zvolen. Technická univerzita vo Zvolene, 2009, 96 s.