

## METODY ANALIZY TERMICZNEJ W CHEMII DREWNA

*Martin Košik*

Katedra Włókiennictwa, Celulozy i Papieru, Wydział Chemiczno-Technologiczny  
Słowackiej Wyższej Szkoły Technicznej w Bratysławie

Metody termoanalityczne obejmują znaczną liczbę technik doświadczalnych przeznaczonych do badania zmian struktury, własności i składu substancji, które powstają podczas ich ogrzewania lub oziębiania. Chodzi w zasadzie o 2 rodzaje zmian:

a) procesy I grupy, odnośnie których obowiązuje:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \alpha v;$$

gdzie:

$H$  — entalpia,  $T$  — temperatura,

$C_p$  — pojemność cieplna,  $v$  — objętość właściwa,

$\alpha$  — współczynnik rozszerzalności objętościowej.

b) procesy grupy II, przy których energia cieplna nie jest przyjmowana, ani uwalniana, ale zmiany w strukturze powodują nagłą zmianę pojemności cieplnej (zeszklenia itp.).

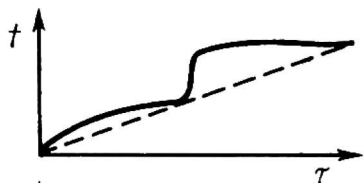
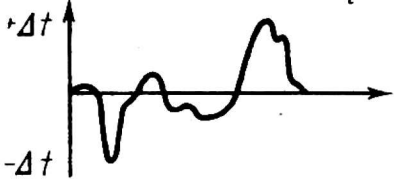
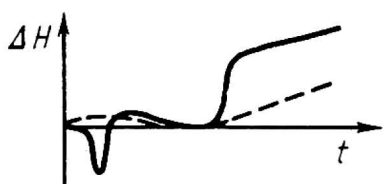
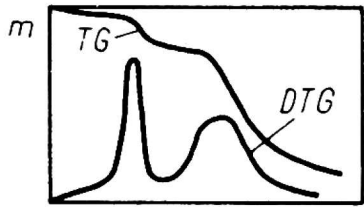
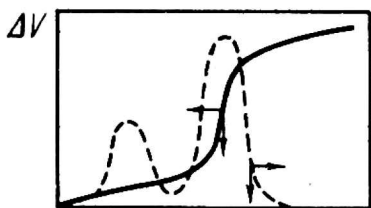
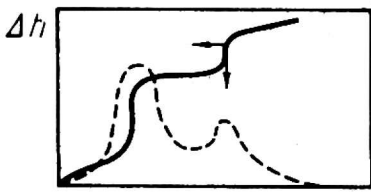
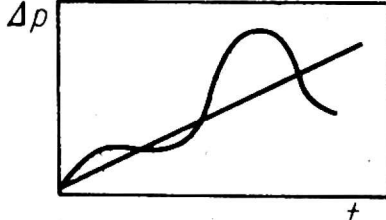
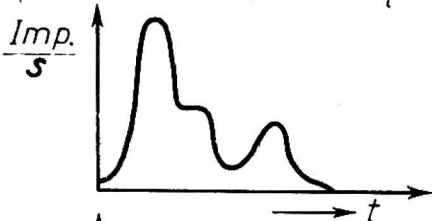
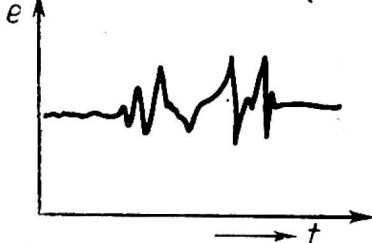
Drewno jako złożony układ substancji daje skomplikowane termogramy, których interpretacja jest bardzo trudna (wymagane są dodatkowe dane doświadczalne, kombinacja kilku technik).

Niezależnie od tego istnieją przypadki, kiedy za pomocą metod termoanalitycznych uzyskuje się cenne informacje o własnościach drewna i jego składnikach, o procesie ich termicznej destrukcji oraz paleniu i to także w takich przypadkach, kiedy pozostałe techniki doświadczalne stają się mało przydatne.


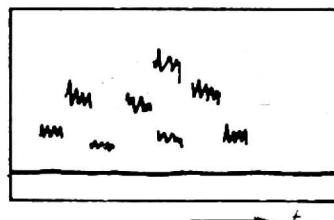
Przegląd metod termoanalitycznych i ich zastosowanie w badaniu drewna, ewentualnie jego izolowanych składników, podany jest w tabeli 1.

Znane są liczne inne metody analizy termicznej: ETA — elektryczna analiza termiczna, OTA — optyczna analiza termiczna, MTA — masowa (mass spectrometrie) analiza termiczna itp., ale systematyczne stosowanie tych technik w badaniu drewna nie jest obecnie znane.

## Przegląd metod analizy termicznej (thermal analysis)

Skrót	Nazwa	Szkic termogramu	Pierwsze zastosowanie do drewna i jego składników
TA	klasyczna analiza termiczna		Klason P. [22] 1914
DTA	różnicowa analiza termiczna (differential thermal analysis)		Sergejeva V.N., Domburg G.E. 1954 [34, 5]
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa (differential scanning calorimetry) (different. calor. analysis)		Beall F.C. [3] 1970
TG	termograwimetria		Tang W.K. [41] 1960
GEA	analiza uwolnionych gazów (gas evolution analysis)		Madorsky S.L. (celuloza) 1956 [27]
TD	termodylatometria		Goring D.A. [16] 1963
TTA (DA)	ciśnieniowa analiza termiczna (Druckanalyse)		Patzak V. [28] 1971
EMTA	emanacyjna analiza termiczna		Tolgyessy J. Košik M. [45] 1974
EPRTA	analiza widm EPR podczas ogrzewania		Domburg G.E., Košik M. [8] 1968

cd. tab. 1

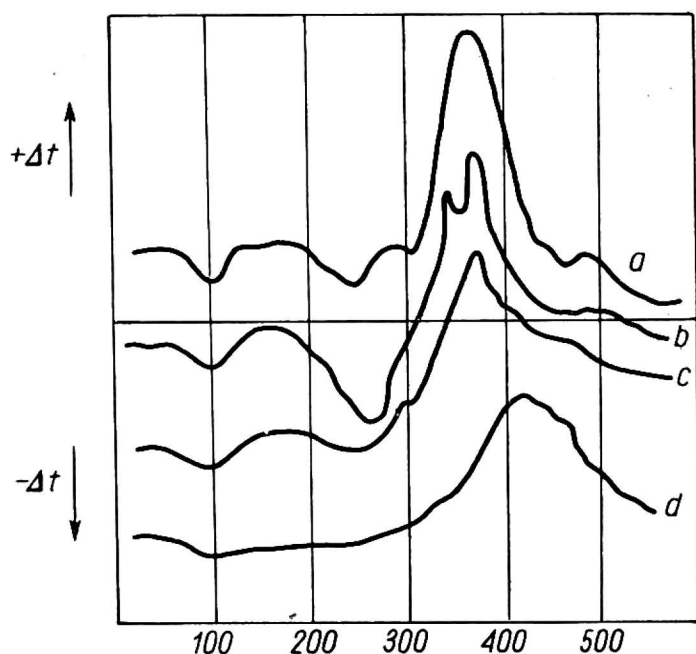
Skrót	Nazwa	Szkic termogramu	Pierwsze zastosowanie do drewna i jego składników
PPCh	pirolityczna chromatografia gazowa		Reiser V., Košik M. [31] 1968
TF	termofraktografia		Stahl E., Nimz H. lignina [39] 1973

#### ROZWÓJ METOD ANALIZY TERMICZNEJ I ICH ZASTOSOWANIE W BADANIU DREWNA

Metoda T A. Pierwsze zastosowanie analizy termicznej drewna związane jest z kadaniem procesu zwęglania [19, 22, 47]. Chodzi o obserwowanie temperatury równomiernie ogrzewanej próbki (tab. 1), co po raz pierwszy zastosował Le Chatelier (1886). Klason [22] w temperaturze  $270^{\circ}\text{C}$  stwierdził występowanie silnej reakcji egzotermicznej rozkładu drewna. Wyniki tych obserwacji stały się podstawą przy opracowaniu technologii produkcji węgla drzewnego. Szczegółowsze wyniki termicznej analizy drewna uzyskali: Winter [47], Hollings i Cobb [19], którzy określili dokładniej temperatury licznych egzotermicznych maksimów ( $180 - 190^{\circ}\text{C}$ ,  $270 - 300^{\circ}\text{C}$ ,  $420 - 510^{\circ}\text{C}$ ).

Metoda D T A. Roberts-Austen (1891 r.) udoskonalił metodę analizy termicznej przez zastosowanie różnicowego termoelementu, który mierzy różnicę pomiędzy temperaturą próbki badanej i próbki wzorcowej. Dzięki Kurnakovowi i Bergowi metoda ta rozpowszechniła się w Związku Radzieckim, a od 1954 r. stosowana jest systematycznie w badaniu drewna i jego składników w IChD Łotewskiej SSR w Rydze [5 - 7, 11, 34 - 36]. W 1957 r. metoda DTA stosowana była w badaniu drewna także w innych laboratoriach ZSRR [20], a od 1960 r. publikuje się wyniki DTA drewna i materiałów pokrewnych, uzyskane w różnych pracowniach z zastosowaniem rozmaitych technik aparaturowych i warunków analizy [1, 4, 12, 13, 21, 23, 29, 32, 33, 42 - 44].

W metodzie DTA drewna dotychczas nie jest rozwiązany problem odpowiedniej próbki wzorcowej. Większość stosowanych substancji organicznych ma odmienne własności cieplne niż drewno i przy zastosowaniu dodatkowych technik dochodzi do wzajemnego oddziaływania pomiędzy składnikami drewna a próbką wzorcową.



Rys. 1. Termogram ligniny wykonany metodą kompensacji próbki wzorcowej na derywatografie (odważka 90 mg i szybkość ogrzewania 5°/min): *a* — próbka wzorcowe, *b* — lignina metanolowa *c* — MWL, *d* — lignina Klasona

Ciekawsze wyniki można uzyskać w DTA drewna i jego składników techniką kompensacji (rys. 1). Na przykład termogram drewna sporządzony przy użyciu holocelulozy, jako kompensacyjnej próbki wzorcowej, odpowiada ligninie natywnej. Jest to ciekawy sposób uzyskiwania określonych danych o ligninie bez konieczności jej izolacji [9, 10].

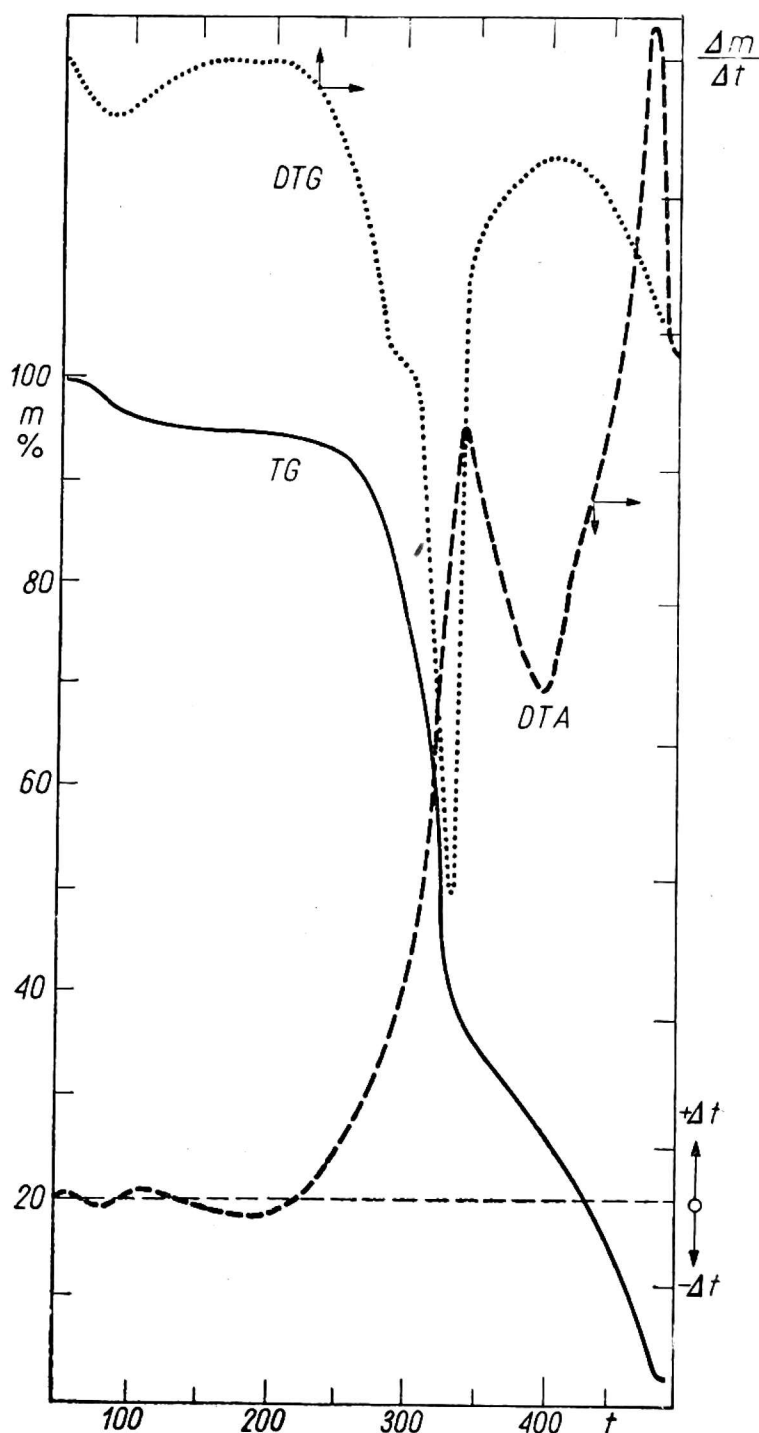
**Metoda DSC.** Znaczny postęp w metodach analizy termicznej wywarła konstrukcja kalorymetrów różnicowych (DSC), co rozwiązało trudności związane z zastosowaniem DTA jako metody ilościowej. DSC dla drewna i jego składników wprowadził Beall.

**Metoda TG.** Według dostępnych danych literaturowych dynamiczną termogravimetrię zaczęto najwcześniej stosować do badania drewna w FPL, Madison. Wyniki badań porównano z wynikami uzyskanymi metodami izotermicznymi [4, 13, 29, 41 - 44] DTA + TG + (DTG).

Obecnie w handlu dostępna jest znaczna liczba przyrządów, które pozwalają zastosować jednocześnie (z jednej próbki) DTA + TG [4, 13, 29, 42 - 44]. Rozwój obu metod nastawiony jest na uzyskiwanie informacji ilościowych w określonych warunkach. W badaniach drewna szczególnie

ważną rolę odgrywa określona atmosfera (usunięcie tlenu z mikroporów drewna). Inny problem związany jest z wyborem wielkości odważki. Stosując duże odważki, otrzymuje się wyniki analiz zniekształcone procesami dyfuzyjnymi (obliczone parametry kinetyczne zależne są od warunków analizy). Natomiast użycie ekstremalnie małych odważek ( $\sim 1$  mg) połączone jest z trudnościami ze względu na homogeniczność drewna i czułość dostępnej techniki badawczej [37].

Na rysunku 2 przedstawiony jest przykład jednoczesnej analizy DTA + TG + DTG drewna wykonanej przy przepływie powietrza w aparacie Termoanalizator Mettler 1. Przyrząd umożliwia uzyskanie powtarzalnych termogramów w różnych warunkach.



Rys. 2. Termogram drewna (odważka 7 mg, przepływ powietrza 7 l/godz, szybkość ogrzewania  $10^\circ/\text{min}$ )

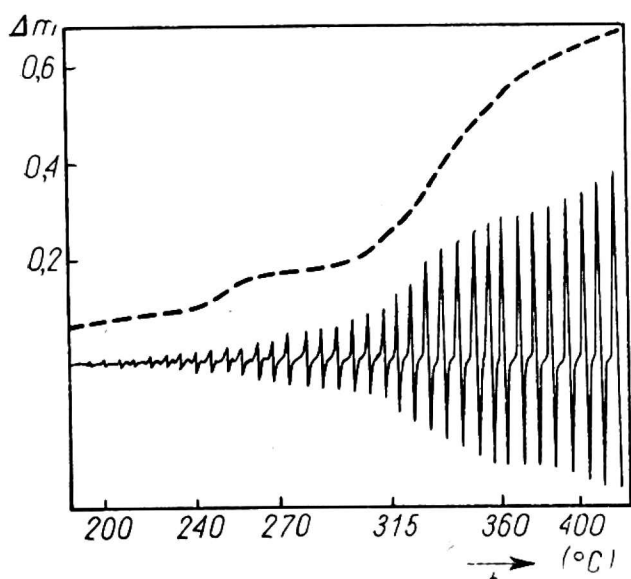
**Metoda GEA.** Skróttem tym oznacza się metody, które dają informację o produktach lotnych powstających podczas dynamicznego ogrzewania próbki. Tworzenie produktów lotnych śledzi się poprzez analizę objętościową, grawimetrycznie po kondensacji (inwersyjna TG), za pomocą czujnika przewodzącego lub detektora masowego MTA itp. Madorský zastosował GEA do badania kinetyki pyrolizy celulozy [27]. Metoda ta przydatna jest przy śledzeniu palności drewna.

**Metoda TD.** Wprowadzenie termodylatometrii w pracach badawczych drewna i jego składników nasuwało pewne wątpliwości interpretacyjne [17, 22]. Dzisiaj można stwierdzić, że ta stosunkowo prosta technika daje informacje o zmianach w strukturze drewna i jego składników w zakresie temperatur 30 - 250°C.

**Metoda TTA.** Patzak [28] zastosował do drewna TTA w kombinacji z innymi metodami analizy termicznej. Uzyskane wyniki pomagają uściślić przebieg rozkładu termicznego i spalania drewna.

**Metoda EMTA** [2]. Wyniki EMTA drewna nie były dotychczas opublikowane. Według naszych wstępnych doświadczeń z kryptonowym metodą dyfuzyjną drewnem ( $^{85}\text{Kr}$ ) [46] można uzyskać cenne informacje o fizykochemicznych własnościach drewna, zmianach w jego drobnej strukturze porowatej oraz własnościach powierzchni wewnętrznej [45].

**Metoda EPR-TA.** Obserwowanie widm EPR podczas ogrzewania drewna i jego składników daje ważne informacje o powstawaniu paramagnetycznych cząsteczek aktywnych [24]. W większości obserwowanych próbek przebieg narastania koncentracji cząstek aktywnych jest proporcjonalny do powstawania produktów lotnych (rys. 3).



Rys. 3. Widma EPR i ubytek wagowy (TGA) holocelulozy ogrzewanej z szybkością 6°/min w strumieniu azotu 50 ml/min

**Metoda PPCh.** Zastosowanie chromatografii pyrolizowej rozpowszechnione jest w analizie drewna, papieru i innych materiałów celulozowych. Publikowane wyniki dotyczą jednakże izotermicznego prowadzenia pyrolizy. W naszym laboratorium używane jest urządzenie, które pozwala analizować produkty lotne podczas ogrzewania dynamicznego, w określonych przedziałach temperaturowych lub w temperaturach termooanalitycznych pików [30].

**Metoda TF.** Jest to sposób analizy produktów rozkładu termicznego, w którym stosuje się ogrzewanie dynamiczne i chromatografię cienkowsarstwową [40]. Stahl i Nimz [39] zastosowali tę metodę do badania ligniny, ale można ją z korzyścią zastosować także do analizy pierwotnych produktów smołowych rozkładu termicznego węglowodanowych składników drewna.

Zastosowanie odpowiednich metod analizy termicznej w badaniu drewna przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Możliwości zastosowania metod analizy termicznej przy badaniu drewna

Kierunek badania	Odpowiednia metoda	Literatura
Zwęglanie drewna	DTA, TG, DTG, DSC, OTA, EMTA	19, 22, 47
Palenie	DTA, TG, DTG, GEA, DSC, PPCh, EPR-TA, TTA	4, 13, 18, 26, 28, 32, 41-43
Piroliza, spalanie, piroliza katalizowana	DTA, TG, DTG, PPCh, DSC, EPR-TA, TF	18, 29, 35, 36
Stabilność termiczna	DTA, TG, DTG, GEA, PPCh, EPR-TA, TTA	12, 27, 33, 44, 25
Modyfikacja chemiczna	DTA, TG, PPCh, EMTA, TF	25, 39
Modyfikacja strukturalna	DTA, TD, OTA, DSC, EMTA	16, 17, 45
Dezaktywizacja, reaktywność (ligniny)	DTA, EMTA, TG, DTG, TD, EPR-TA	9, 10
Układy wieloskładnikowe (papier) (woodplastic-combination)	DTA, TG, PPCh, TF	25, 26, 38
Chemotaksonomia	PPCh, TF	14

#### LITERATURA

1. Arseneau D. F.: Can. J. Chem. 39, 1915, 1961.
2. Balek V.: Anal. Chem. 42, 16 A, 1970.
3. Beall F. C.: Differential Calorimetric Analysis of Wood, FPL Madison Res. Pap. 53705, 1970.
4. Browne F. L., Tang. W. K.: Fire Res. Abstr. Rev. 4, 76, 1962.
5. Domburg G. E.: (kand. disert.). Riga 1962.

6. Domburg G. E., Sergejeva V. N.: *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* 5, 625, 1964.
7. Domburg G. E. i wsp.: *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* 12, 52, 1966.
8. Domburg G. E., Košik M.: *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* 14, 497, 1968.
9. Domburg G. E., Sergejeva V. N., Košik M.: *Chimija drevesiny* 2, 27, 1968.
10. Domburg G. E., Sergejeva V. N., Košik M.: *Chimija drevesiny* 2, 33, 1968.
11. Domburg G. E. i wsp.: *Thermal anal.* N. Y. 1, 623, 1969.
12. Domanský R., Rendoš F.: *Holz Roh- Werkstoff* 20, 473, 1962.
13. Eickner H. W.: *Forest Prod. J.* 12, 194, 1962.
14. Erdtman H.: *Some aspects of chemotaxonomy Chemical plant taxonomy*, AP London, New York 1963.
15. Fusako Abe.: *J. Jap. Wood Res. Soc.* 14, 98, 1968.
16. Goring D. A.: *Pulp Paper Mag. Can.* 64, T. 517, 1963.
17. Goring D. A.: *Glass transition Paper Res. Inst. Can.* 555, 1966; *Cellulose Chem. Technol.* 1, 277, 1967.
18. Heinrich H. J., Kaesche-Krisher B.: *Brennstoff Chem.* 43, 142, 1962.
19. Hollings H., Cobb J. W.: *J. Chem. Soc.* 1106, 1915.
20. Išakov Ch. A.: *Gidroliz i lesochim. prom.* 10 (8), 18, 1957.
21. Keylwerth R., Christoph N.: *Materialprüfung* 2 (8), 281, 1960.
22. Klason P.: *J. prakt. Chem.* 90, 413, 1914; *Z angew. Chem.* 22, 1205, 1909; 23, 1252, 1910.
23. Košik M. i wsp.: *Holzforsch. Holzrwerwert.* 20, 15, 1968.
24. Košik M.: *Praca habilitacyjna*, Bratislava 1971.
25. Košik M. i wsp.: *Cellulose Chem. Technol.* 6, 589, 1972.
26. Košik M. i wsp.: *III Międzynarodowa konferencja o niepalności, Vysoké Tatry* 1974.
27. Madorsky S. L. i wsp.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56, 343, 1956.
28. Patzak V.: *VDI-Forsch-Heft* 552, 1972.
29. Pialkin V. N., Slavjanskij A. K.: *Lesnoj Žurnal* 9 (1), 127, 1966.
30. Reiser V., Košik M.: *Holzforsch. Holzverwert.* 26, 476, 1968.
31. Reiser V., Košik M.: *Patent czechosłowacki* 135842, 1969.
32. Roberts A. F., Clough G.: *Thermal Decomp. of Wood IX Inter. Symp. on Combustion* N. Y. 1963.
33. Sandermann W., Augustin H.: *Holz Roh- Werkstoff* 21, 305, 1963.
34. Sergejeva V. N., Vajvads A. J.: *Izw. Akad. Nauk Latv. SSR, Ser. Chim.* 86 (9) 103, 1954.
35. Sergejeva V. N., Domburg G. E.: *Trudy Inst. Les. Choz. Probl. AN Latv. SSR* 12, 155, 1957.
36. Sergejeva V. N., Domburg G. E.: *Trudy Inst. Les. Choz. Probl. AN Latv. SSR* 17, 83, 1959.
37. Simon J.: *J. Thermal Analysis* 5, 271, 1973.
38. Sneider R., Toppel O.: *Papier* 25, 12, 1971.
39. Stahl E., Nimz H.: *Holzforschung* 27, 89, 1973.
40. Stahl E.: *Z. Anal. Chem.* 261, 11, 1973.
41. Tang W. K.: *Study of the Effect Chem. Treatm. on the Thermal Decomposition of Wood*, FPL-Rep. Madison 1960.
42. Tang W. K., Neill W. K.: *J. Pol. Sci. C* (6), 65, 1964.
43. Tang W. K., Eickner H. W.: *U. S. Forest Serv. Res. Paper Madison* 82, 1968.
44. Tomek A., Liptay G., Simon J.: *Holz Roh- Werkstoff* 26, 45, 1968.
45. Tollgyessy J., Košik M.: *Radiochem. Radioanal. Letters.* 1973.
46. Uher M., Tolgyessy J.: *Isotopen praxis (w druku).*
47. Winter H.: *Brennstoff-Chem.* 7, 117, 1926.



*М. Кошик*

## МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

### Резюме

В химии древесины все чаще применяют термические методы анализа, а именно: дифференциальный термический анализ, термогравиметрию, дифференциальную термогравиметрию, дифференциальную калориметрию, пиролизную газовую хроматографию, термофактографию, анализ образования летучих веществ, радиометрический термический анализ, а также комбинации термических методов с массовыми. В докладе дан обзор и представлено развитие методов термического анализа, а также их применение в исследованиях древесины.

*M. Košík*

## METHODS OF THERMAL ANALYSIS IN WOOD CHEMISTRY

### Summary

In the field of wood chemistry, more and more frequently such methods of thermal analysis are used as: differential thermal analysis, thermogravimetry, differential thermogravimetry, differential calorimetry, pyrolytic gas chromatography, thermofactography, analysis of volatiles formation, thermal radiometric analysis, as well as combinations of thermal and mass methods. The paper is a review of thermal analysis methods development and application in wood research.