

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNYCH LIGNOMERU

Barbara Gos, Włodzimierz Lewandowski

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna
Pracownia Analiz Fizyko-Chemicznych SGGW-AR w Warszawie

1. WPROWADZENIE

Z materiałów przedstawionych na III Sympozjum Naukowym „Modyfikacja Drewna” z 1981 r. wynika, że po 36-miesięcznej ekspozycji lignomeru olszowego w agresywnych środowiskach gazowych (NO_2 , SO_2 , Cl_2 i HCl) zauważono zmiany zarówno w związkach ekstrahowanych wybranymi rozpuszczalnikami (metanol, 1-procentowy NaOH , woda zimna i gorąca) jak i w wytrzymałości na zginanie. Najbardziej agresywnym środowiskiem okazał się Cl_2 . Jednakże zachodzące zmiany w lignomerze były mniejsze dla badanych środowisk niż dla drewna sosnowego, natomiast na podstawie badań spektroskopowych (IR) stwierdzono, że korodujące czynniki gazowe nie naruszają struktury chemicznej polistyrenu, a oddziaływanie między polistyrenem a drewnem polega na tworzeniu słabych, ale występujących w dużej ilości wiązań. Badania IR przeprowadzono wyłącznie na lignomerze po ekstrakcji metanolem.

Celem naszej pracy są badania właściwości fizyczno-chemicznych lignomeru poprzez określenie:

- zawartości polistyrenu,
- wiązań między warstwą ochronną a drewnem,
- korozji tkanki drewna.

Materiałem doświadczalnym były trociny lignomeru olszowego magazynowane w warunkach laboratoryjnych oraz w atmosferze Cl_2 i HCl z poprzednio prowadzonych badań [2, 3]. Ponadto w celu porównania zachodzących zmian chemicznych i fizycznych wykonano dodatkowo badania na trocinach pozyskanych z drewna olszowego.

Zakres pracy obejmuje:

1. Oznaczenie w lignomerze oraz w drewnie olszy po ekstrakcji:

a) metanolem - zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie gorącej (barwniki, garbniki, niektóre cukry, pektyny, sole mineralne i inne),

b) metanolem oraz wodą gorącą - zawartości substancji rozpuszczalnych w 1-procentowym NaOH (niskocząsteczkowe polisacharydy),

c) metanolem, wodą gorącą i 1-procentowym NaOH - zawartości substancji nierozpuszczalnej w mieszaninie kwasu azotowego i etanolu (wg metody Kurschnera-Hoffera określającej zawartość celulozy w drewnie),

d) metanolem, wodą gorącą, 1-procentowym NaOH i mieszaniną kwasu azotowego i etanolu - zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie siarkowym (wg metody GOST 1856-46 oznaczania zawartości ligniny w masach celulozowych),

e) metanolem - zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie siarkowym (wg metody TAPPI, T13-m54 oznaczania zawartości ligniny w drewnie).

2. Analizę składników organicznych w lignomerze oraz w drewnie olszy przy pomocy metody spektroskopii cząsteczkowej. Pomiaru dokonano metodą spektroskopii w podczerwieni - aparatem firmy Carl Zeiss Jena model IR-75 na lignomerze oraz drewnie olszy po kolejnych ekstrakcjach (a,b,c,d,e,e₁).

3. Oznaczenie w wybranych ekstraktach (woda, 1-procentowy NaOH, kwas siarkowy) otrzymanych z lignomeru i drewna olszy składników mineralnych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Pomiaru dokonano aparatem firmy Instrumentation Laboratory Model 551.

2. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

2.1. Analiza wyników dotycząca zawartości polistyrenu

Ogółem wykonano ok. 40 widm IR w tym 30 dla lignomeru nie poddanego i poddanego działaniu Cl₂ i HCl oraz 10 widm dla drewna olszowego. Badania metodą spektroskopową dokonano na materiale doświadczalnym po kolejnych ekstrakcjach (a, b, c, d, e, e₁), o zmieniającym się składzie chemicznym materiału doświadczalnego (tab.1)

Średnie wyniki rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych substancji otrzymanych z materiału doświadczalnego po cyklicznej ekstrakcji wybranymi rozpuszczalnikami

Lignomer lub drewno olszy po ekstrakcji:

Rodzaj materiału doświadczalnego i środowiska	metanolem (frakcja a)	metanolem i H ₂ O gorącą (frakcja b)	metanolem, H ₂ O gorącą i 1-proc. NaOH (frakcja c)	metanolem, H ₂ O gorącą, 1-proc. NaOH i mieszaninę HNO ₃ +C ₂ H ₅ OH (frakcja d)	metanolem
Oznaczone związki, %:					
	rozpuszczalne w H ₂ O gorącej	rozpuszczalne w 1-proc. NaOH	rozpuszczalne w HNO ₃ +C ₂ H ₅ OH	nierozpuszczalne w H ₂ SO ₄ (rakcja e)	nierozpuszczalne w H ₂ SO ₄ (frakcja e ₁)
Lignomer przebywający w:					
- laboratorium	4,16	7,91	81,32	57,22	58,57
- atmosferze HCl	9,40	11,07	84,20	63,27	-
- atmosferze Cl ₂	11,00	11,63	84,15	53,14	-
Olsza sezonowana w laboratorium	3,73	19,82	59,62	ślady	38,90

Na uwagę zasługuje fakt, że wszystkie frakcje lignomeru nie poddanego oraz poddanego korozji gazowej mają nierozłożony polistyren. Wniosek taki wynika ze wszystkich widm IR.

Na rysunku 1 przedstawiono nałożone na siebie widma pierwszej frakcji (trociny po ekstrakcji metanolem) lignomeru drewna olszowego oraz widmo lignomeru frakcji (e). Frakcja (e) otrzymana z drewna olszowego całkowicie zhydrolizowała, a w hydrolizacie pozostały ślady ligniny (tab. 1). Pozostała w osadzie frakcja e i e₁ lignomeru (zawartość substancji nierozpuszczalnych w H₂SO₄) z charakterystycznymi ostrymi pasmami zinterpretowano jako odpowiadające drganiom:

a) walencyjnym wiązania węgiel-wodór charakterystycznym dla ugrupowania aromatycznego ($\nu(C-H)_{ar}$) występującym w zakresie 3100-3000 cm⁻¹,

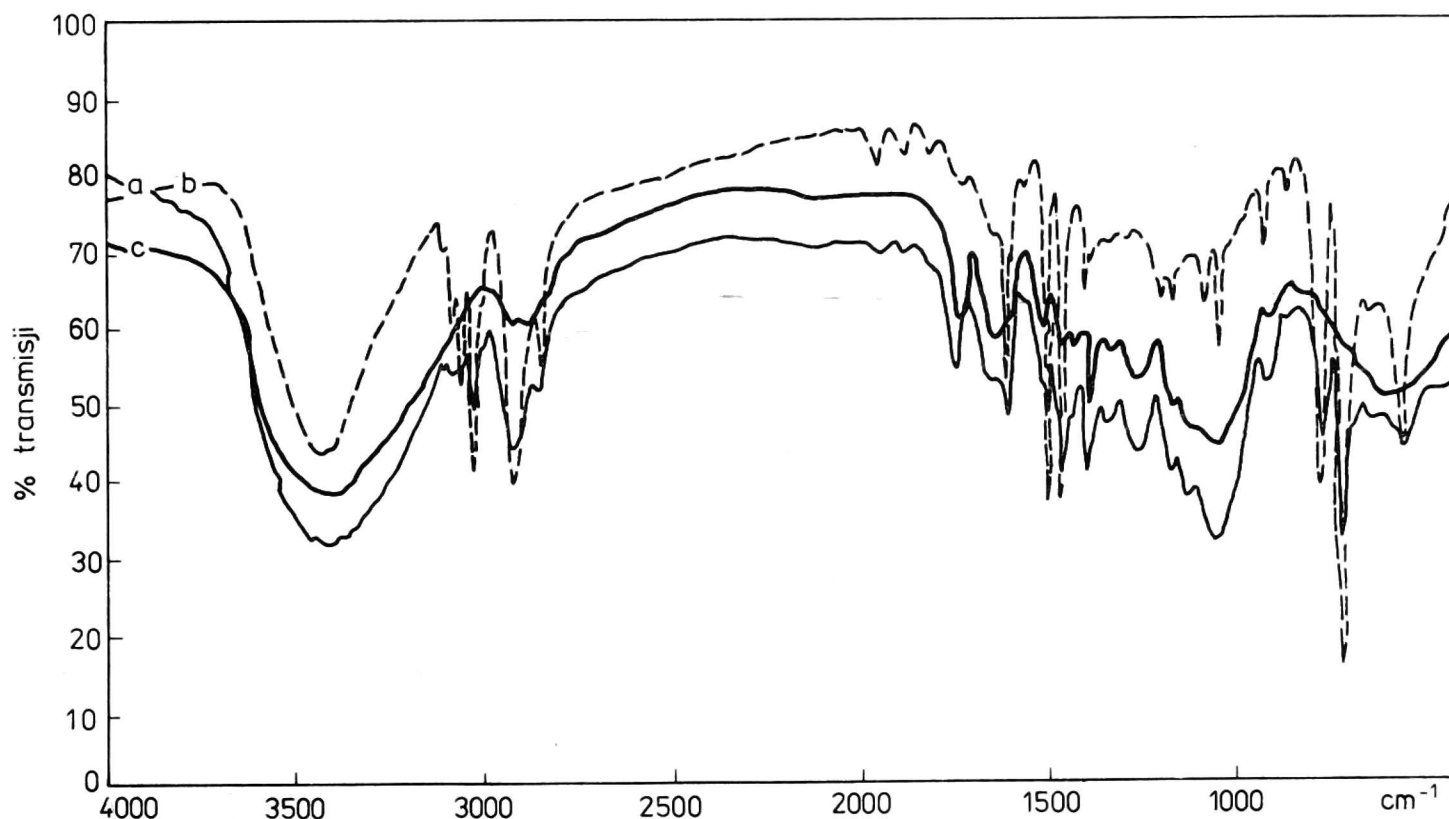
b) walencyjnym wiązania węgiel-wodór charakterystycznym dla ugrupowania alifatycznego ($\nu(C-H)_{alifat}$) występującym w zakresie 3000-2900 cm⁻¹,

c) walencyjnym półtorakrotnym wiązań węgiel-węgiel pierścienia aromatycznego ($\nu(C=C)_{ar}$) występującym przy 1603, 1495 i 1454 cm⁻¹,

d) charakteryzującym sposób podstawienia pierścienia aromatycznego w zakresie 800-700 cm⁻¹.

Wszystkie te pasma występują we wzorcowym polistyrenie. Niema natomiast ostrego pasma w zakresie 1650 cm⁻¹ charakterystycznego dla drgań walencyjnych podwójnego wiązania węgiel-węgiel ugrupowania alifatycznego ($\nu(C=C)_{alifat}$). Wskazuje to na brak niespolimeryzowanego styrenu w badanych frakcjach lignomeru.

Omówione fakty doświadczalne wykazują, iż polistyren do ostatniej frakcji (trociny po ekstrakcji metanolem, H₂O, 1-procentowym NaOH i mieszaniną HNO₃ i C₂H₅OH oraz H₂SO₄) związany jest z substancją stałą uzyskiwaną po kolejnych ekstrakcjach (tab. 1). Istotne różnice między widmami poszczególnych frakcji (zaznaczające się od frakcji c) występują tylko w stosunkach intensywności pasm polistyrenu do pasm tkanki drewna. Poczynając od frakcji trzeciej (trociny po ekstrakcji metanolem, H₂O i 1-procentowym NaOH) względna intensywność pasm polistyrenu wzrasta. Najbardziej intensywne pasma polistyrenu występują w widmach frakcji ostatniej (rys. 1). Wskazuje to na rosnący udział polistyrenu w stosunku do całości materiału stałego.



Rys. 1. Widmo w podczerwieni
 a - lignomer po ekstrakcji metanolem, b - lignomeru po ekstrakcji kwasem siarkowym, c - drewna olszowego

2.2. Analiza wiązań między warstwą ochronną (polistyrenem) a drewnem

Na rysunku 2 przedstawiono nałożone na siebie fragmenty dwu widm: czystego wzorcowego polistyrenu i ostatniej piątej frakcji - frakcja trocin lignomeru po ekstrakcji metanolem i kwasem siarkowym (lignomer po działaniu HCl). Pasma polistyrenu związanego z lignomerem prawie całkowicie pokrywają się z pasmami wzorcowego czystego polistyrenu. Na uwagę zasługuje fakt, że obserwuje się to we wszystkich frakcjach badanego lignomeru i niezależnie od uprzedniego działania środowiska agresywnego (Cl_2 i HCl). Pewne minimalne różnice rzędu 5 cm^{-1} występują tylko przy mniejszych liczbach falowych w zakresie $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Wymienione dane wskazują, iż polistyren nie wchodzi w reakcje z agresywnym środowiskiem i nie jest rozkładany pod wpływem drastycznych środków ekstrakcyjnych zastosowanych w doświadczeniu, takich jak wodorotlenek sodowy, kwas azotowy, kwas siarkowy. Gdyby bowiem nastąpiły:

a) depolimeryzacja polistyrenu - widmie IR ukazałyby się ostre pasma w zakresie 1650 cm^{-1} pochodzące od drgań deformacyjnych po-

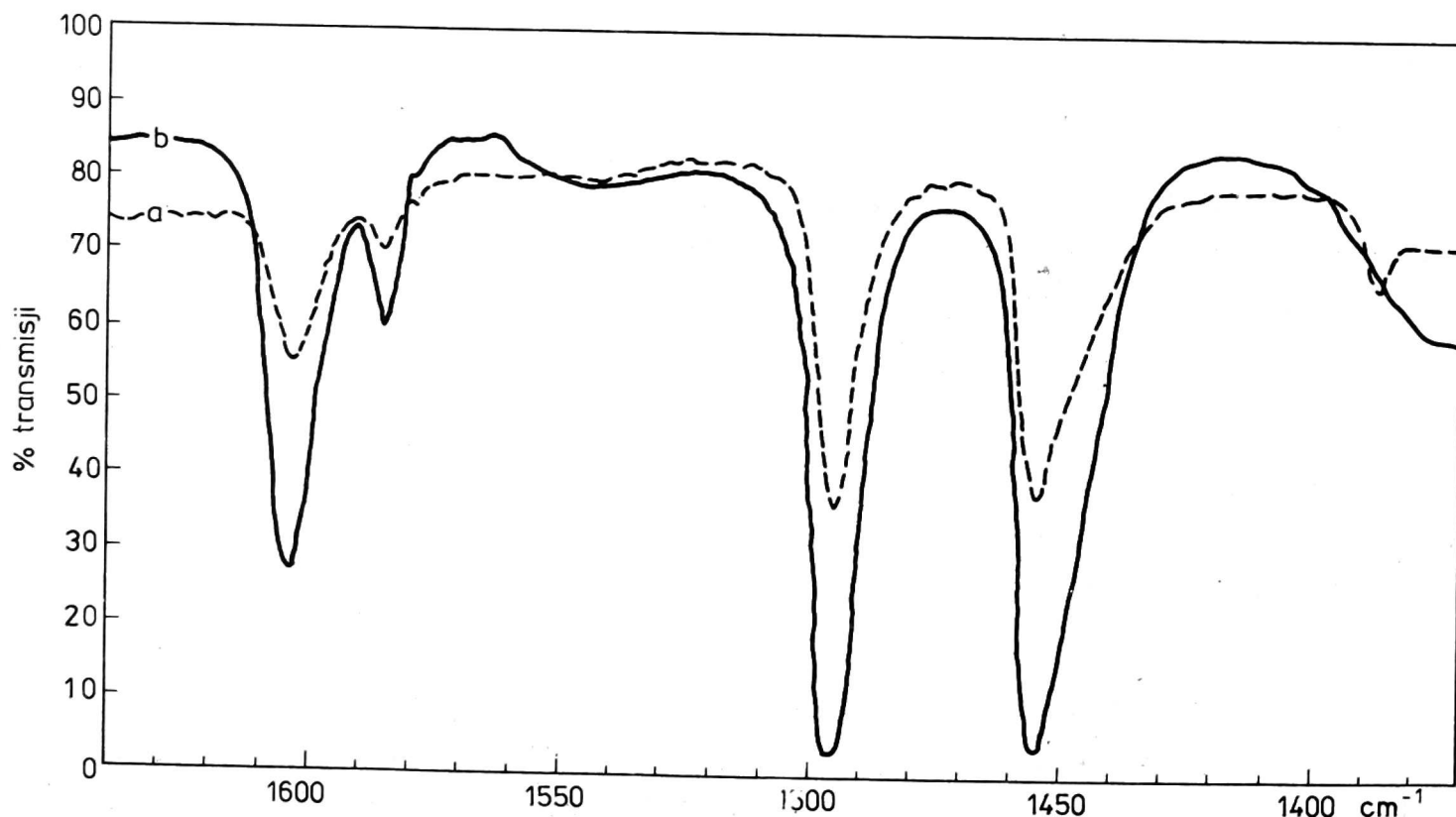
dwójnego wiązania węgiel-węgiel (ν (C=C)), ugrupowania alifatycznego styrenu,

b) podstawienie układu aromatycznego (np. wprowadzenie do pierścienia Cl czy SO_3H) - zaszyłyby wyraźne zmiany w położeniu pasm drgań walencyjnych półtorakrotnego wiązania węgiel-węgiel z pierścienia aromatycznego (ν (C=C)_{ar}) występujących w zakresie 1600-1450 cm^{-1} ,

c) przyłączenie - wysycenie podwójnego wiązania w pierścieniu. - znikłyby wszystkie serie pasm aromatycznych,

d) reakcja w łańcuchu bocznym - nastąpiłyby zmiany w zakresie ν (C-H)_{alif.}

Duże podobieństwo widma polistyrenu wzorcowego do zawartego we frakcjach drewna (łącznie z frakcją ostatnią - ligniną) eliminuje możliwość powstawania wyraźnych, zlokalizowanych i mocnych wiązań chemicznych między grupami funkcyjnymi węglowodanów i polistyrenem. Eliminuje również możliwość włączania węglowodanów do łańcuchów polimeru. Pewne niewielkie różnice w widmach sugerują, iż oprócz mechanicznego zamykania drewna z sieci polistyrenu istnieją między tymi substancjami wiązania. Możliwe jest tu tylko powstanie słabych, lecz występujących w dużej ilości oddziaływań ty-



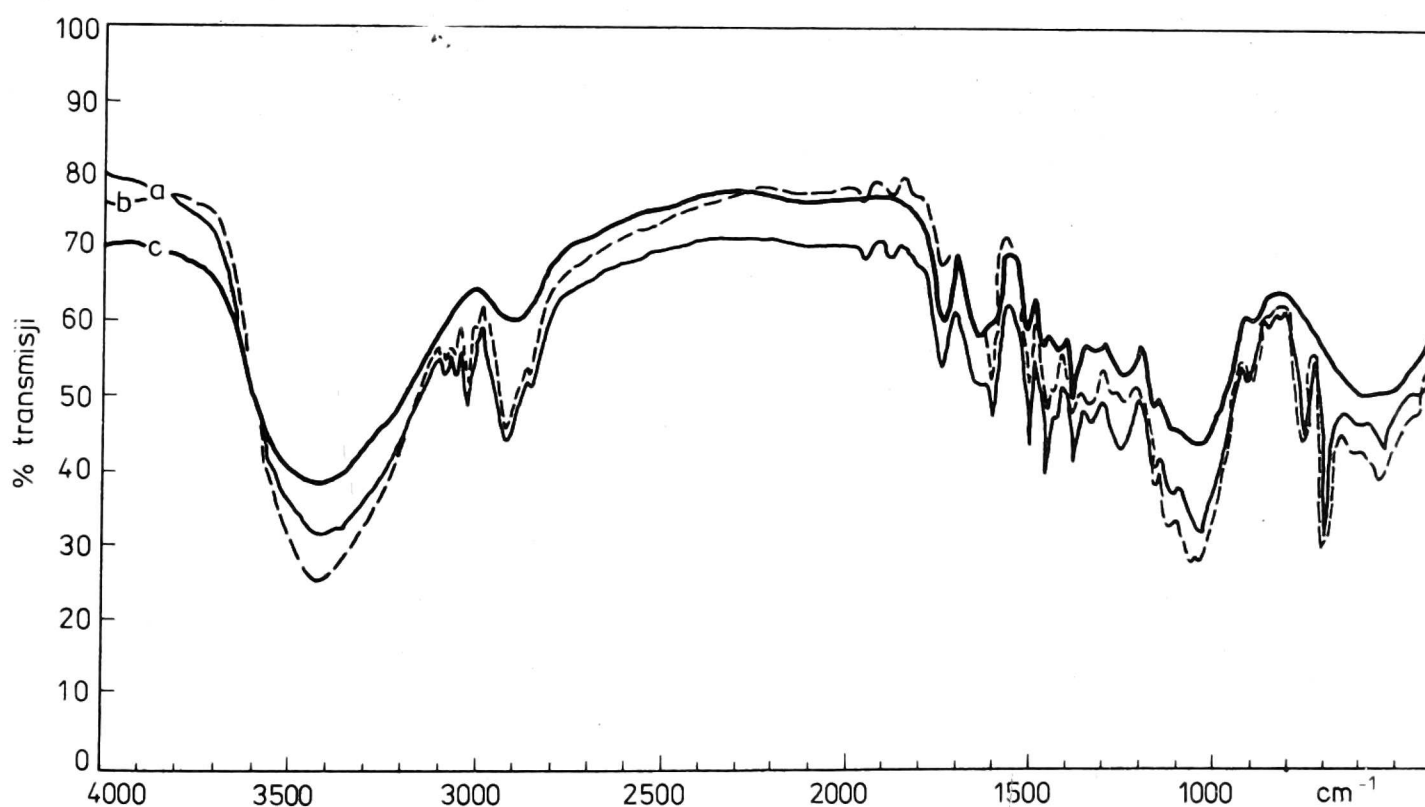
Rys. 2. Widmo w podczerwieni
a - lignomeru poddanego działaniu chlorowodoru po ekstrakcji kwasem siarkowym, b - wzorcowego polistyrenu

pu wiązań wodorowych czy wiązań van der Waalsa. Tworzenie takich wiązań nie powoduje deformacji chmury elektronowej polimeru i dlatego nie wywołuje istotnych zmian w widmie.

2.3. Badania korozji tkanki drzewnej

Na podstawie wykonanych badań spektroskopowych (IR) lignomeru (przed i po działaniu Cl_2 i HCl) w poszczególnych frakcjach, po kolejnych ekstrakcjach rozpuszczalnikami (od a do e) zaobserwowano występowanie niewielkich różnic w widmach. Na uwagę zasługuje fakt, że różnice te zauważalne są w widmach dwu pierwszych frakcji (a i b). Na rysunku 3 przedstawiono nałożone na siebie trzy fragmenty widma: 1) lignomeru wyjściowego, 2) lignomeru przebywającego w atmosferze Cl_2 , 3) drewna olszowego (materiał doświadczalny był po ekstrakcji metanolem i H_2O).

W przypadku wymienionych frakcji w widmach lignomeru wyjściowego występują intensywniejsze pasma w zakresach ~ 1750 i $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ niż w widmach lignomeru narażonego na korozję. Od frakcji trzeciej (trociny po ekstrakcji metanolem, wodą i 1-proc-



Rys. 3. Widma w podczerwieni po ekstrakcji metanolem i wodą: a - lignomeru wyjściowego, b - lignomeru poddanego działaniu chloru, c - drewna olszowego

towym wodorotlenkiem sodowym) różnice te się zacierają. Działanie wodorotlenku sodowego prowadzi zatem do podobnego efektu (w zakresie widm przy 1750 i $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), co działanie korodujących

gazów. W dwu ostatnich frakcjach (d i e) dochodzą jeszcze dodatkowe zmiany występujące w zakresie $1200-1000\text{ cm}^{-1}$. Kilka pasm w tym rejonie wyraźnie zmniejsza względną intensywność, Wskazuje to na zachodzenie procesów rozrywania mostków tlenowych typu C-O-C podczas hydrolizy polisacharydów [2-4].

Wyniki ilości rozpuszczalnych substancji po ekstrakcji metanolem i wodą ilustrują różnicę między lignomerem poddanym działaniu Cl_2 i HCl (tab. 1). W przypadku drewna olszowego udział związków rozpuszczalnych w wartościach bezwzględnych jest o 8% większy od związków rozpuszczalnych z lignomeru poddanego działaniu agresywnych środowisk. Ponadto celulozę otrzymaną z drewna olszowego zhydrolizowano kwasem H_2SO_4 (pozostały tylko ślady ligniny), natomiast lignomer otoczony warstwą ochronną polistyrenu stracił ze swojej masy tylko ok. 30%. Na uwagę zasługuje również fakt, że dla wybranych związków chemicznych, które powodują rozfrakcjonowanie substancji podstawowych w drewnie (holoceluloza, lignina) lignomer w ok. 60% pozostaje w fazie stałej. Dowodzi to, iż polistyren dobrze chroni tkankę drzewną przed korozją chemiczną.

2.4. Analiza składników mineralnych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Przy pomocy ASA w hydrolizatach z lignomeru oraz drewna olszowego oznaczono zawartość wapnia, magnezu, cynku i żelaza. Rezultaty przedstawiono w tabeli 2. Wynika z niej, iż w hydrolizatach otrzymanych z lignomeru poddanego działaniu chloru i chlorowodoru w porównaniu do lignomeru wyjściowego (nie poddanego działaniu agresywnego środowiska) stwierdzono większe stężenia analizowanych pierwiastków. Zdecydowane różnice stężeń występują zwłaszcza w ekstrakcie z pierwszego etapu - w roztworze wodnym. Wzrost ilości badanych składników mineralnych wypłukiwanych tak z drewna, jak i z lignomeru należy łączyć ze stopniem zniszczenia tkanki drzewnej. W tak skorodowanym materiale składniki mineralne są luźniej związane z drewnem i dlatego w większym stopniu przechodzą do roztworu. Wyniki te są zbieżne z wcześniejszymi badaniami stopnia korozji drewna metodą ASA [1, 2, 3]. Dowodzą one, iż analiza ilości składników mineralnych w hydrolizatach może stanowić doda-

Oznaczanie mikroelementów metodą absorpcji atomowej w hydrolizatach otrzymanych z materiału doświadczalnego

Rodzaj materiału doświadczalnego i środowiska	Badany hydrolizat po ekstrakcji Materiał doświadczalny po ekstrakcji	Oznaczane związki, mg/g				
		Ca	Mg	Zn	Fe	
Lignomer przebywający w:						
- laboratorium	H ₂ O	6,30	1,82	0,08	0,10	
- atmosferze HCl	metanolem	19,60	2,69	2,50	0,70	
- atmosferze Cl ₂		15,80	2,14	1,93	0,80	
Olsza sezonowana w laboratorium		2,50	0,55	0,50	0,08	
- laboratorium		0,20	0,09	0,26	0,10	
- atmosferze HCl	1-procentowy NaOH	0,20	0,06	0,36	0,10	
- atmosferze Cl ₂	metanolem i H ₂ O gorącą	0,20	0,12	0,66	0,20	
Olsza sezonowana w laboratorium		0,50	0,23	0,30	0,77	
- laboratorium	H ₂ SO ₄	8,70	0,51	0,77	1,50	
- atmosferze HCl	metanolem, H ₂ O, 1-procentowy NaOH i mieszaniną HNO ₃ +C ₂ H ₅ OH	9,70	0,52	0,67	1,70	
- atmosferze Cl ₂		19,80	0,80	0,60	1,50	
Olsza sezonowana w laboratorium		8,60	0,51	1,00	0,46	

tkową metodę służącą do określenia stopnia rozkładu tkanki drzewnej pod wpływem drastycznych środków ekstrakcyjnych zastosowanych w doświadczeniu.

3. PODSUMOWANIE

Omówione fakty doświadczalne wskazują, iż:

1. Polistyren do ostatniej frakcji (trociny po ekstrakcji metanolem, H_2O , 1-procentowy NaOH, mieszaniną HNO_3 i C_2H_5OH oraz H_2SO_4) związany jest z substancją stałą uzyskiwaną po kolejnych ekstrakcjach.

2. Najbardziej intensywne pasma polistyrenu występują w widmach uzyskanych dla lignomeru ostatniej frakcji (po ekstrakcji H_2SO_4). Wskazuje to na rosnący udział polistyrenu w stosunku do całości materiału stałego.

3. Duże podobieństwo widma polistyrenu wzorcowego do zawartego we frakcjach drewna eliminuje możliwość powstawania wyraźnych, zlokalizowanych i mocnych wiązań chemicznych między grupami funkcyjnymi węglowodanów i polistyrenu.

4. Zmiany fizyczno-chemiczne lignomeru przed i po działaniu środowisk gazowych (Cl_2 i HCl) występują wyraźnie tylko w dwóch pierwszych frakcjach (lignomer po ekstrakcji metanolem i lignomer po ekstrakcji metanolem i wodą).

5. Dla wybranych związków chemicznych, które powodują rozfrakcjonowanie substancji podstawowych drewna, lignomer w ok. 60% pozostaje w fazie stałej. Dowodzi to, iż polistyren dobrze chroni tkankę drzewną przed korozją chemiczną.

6. Analiza ilości składników mineralnych w hydrolizatach może stanowić dodatkową metodę służącą do określenia stopnia rozkładu tkanki drzewnej.

LITERATURA

1. Gos B.: Zmiany w drewnianych elementach klejonych pod wpływem działania agresywnych środowisk gazowych. Rozpr. Nauk. i Monografie Wydawnictw SGGW-AR, 1982.
2. Gos B., Lewandowski W.: Badania korozji lignomeru za pomocą metod analizy instrumentalnej i zmian wytrzymałościowych. Materiały z III Sympozjum: Modyfikacja Drewna, Poznań 1981, s. 199-211.

3. Lewandowski W., Gos B.: Spektroskopowe i wytrzymałościowe badania korozji lignomeru. Ann. Warsaw Agric. Univ. SGGW-AR, For. a. Wood Technol., 30, 1982 (w druku).
4. Žbankow R. G.: Infrakrasnyje spiektry celulozy i jej proizwodnych. Mińsk 1964.

Б. Гос, В. Левандовски

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГНОМЕРА

Р е з ю м е

Целью труда было исследование физико-химических свойств лигномера путем определения:

- содержания полистирола,
- связей между защитным слоем и древесиной,
- коррозии древесных тканей.

Опытным материалом являлись опилки ольхового лигномера хранимые в лабораторных условиях и в атмосфере Cl_2 и HCl . Сверх того, с целью сравнения происходящих химических и физических изменений, проводились в дополнительные исследования на опилках ольховой древесины.

Для выбранных химических соединений, вызывающих расфракционирование основных веществ древесины, лигномер в около 60% удерживается в твердой фазе. Это показывает, что полистирол хорошо защищает древесную ткань против химической коррозии. Сверх того, тесное сходство спектра стандартного полистирола с содержащимся во фракциях древесины исключает возможность образования четких, локализованных химических связей.

B. Gos, W. Lewandowski

INVESTIGATIONS ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF LIGNOMER

S u m m a r y

The aim of the work was to investigate physico-chemical properties of lignomer by determination of

- polystyrene content,
- links between protection layer and wood,
- wood tissue corrosion.

The experimental material constituted sawdust of alder lignomer stored under laboratory conditions and in atmosphere of Cl_2 and HCl . Moreover, for comparison of occurring chemical and physical changes additional investigations on the sawdust of alder wood were performed.

For selected chemical compounds leading to defractionation of basic substances of wood, lignomer maintains in 60% in the solid phase. This proves that polystyrene protects well the wood tissue against chemical corrosion. Moreover, a great similarity of the spectrum of standard polystyrene to that contained in particular wood fractions eliminates the possibility of occurrence of distinct located chemical bonds.