

UDZIAŁ CELULOZY I NIEKTÓRE JEJ WŁAŚCIWOŚCI BADANE NA PRZEKROJU POPRZECZNYM I PODŁUŻNYM PNIA DĘBOWEGO

Donata Krutul

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna SGGW-AR

Przedstawiono dane dotyczące zmian w udziale celulozy oraz zmian stopnia polimeryzacji i stopnia uporządkowania celulozy w zależności od lokalizacji pobieranych próbek na przekroju poprzecznym i podłużnym pnia dębowego. Stwierdzono występowanie zmian w udziale celulozy oraz zmian w badanych jej właściwościach w pniu dębowym od rdzenia do obwodu. Drewno strefy przyobwodowej twardzieli i bielu charakteryzuje się większym udziałem celulozy i większym stopniem jej uporządkowania w stosunku do celulozy z drewna strefy przyrdzeniowej.

WPROWADZENIE

Na temat składu chemicznego drewna, w zależności od gatunku oraz warunków wzrostu drzewa i jego wieku, ukazało się wiele prac. Tylko nieliczne prace natomiast dotyczą zmian w składzie chemicznym drewna zależnie od miejsca jego występowania w pniu drzewa i są one poświęcone przede wszystkim gatunkom iglastym. W gatunkach tych najczęściej badano zmiany udziału holo- i alfa-celulozy wzdłuż osi i promienia pnia.

Zobel [19], Harwood [1], Uprichard [14] – wykazali, że udział alfa-celulozy nieznacznie maleje w kierunku od odziomka ku wierzchołkowi drzewa. Według danych Prosińskiego, Kontka i Babickiego [12], w drewnie świerkowym udział celulozy jest mniejszy na wysokości 10 m, niż na wysokości 2 m; różnica ta waha się od ok. 1,0% do ok. 7,0%. Z badań Koconia i Krutul [9, 10] wynika, że w drewnie świerkowym udział celulozy w strefie przyrdzeniowej zwiększa się do 16 m wysokości strzały, a następnie maleje. Zmiany w udziale celulozy w drewnie są bardziej regularne w kierunku od rdzenia do obwodu, niż w kierunku od odziomka ku wierzchołkowi. Zobel i Mc Elwee [17] stwierdzili znaczne różnice w udziale holo- i alfa-celulozy między drewnem strefy przyrdzeniowej, a przyobwodowej.

Drewno ze strefy przyobwodowej zawiera o 7,5% więcej alfa-celulozy i o 3,5% więcej holocelulozy niż drewno strefy przyrdzeniowej.

Według Harwooda [1] i Upricharda [14], w drewnie sosny (*Pinus radiata*) udział alfa-celulozy zwiększa się od rdzenia do obwodu na całej długości pnia. Różnica w udziale alfa-celulozy w drewnie przyrostów strefy przyrdzeniowej i strefy przyobwodowej na różnych wysokościach pnia wynosi: na wysokości 3,7 m – 6,6%, 12,2 m – 2,1%, 19,8 m – 5,7%, 26,5 m – 3,8% i na wysokości 31 m – 3,5%. Z danych tych wynika, że między strefą przyobwodową a przyrdzeniową największe różnice w udziale alfa-celulozy w drewnie występują w pierwszym badanym przekroju poprzecznym na wysokości 3,7 m (od odziomka). W drewnie ze strefy przyobwodowej i przyrdzeniowej różnica w udziale alfa-celulozy zmniejsza się w kierunku od odziomka ku wierzchołkowi strzały drzewa.

Według Koconia i Krutul [9, 10], w drewnie świerkowym udział celulozy i alfa-celulozy zwiększa się w kierunku od rdzenia do obwodu. Największe różnice w udziale celulozy w drewnie ze strefy przyobwodowej i przyrdzeniowej występują w przekrojach poprzecznych z wysokości 2 m i 16 m i wynoszą, odpowiednio: 7,1 i 6,7%. W miarę oddalania się od odziomka pnia różnica w udziale celulozy w drewnie strefy przyobwodowej i przyrdzeniowej maleje i na wysokości 30 m wynosi tylko 1,3%. Podobnie przebiegają zmiany w udziale alfa-celulozy. W dotychczasowej literaturze tylko nieliczne prace dotyczą badań nad zmianami struktury celulozy wzdłuż długości i promienia pnia.

Kocoń [5, 6, 7, 8] stwierdził, że przestrzenna orientacja micel celulozy w drewnie świerkowym i sosnowym jest funkcją współrzędnych przestrzennych położenia drewna w strzale drzewa, przy określonych czynnikach zewnętrznych. Jeśli drzewo charakteryzuje się symetrycznie rozłożoną koroną, rośnie w zwarciu, nie góruje w drzewostanie pod względem wysokości i osłonięte jest od jednokierunkowych wiatrów, to na jego przekroju poprzecznym można wyróżnić następujące struktury orientacji micel celulozy:

- strefę drewna przyrdzeniowego, charakteryzującego się śrubowym układem przestrzennym micel celulozy,
- strefę drewna o kątovej dyspersji układu micel, rozciągającą się między strefą przyrdzeniową a przyobwodową,
- strefę przyobwodową, charakteryzującą się wysokim stopniem uporządkowania, w której micelle ułożone są równoległe do osi włókna celulozowego.

Zmianami stopnia krystaliczności celulozy wzdłuż współrzędnych strzały drzewa zajmowali się Lee [11], Kennedy i Jaworsky [3], Wardrop [15], Wellwood i wsp. [16], Zobel i Mc Elwee [17].

Lee [11] badał zmiany krystaliczności celulozy wzdłuż promienia pnia daglezi w słojach rocznych od 3 do 21 drewna wczesnego i późnego. Zmiany krystaliczności celulozy w holocelulozie i masie celulozowej, otrzymywanej przez roztworzenie drewna za pomocą bezwodnika octowego i nadtlenu wodoru, badano metodą rentgenograficzną, obliczając procentowy indeks krystaliczności oraz współczynnik krystaliczności. Zarówno we wczesnym, jak i późnym drewnie daglezi krystaliczność celulozy wyraźnie zwiększa się w kierunku od rdzenia do 15 słoja rocznego. W słoju

rocznym 21 nie stwierdzono wyraźnych zmian w stopniu krystaliczności celulozy w porównaniu z 15 słojem rocznym. Procentowy wzrost krystaliczności celulozy oznaczonej w holocelulozie — w słojach rocznych 9, 15 i 21, w porównaniu z 3 słojem rocznym w drewnie wczesnym, wahał się od 0,8 do 1,4%, a w drewnie późnym — od 0,6 do 2,1%, natomiast w przypadku oznaczania w masie celulozowej wynosił on, odpowiednio: 4,4 do 8,0% i 3,0 do 8,5%.

Z badań Wellwooda i wsp. [16] wynika, że w drewnie 500-letniej daglezi krystaliczność celulozy zwiększa się od rdzenia do obwodu, przy czym największe różnice w krystaliczności zaznaczają się między 20 a 10 słojem rocznym. Procentowy wzrost indeksu krystaliczności jest największy w 400 słoju rocznym (w odniesieniu do 10 słoja rocznego); w drewnie wczesnym wynosi on 21,5%, a w drewnie późnym — 13,4%.

Zmiany w stopniu krystaliczności celulozy w kierunku od rdzenia do obwodu decydują o zmianach właściwości włókna celulozowego. Im większy jest stopień krystaliczności celulozy, tym wykazuje ona mniejsze pęcznienie i odznacza się mniejszą sorpcją wody; wzrasta natomiast jej gęstość i twardość oraz wytrzymałość na rozerwanie.

Według Lee [11], stopień krystaliczności celulozy zmienia się w zależności od wieku tylko w drewnie młodocianym (do 15 słoja rocznego). Wardrop [15] stwierdził, że wytrzymałość na rozerwanie włókna drzewnego zwiększa się z wiekiem do 20 lat. Z danych Wellwooda i wsp. [16] wynika, że stopień krystaliczności celulozy zwiększa się wzdłuż promienia pnia w kierunku od rdzenia do obwodu.

W związku z powyższym nasuwa się pytanie, jak zmienia się udział celulozy oraz jej niektóre właściwości w ramach jednego pnia drzewa gatunku liściastego zarówno w kierunku osiowym, jak też wzdłuż jego promienia.

CEL I ZAKRES PRACY

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że nie były dotąd opublikowane prace dotyczące zróżnicowania udziału i właściwości celulozy usytuowanej w różnych miejscach wzdłuż długości i promienia pnia drzew gatunków liściastych.

Celem pracy było zbadanie udziału, stopnia polimeryzacji i uporządkowania celulozy — w zależności od usytuowania pobieranych próbek — wzdłuż długości i promienia pnia drzewa dębu bezszypułkowego (*Quercus petraea* Liebl.).

Powodem wyboru do badań drewna dębowego jest — oprócz jego przydatności dla przemysłu celulozowo-papierniczego — również i to, że charakteryzuje się ono wyraźnymi przyrostami rocznymi, co warunkuje prawidłowe pozyskanie próbek.

Zakres pracy obejmuje badania dotyczące: udziału celulozy i alfa-celulozy w zależności od usytuowania pobieranych próbek drewna wzdłuż długości i promienia pnia, stopnia polimeryzacji celulozy, orientacji micel celulozy, stopnia uporządkowania celulozy.

MATERIAŁ BADAWCZY I METODYKA PRACY

CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Do badań pobrano pień drzewa dębu (*Quercus petraea* Liebl.) z woj. wrocławskiego. Wiek drzewa wynosił około 90 lat. Dąb rósł w zwarciu w sąsiedztwie drzew dębowych, bukowych i sosnowych. Próbkę do badań pozyskano z czterech krążków o wysokości 150 mm, pobranych kolejno w odległości 2 m (I krążek), 6 m (II krążek), 10 m (III krążek) i 14 m (IV krążek) od powierzchni ziemi. Charakterystykę przekroju poprzecznego krążków przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka przekroju poprzecznego krążków użytych do badań
Characteristics of the cross section of the examined disc

Wysokość pozyskania krążka (m) Disc obtaining height (m)	Wymiary największej i najmniejszej średnicy krążka (mm) Diameter of disc (mm)	Rdzeń Position of the pith	Układ słoików wokół rdzenia Arrangement of annual increments a round the pith	Liczba słoików rocznych Number of annual increments			Szerokość słoików rocznych (mm) Width of annual increments (mm)		
				twardzieli of heartwood	bielu of sapwood	ogółem total	w strefie twardzieli in heartwood zone		w strefie bielu in sapwood zone
							od 1 - 10 słoja 1 - 10	od 11 słoja do strefy bielu 11	
2	258, 256	centryczny centric	regularny regular	60	14	74	3	1,8 - 1,2	ok. 1,5
6	238, 236	centryczny centric	regularny regular	49	15	64	3	2,5 - 1,5	ok. 1,2
10	230, 204	2 rdzenie oddalone od siebie o 45 mm piths situated at the distance from one another (45 mm)	nieregularny irregular	39	17	56	5,5 - 2,5	3,0 - 1,5	ok. 1,3
14	193, 173	mimośrodkowy eccentric	regularny regular	30	14	44	ok. 2,0	ok. 2,0	0,8 - 2,4

Próbki do badań pozyskano oddzielnie z każdego krążka w sposób następujący: strefę drewna twardzielowego podzielono (za pomocą dłuta) na części, co 10 słoików rocznych (licząc od rdzenia do obwodu), strefy drewna bielastego nie dzielono, ponieważ obejmowała średnio 15 słoików rocznych.

W wyżej podany sposób pozyskano z poszczególnych krążków następującą liczbę próbek:

- I krążek — 6 próbek drewna twardzielowego i jedną próbkę drewna bielu,
- II krążek — 5 próbek drewna twardzielowego i jedną próbkę drewna bielu,
- III krążek — 4 próbki drewna twardzielowego i jedną próbkę drewna bielu,
- IV krążek — 3 próbki drewna twardzielowego i jedną próbkę drewna bielu.

Poszczególne próbki rozdrobniono i rozfrakcjonowano. Do badań udziału celulozy użyto trocin o frakcji 0,6 - 0,5 mm.

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto próbek drewna uprzednio wyekstrahowanych mieszaniną alkoholowo-benzenową (1 : 1). Oznaczanie celulozy przeprowadzono metodą Kürschnera-Hoffera (K-H). Alfa-celulozę w celulozie K-H oznaczono metodą wagową, zgodnie z RN-53/MPD i P-05032.

Średni stopień polimeryzacji celulozy (K-H) określono metodą wiskozymetryczną wg Ubbelode'a. Do badań użyto wiskozymetru o kapilarze nr 1, a jako rozpuszczalnika celulozy – Cuen (roztwór wodorotlenku miedziowego i etylenoaminy). Po wyliczeniu lepkości względnej korzystano z tablic podających zależność $[\eta]_c$ od wartości względnej η_{wzg}^* . Średni stopień polimeryzacji (DP) obliczono z wartości lepkości granicznej, korzystając ze wzoru:

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta]$$

Wykonano po trzy oznaczenia każdej próbki, przyjmując za wynik końcowy wartość średnią.

Do badań orientacji micel użyto celulozy wyodrębnionej metodą Kürschnera-Hoffera z próbek drewna dębowego. Badanie submikroskopowej struktury celulozy wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego VEM [5].

Widma z podczerwieni wykonano na spektrofotometrze SPEKORD IR-75. Badano próbki celulozy (K-H) i alfa-celulozy pobrane ze strefy przyrdzeniowej, strefy twardzieli graniczącej z białem i strefy biału. Próbki do badań celulozy i alfa-celulozy przygotowano metodą tabletkową, w tym celu rozdrobniono je do wielkości około 30 μ . Ilość celulozy i alfa-celulozy wynosiła 1,7 mg na 300 mg bromku potasu. Tabletki prasowano przy ciśnieniu około 19,6 MPa i czasie prasowania – 5 min. Uzyskano tabletki o grubości około 1 mm. Widma w podczerwieni wykonano przy szybkości zapisu 11 minut i skali rejestracji 100 mm/100 cm^{-1} .

Analizę widm celulozy i alfa-celulozy wykonano, stosując metodę wykreślenia linii podstawowej oraz zasady wzorca wewnętrznego (Karkliń, Erińsz [2]). Przyjęta zasada polega na porównaniu intensywności pasma absorpcji poszczególnych widm w podczerwieni z intensywnością pasma absorpcji przy długości fali V_s , wyrażonych w postaci gęstości optycznej. Linie podstawową wykreślono przez minima: 3700 i 2300 cm^{-1} dla zakresu 3800 - 2800 cm^{-1} oraz 1800 i 850 cm^{-1} – dla zakresu 1800 - 900 cm^{-1} (Karkliń, Erińsz [2]).

Za wzorzec wewnętrzny przyjęto pasmo absorpcji 2905 cm^{-1} – dla zakresu 3800 - 2800 cm^{-1} (Trejmanis Karkliń, Gromow [13]) oraz 1505 cm^{-1} – dla zakresu 1800 - 900 cm^{-1} (Karkliń, Erińsz [2]).

W celu porównania właściwości celulozy i alfa-celulozy otrzymanych z drewna strefy przyrdzeniowej, strefy twardzieli graniczącej z białem i strefy biału w poszczególnych przekrojach poprzecznych, posłużono się tzw. indeksem krystaliczności, obliczonym ze stosunku względnej intensywności pasm 1430 i 900 cm^{-1} (Klienkowa

* Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych P.Ł. Instrukcja oznaczania lepkości mas celulozowych w roztworze etylenodwuaminy miedzi (CED) oraz wyznaczanie średniego stopnia polimeryzacji celulozy (DP). Łódź 1973.

[4]). Indeks ten wyraża się stosunkiem logarytmów danych wartości

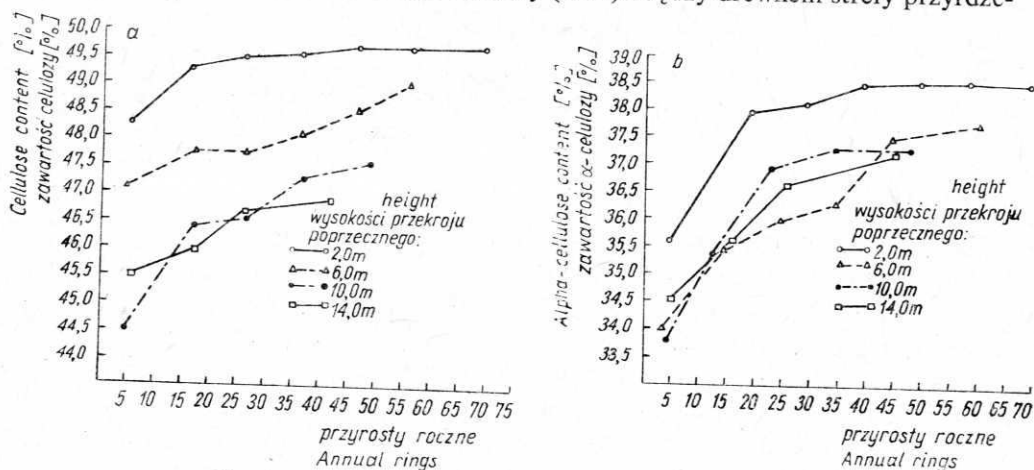
$$\log \frac{I_0}{I} 1430 \text{ cm}^{-1} / \log \frac{I_0}{I} 900 \text{ cm}^{-1}.$$

Przyjęcie indeksu krystaliczności za kryterium porównawcze można umotywić tym, że dzięki tej metodzie otrzymuje się wyniki umożliwiające przeprowadzenie niezbędnych porównań.

WYNIKI BADAŃ

UDZIAŁ CELULOZY I ALFA-CELULOZY

Wyniki oznaczeń udziału celulozy i alfa-celulozy w próbkach drewna dębowego, pobranych na różnych wysokościach i w różnych odległościach od rdzenia, przedstawiono graficznie na rysunkach 1a i 1b. Z rysunku 1a wynika, że udział celulozy (K-H) w badanym drewnie dębowym zwiększa się od rdzenia ku obwodowi na całej wysokości pnia. Różnice w udziale celulozy (K-H) między drewnem strefy przyrdze-



Rys. 1. Udział celulozy (a) i alfa-celulozy (b) w pniu drzewa dębowego

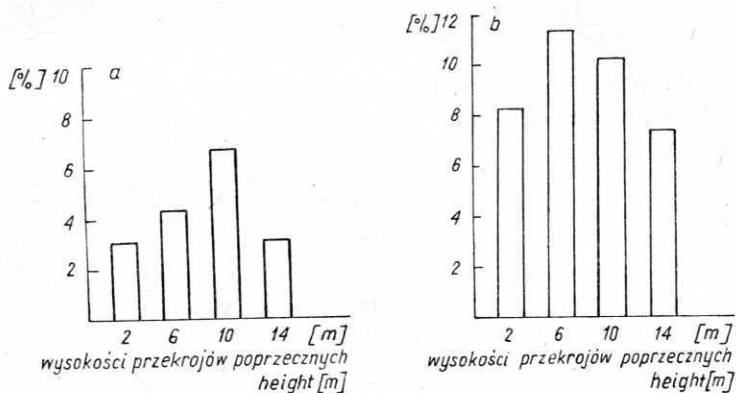
Fig. 1. Content of cellulose (a) and alpha-cellulose (b) in oak wood

niowej a drewnem twardej graniczącej ze strefą bielu kształtują się w poszczególnych przekrojach poprzecznych następująco: na wysokości 2 m i 6 m od odziomka – 1,5%, na wysokości 10 m – 2,4%, a na wysokości 14 m – 1,4%. Z danych tych wynika, że różnice w udziale celulozy (K-H) między drewnem strefy przyrdzeniowej a strefą twardej (graniczącą ze strefą bielu) w krążkach pobranych z wysokości 2 m, 6 m i 14 m są takie same, natomiast większe różnice w udziale celulozy, między drewnem tych stref zaznaczają się w krążku pobrany z wysokości 10 m.

Z danych tabeli 1 wynika, że przekrój poprzeczny krążka pozyskanego z wysokości 10 m charakteryzuje się dwurdzeniowością; na tym przekroju udział celulozy (K-H) w drewnie strefy przyrdzeniowej jest najmniejszy w porównaniu z pozostałymi

badanymi krążkami. Na przekroju tym występuje również największa różnica (2,1%) w udziale celulozy (K-H) między drewnem strefy przyrdzeniowej, obejmującej 10 słoików rocznych, a drewnem strefy sąsiedniej (słoje 11 - 20). Na podkreślenie zasługuje fakt, że w krążku pobranym z wysokości 10 m — mimo występowania dwurdzeniowości — charakter zmian w udziale celulozy od rdzenia do obwodu jest taki sam jak w pozostałych badanych krążkach, mianowicie udział celulozy zwiększa się od rdzenia do obwodu.

Z rysunku 2 wynika, że największy procentowy wzrost udziału celulozy w drewnie strefy bielu — w stosunku do strefy przyrdzeniowej — występuje w krążkach pozyskanych z wysokości 6 i 10 m, natomiast w przypadku krążków z wysokości 2 m i 14 m wzrost ten jest jednakowy. Oznacza to, że w krążku położonym najbliższej



Rys. 2. Procentowy wzrost udziału celulozy (a) i alfa-celulozy (b) w drewnie strefy bielu w stosunku do drewna strefy przyrdzeniowej

Fig. 2. Percent increase of the cellulose (a) and alpha-cellulose (b) content in the sapwood in relation to the pith zone of wood

i najdalej od odziomka udział celulozy w drewnie strefy przyrdzeniowej i w drewnie strefy bielu zmniejsza się w tym samym stopniu. Największym udziałem celulozy charakteryzuje się drewno dębowe w części najbliższej odziomkowi (na wysokości 2 m). W strefie przyrdzeniowej różnica w udziale celulozy między drewnem z krążków z wysokości 2 i 6 m wynosi 1,2%, z krążków z wysokości 2 i 10 m — 4,4% i wreszcie z krążków pozyskanych w wysokości 2 i 14 m — 2,8%. W strefie bielu różnice te wynoszą, odpowiednio: 0,6, 2,2 i 2,9%. Udział celulozy w badanym drewnie dębowym maleje w kierunku od odziomka ku wierzchołkowi, zarówno w strefie twardej, jak też w strefie bielu, jak też w strefie bielu.

Zmiany udziału alfa-celulozy wzdłuż promienia pnia przebiegają podobnie, jak zmiany celulozy (K-H) (rys. 1a i b). Udział alfa-celulozy w badanym drewnie dębowym zwiększa się od rdzenia ku obwodowi. Różnice w udziale alfa-celulozy między drewnem strefy przyrdzeniowej a drewnem strefy twardej (graniczącej ze strefą bielu), w przekrojach poprzecznych z różnej wysokości kształtują się następująco: na wysokości 2 m od odziomka — 3%, 6 m — 3,5%, 10 m — 3,5% i na wysokości 14 m — 2,1%.

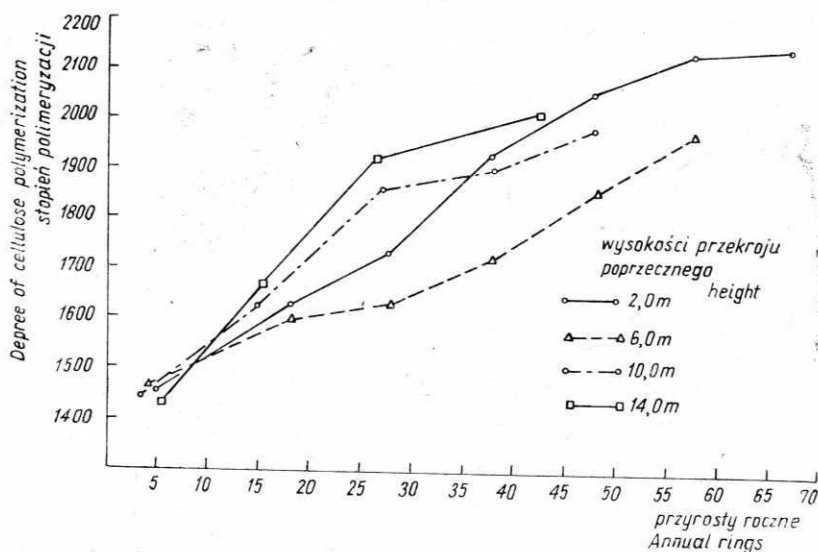
Z porównania rysunków 2a i 2b wynika, że procentowy wzrost udziału alfa-celulozy w drewnie strefy bielu – w stosunku do drewna strefy przyrdzeniowej – jest większy od procentowego wzrostu udziału celulozy mniej więcej o 3 - 7%. Największym udziałem alfa-celulozy charakteryzuje się drewno dębowe w części położonej najbliżej odziomka (na wysokości 2 m). W strefie przyrdzeniowej występują również różnice w drewnie między krążkiem pobranym z wysokości 2 m a następnymi krążkami, pobranymi z wysokości 6, 10 i 14 m, w udziale alfa-celulozy różnice te wynoszą odpowiednio: 1,6, 1,8 i 1,0%. W drewnie strefy twardej graniczącej ze strefą bielu zmniejszenie się udziału alfa-celulozy jest bardziej regularne aniżeli w drewnie strefy bielu. W strefie twardej różnice w udziale alfa-celulozy między drewnem z krążka pobranego z wysokości 2 m a krążkami z wysokości 6, 10 i 14 m wynoszą, odpowiednio: 1,1%, 1,3% i 1,9%, natomiast w strefie bielu – 0,7%, 1,3% i 1,3%.

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że zarówno udział celulozy (K-H), jak też alfa-celulozy w badanym drewnie dębowym zwiększa się od rdzenia ku obwodowi na całej długości pnia, a nieznacznie maleje w kierunku od odziomka ku wierzchołkowi.

WŁAŚCIWOŚCI CELULOZY

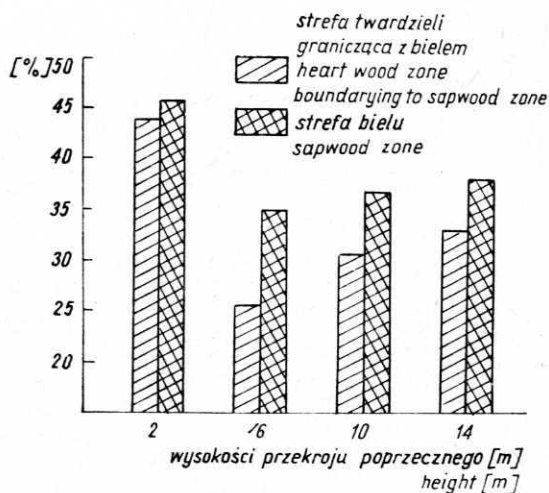
Stopień polimeryzacji. Zmiany w stopniu polimeryzacji celulozy stwierdzone w próbkach pobranych z różnej wysokości pnia i w różnej odległości od rdzenia przedstawiono na rysunku 3.

Średni stopień polimeryzacji celulozy zwiększa się od rdzenia do obwodu, natomiast nie występują znaczne różnice wzdłuż długości pnia. W strefie przyrdzeniowej stopień polimeryzacji celulozy jest jednakowy we wszystkich badanych przekrojach



Rys. 3. Średni stopień polimeryzacji celulozy (K-H) w pniu drzewa dębowego
Fig. 3. The average degree of cellulose polymerization in oak wood

poprzecznych. Nawet w krążku pozyskanym z wysokości 10 m, charakteryzującym się na przekroju poprzecznym dwurdzeniowością, stopień polimeryzacji celulozy w strefie przyrdzeniowej jest taki sam, jak w przekrojach poprzecznych, w których nie występuje wymieniona wada drewna. W następnych słojach rocznych, przylegających do strefy przyrdzeniowej (słoje 11 - 20) również nie stwierdzono znacznych różnic w stopniu polimeryzacji celulozy wzdłuż wysokości pnia. Największy wzrost stopnia polimeryzacji celulozy – w stosunku do strefy przyrdzeniowej – występuje w strefie twardzieli graniczącej ze strefą bielu i w strefie bielu. Procentowy wzrost średniego stopnia polimeryzacji celulozy (K-H) w kierunku od rdzenia ku obwodowi jest znaczny i w drewnie strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu – w stosunku do drewna strefy przyrdzeniowej – wynosi od 27,0% do 45,0%, a w drewnie strefy bielu odpowiednio od 35,0% do 48,0% (rys. 4).

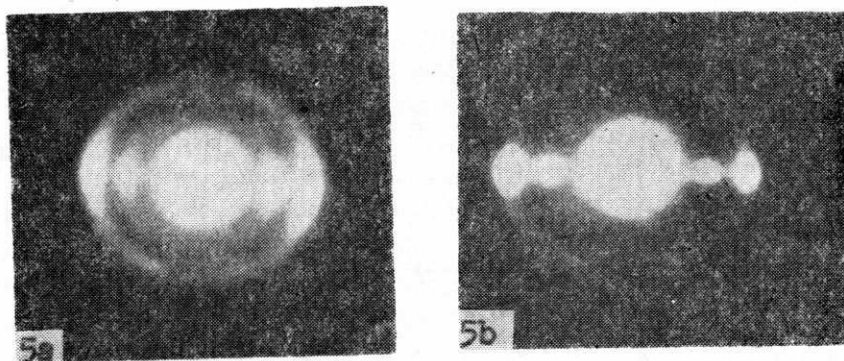


Rys. 4. Procentowy wzrost średniego stopnia polimeryzacji celulozy (K-H) wydzielonej z drewna strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu i w strefie bielu w stosunku do drewna strefy przyrdzeniowej (słoje 1 - 10)

Fig. 4. Percent increase of the average degree of cellulose polymerization obtained from heart-wood zone boundarying to sapwood zone and in the sapwood itself in relation to the pith zone of wood (rings 1 - 10)

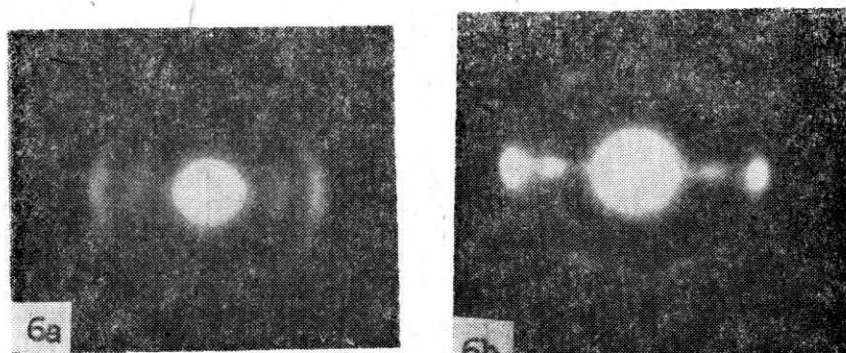
Na podstawie przedstawionych danych w podsumowaniu można stwierdzić, że celuloza (K-H) wydzielona z drewna dębowego strefy przyobwodowej charakteryzuje się większym stopniem polimeryzacji w stosunku do strefy przyrdzeniowej.

Orientacja micel celulozy. Na rysunkach 5 - 8 przedstawiono rentgenogramy celulozy (K-H) wydzielonej z drewna ze strefy przyrdzeniowej i przyobwodowej, z krążków pobranych z wysokości pnia: 2, 6, 10 i 14 m od odziomka. Niezależnie od wysokości pobrania próbek drewna, celuloza ze strefy przyrdzeniowej (rys. 5a - 8a) charakteryzuje się spiralnym układem micel w stosunku do osi włókna (rentgenogramy spiralne). Celuloza strefy przyobwodowej (rys. 5b - 8b) odznacza się natomiast równoległym układem micel w stosunku do osi włókna (rentgenogramy



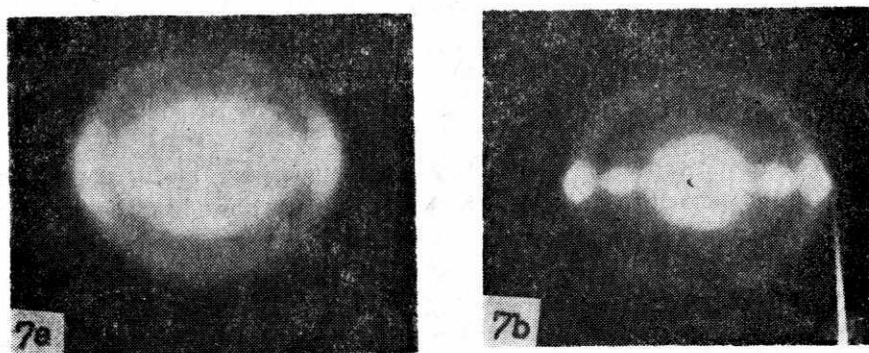
Rys. 5. Rentgenogramy celulozy otrzymanej z drewna dębowego z wysokości 2 m od odziomka ze strefy: (a) przyrdzeniowej, (b) przyobwodowej

Fig. 5. X-ray diffraction diagrams of cellulose obtained from oak wood (on the 2 m height from butt) of the pith zone (a), peripheral zone (b)



Rys. 6. Rentgenogramy celulozy otrzymanej z drewna dębowego z wysokości 6 m od odziomka ze strefy: (a) przyrdzeniowej, (b) przyobwodowej

Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of cellulose obtained from oak wood (on the 6 m height from butt) of the pith zone (a), peripheral zone (b)



Rys. 7. Rentgenogramy celulozy otrzymanej z drewna dębowego z wysokości 10 m od odziomka ze strefy: (a) przyrdzeniowej, (b) przyobwodowej

Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of cellulose obtained from oak wood (on the 10 m height from butt) of the pith zone (a), peripheral zone (b)



Rys. 8. Rentgenogramy celulozy otrzymanej z drewna dębowego z wysokości 14 m od odziomka ze strefy: (a) przyrdzeniowej, (b) przyobwodowej

Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of cellulose obtained from oak wood (on the 14 m height from butt) of the pith zone (a), peripheral zone (b)

włókniste). Z przedstawionych danych wynika, że orientacja micel celulozy w badanym pniu drzewa dębowego ulega zmianie w kierunku od rdzenia ku obwodowi. Należy jednak zaznaczyć, że zwiększanie się wyróżnionej orientacji micel celulozy od rdzenia do obwodu, stwierdzono w przekrojach poprzecznych pnia z wysokości od 2 do 14 m, natomiast badaniami nie objęto części wierzchołkowej i odziomka pnia.

W przekroju poprzecznym krążka pozyskanego z wysokości 10 m (dwurdzenio-wość), celuloza otrzymana z drewna strefy przyrdzeniowej charakteryzuje się spiralną orientacją micel (rys. 7a), a ze strefy przyobwodowej — orientacją równoległą w stosunku do osi włókna (rys. 7b), analogicznie do pozostałych badanych przekrojów poprzecznych.

Spektrometryczna charakterystyka celulozy w podczerwieni. W tabeli 2, przedstawiono względne intensywności pasm absorpcji widm w podczerwieni celulozy (K-H) otrzymanej z drewna strefy przyrdzeniowej, z twardzieli graniczącej z białem i ze strefy biału. Największe różnice we względnych intensywnościach pasm absorpcji w kierunku od rdzenia do obwodu występują w obszarze $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Obszar ten charakteryzują drgania walencyjne grup $-\text{OH}$, połączonych wiązaniami wodorowymi. Procentowy wzrost względnych intensywności pasm absorpcji widm w podczerwieni celulozy ze strefy twardzieli graniczącej z białem i ze strefy biału — w stosunku do strefy przyrdzeniowej — waha się w granicach od 2,0 do 30,0%. Dane te świadczą o tym, że zarówno drewno ze strefy twardzieli graniczącej ze strefą biału, jak również strefa biału, charakteryzuje się bardziej uporządkowaną strukturą celulozy niż strefa przyrdzeniowa.

Ze względnych intensywności pasm absorpcji w obszarze $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ widm w podczerwieni celulozy (K-H) wydzielonej z drewna krążków pobranych z różnej wysokości można wnioskować, że wraz ze wzrostem wysokości pnia zmniejsza się w celulozie ilość grup $-\text{OH}$ związanych wiązaniami wodorowymi.

Intensywność pasma absorpcji przy liczbie falowej 1660 cm^{-1} jest związana z ilością wody zaadsorbowanej w celulozie. Z danych tabeli 2 wynika, że względne

Tabela 2

Względne intensywności pasm absorpcji w obszarach 3700 - 2700 cm^{-1} i 1700 - 900 cm^{-1} widm w podczwernieni celulozy (K-H) otrzymanej z drewna dębowego, w zależności od położenia w pniu drzewa

Relative intensity of bands at 3700 - 2700 cm^{-1} and 1700 - 900 cm^{-1} region for cellulose (K-H) obtained from oak wood depending on the location with in a tree stem

Liczba falowa (cm^{-1})	Wysokość pozyskania krążka (m) - Disc obtaining height (m)														
	2			6			10			14					
Warenumber (cm^{-1})	Próbki z poszczególnych przekrojów poprzecznych* - The sample with particular cross section of the oak tree stem														
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Wzorzec wewnętrzny 2905 cm^{-1} - Internal standard peak at 2905 cm^{-1}														
3690	0,62 ± 0,01	0,60 ± 0,02	0,69 ± 0,02	0,67 ± 0,00	0,67 ± 0,01	0,66 ± 0,02	0,82 ± 0,04	0,83 ± 0,03	0,79 ± 0,05	0,41 ± 0,03	0,48 ± 0,05	0,51 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,48 ± 0,05	0,51 ± 0,02
3590	2,22 ± 0,02	2,31 ± 0,01	2,77 ± 0,03	2,32 ± 0,03	2,93 ± 0,03	2,39 ± 0,03	2,22 ± 0,02	2,52 ± 0,04	2,61 ± 0,00	1,69 ± 0,05	1,63 ± 0,01	1,61 ± 0,05	1,69 ± 0,05	1,63 ± 0,01	1,61 ± 0,05
3450	4,05 ± 0,02	4,16 ± 0,03	4,60 ± 0,02	3,65 ± 0,01	5,47 ± 0,05	3,47 ± 0,02	3,52 ± 0,03	3,61 ± 0,03	3,76 ± 0,03	3,04 ± 0,01	3,19 ± 0,02	3,32 ± 0,04	3,04 ± 0,01	3,19 ± 0,02	3,32 ± 0,04
3390	3,93 ± 0,01	3,98 ± 0,02	4,32 ± 0,03	3,58 ± 0,02	4,63 ± 0,03	3,59 ± 0,01	3,32 ± 0,01	3,65 ± 0,05	3,71 ± 0,01	3,02 ± 0,03	3,11 ± 0,00	3,18 ± 0,03	3,02 ± 0,03	3,11 ± 0,00	3,18 ± 0,03
3290	2,68 ± 0,03	2,81 ± 0,01	3,22 ± 0,01	2,83 ± 0,00	3,55 ± 0,02	2,94 ± 0,02	2,70 ± 0,01	3,19 ± 0,00	2,93 ± 0,02	2,77 ± 0,02	2,82 ± 0,02	2,81 ± 0,00	2,77 ± 0,02	2,82 ± 0,02	2,81 ± 0,00
1200	2,20 ± 0,02	2,34 ± 0,03	2,36 ± 0,01	2,00 ± 0,02	2,30 ± 0,03	2,36 ± 0,02	2,00 ± 0,00	2,65 ± 0,03	2,30 ± 0,03	1,90 ± 0,02	2,20 ± 0,02	2,15 ± 0,02	1,90 ± 0,02	2,20 ± 0,02	2,15 ± 0,02
	Wzorzec wewnętrzny 1505 cm^{-1} - Internal standard peak at 1505 cm^{-1}														
1660	0,76 ± 0,01	1,75 ± 0,05	1,92 ± 0,06	2,02 ± 0,03	1,43 ± 0,01	1,78 ± 0,03	1,99 ± 0,00	1,72 ± 0,01	2,08 ± 0,03	1,99 ± 0,02	2,11 ± 0,01	1,91 ± 0,01	1,99 ± 0,02	2,11 ± 0,01	1,91 ± 0,01
1430	2,47 ± 0,03	2,11 ± 0,00	1,98 ± 0,01	2,24 ± 0,04	1,55 ± 0,01	2,27 ± 0,02	1,95 ± 0,04	2,12 ± 0,03	2,28 ± 0,04	2,70 ± 0,04	3,03 ± 0,03	2,75 ± 0,00	2,70 ± 0,04	3,03 ± 0,03	2,75 ± 0,00
900	1,00 ± 0,00	0,71 ± 0,02	0,66 ± 0,02	0,71 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,67 ± 0,01	0,55 ± 0,00	0,59 ± 0,02	0,60 ± 0,00	1,15 ± 0,02	1,18 ± 0,01	1,08 ± 0,02	1,15 ± 0,02	1,18 ± 0,01	1,08 ± 0,02

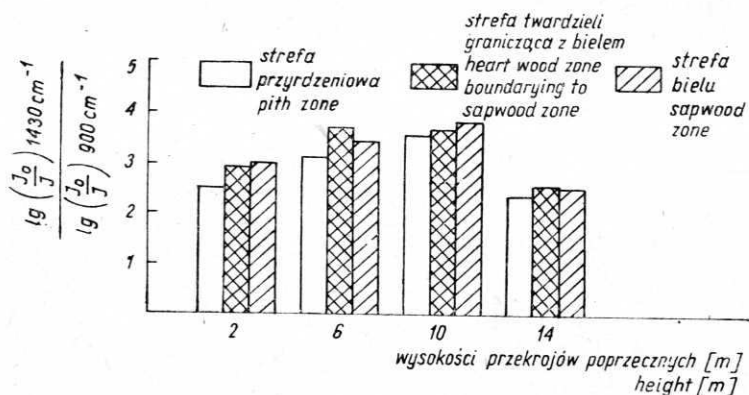
* 1 - strefa przyrdzeniowa - pith zone wood

2 - strefa twardzieli graniczącej z białem - heartwood zone boundary to sapwood zone wood

3 - strefa biału - sapwood zone wood

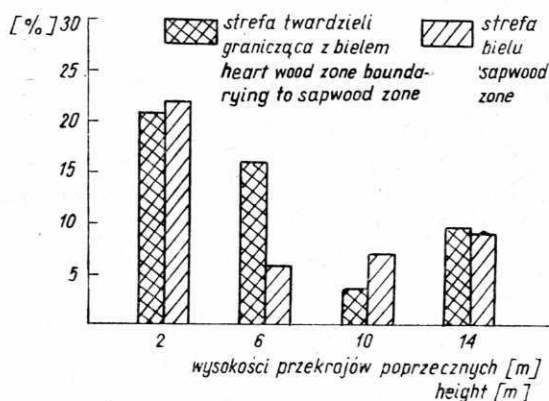
intensywności pasm absorpcji przy liczbie falowej 1660 cm^{-1} widm w podczerwieni celulozy (K-H) są w badanych przekrojach poprzecznych zbliżone do siebie. Pasma absorpcji przy liczbie falowej 900 cm^{-1} odnosi się do tzw. amorficznej celulozy, a przy 1430 cm^{-1} charakteryzuje celulozę o budowie uporządkowanej. Stosunek względnych intensywności pasm absorpcji przy liczbie falowej 1430 cm^{-1} i 900 cm^{-1} przyjęto za kryterium porównawcze, wyrażające tzw. indeks krystaliczności celulozy.

Na rysunku 9 przedstawiono dane charakteryzujące indeks krystaliczności celulozy (K-H) w zależności od jej lokalizacji w pniu drzewa dębowego. We wszystkich badanych przekrojach poprzecznych celuloza z drewna strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu oraz ze strefy bielu charakteryzuje się większą wartością indeksu



Rys. 9. Indeks krystaliczności celulozy, w zależności od miejsca pobrania próbki — wzdłuż długości i promienia pnia drzewa

Fig. 9. The crystallinity degree of cellulose depending on its location within the tree stem



Rys. 10. Procentowy wzrost indeksu krystaliczności celulozy wydzielonej z drewna twardzieli graniczącej ze strefą bielu i ze strefy bielu, w stosunku do strefy przyrdzeniowej, w poszczególnych przekrojach poprzecznych drewna dębowego

Fig. 10. Percent increase of the crystallinity degree of cellulose obtained from heartwood zone boundarying to sapwood zone and in the sapwood itself in relation to the pith zone of wood in particular cross section of the oak tree stem

krystaliczności niż w drewnie strefy przyrdzeniowej. Procentowy wzrost indeksu krystaliczności celulozy (K-H) w drewnie strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu i w strefie bielu w stosunku do strefy przyrdzeniowej w poszczególnych przekrojach poprzecznych ilustruje rysunek 10.

W podsumowaniu należy podkreślić, że w pniu dębowym, niezależnie od wysokości przekroju poprzecznego, celuloza wydzielona z drewna strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu i w strefie bielu charakteryzuje się większym stopniem krystaliczności i równoległą orientacją micel w stosunku do osi włókna. Oznacza to, że cechują je lepsze właściwości w porównaniu z celulozą w drewnie strefy przyrdzeniowej.

WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań można sformułować następujące stwierdzenia:

1. Udział celulozy i alfa-celulozy w drewnie dębowym zwiększa się w kierunku od rdzenia ku obwodowi na całej długości pnia i nieznacznie maleje od odziomka ku wierzchołkowi.

2. Średni stopień polimeryzacji celulozy zwiększa się od rdzenia do obwodu, a w strefie przyrdzeniowej jest on jednakowy we wszystkich badanych przekrojach poprzecznych, pozyskanych z wysokości 2, 6, 10 i 14 m.

3. Celuloza w drewnie strefy twardzieli graniczącej ze strefą bielu i w strefie bielu charakteryzuje się większym uporządkowaniem niż w drewnie strefy przyrdzeniowej. Świadczą o tym:

– większe względne intensywności pasm absorpcji w zakresie $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ celulozy w drewnie ze stref przyobwodowych w stosunku do drewna strefy przyrdzeniowej,

– większy indeks krystaliczności celulozy w drewnie strefy przyobwodowej twardzieli i bielu w stosunku do strefy przyrdzeniowej,

– inna orientacja micel celulozy w drewnie strefy przyobwodowej twardzieli i bielu w stosunku do strefy przyrdzeniowej; w strefie przyrdzeniowej celuloza charakteryzuje się spiralną orientacją micel w stosunku do osi włókna, w strefie przyobwodowej – równoległą.

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 1986 r.

LITERATURA

1. Harwood V. D.: Variation in carbohydrate analyses in relation to wood age in *Pinus radiata*. *Holzforschung* 1971, 25 (3), 73 - 77.
2. Karkliń W. B., Erińsz P. P.: Infrakrasnaja spektroskopija dreviesiny i jeje osnovnych komponentov. I. Koliczestwennoje sprawnienija infrakrasnych spektrow w isledowanii dreviesiny lignina. *Chimija dreviesiny* 1971, 7, 83 - 93.
3. Kennedy R. W., Jaworsky J. M.: Variation in cellulose content of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*). *Tappi* 1960, 43 (1), 25 - 27.

4. Klenkowa N. I.: Struktura i reakcyjność sposobność celluloz. Leningrad 1976.
5. Kocoń J.: Rentgenograficzna analiza orientacji mikrofibryl celulozy w drewnie świerka i sosny w zależności od położenia w strzale drzewa, rozprawa habilitacyjna, Warszawa SGGW 1967.
6. Kocoń J.: Badanie promieniami X orientacji mikrofibryl celulozy w drewnie reakcyjnym rodzajów iglastych. Przemysł drzewny 1969, 20 (8), 16 - 19.
7. Kocoń J.: Rentgenowska analiza orientacji micel celulozy drewna świerka a wiek rębności drzewostanu. Zeszyty Naukowe AR w Warszawie, Techn. Drewna 1974, 5, 7 - 15.
8. Kocoń J.: Orientacja micel celulozy w zależności od położenia w pniu świerka pospolitego przedstawiona za pomocą dyfrakcji promieni X. Sylwan 1985, 3, 27 - 36.
9. Kocoń J., Krutul D.: Investigation on cellulose in spruce wood depending on the location within a tree stem. Drevarsky Vyskum 1981, 26 (2), 19 - 29.
10. Kocoń J., Krutul D.: Content and structure of cellulose in spruce wood in corn straw. Cellulose chemistry and Technology 1983, 17 (4), 299 - 314.
11. Lee C. L.: Crystallinity of wood cellulose fiber studied by X-ray methods. Forest Products Journal 1961, 11, 108 - 112.
12. Prosiński St., Kontek W., Babicki R.: Skład chemiczny drewna świerkowego w zależności od wieku drzewa i zasięgu naturalnego. Praca Instytutu Technologii Drewna. Poznań PWN 1954, 1, 5 - 22.
13. Trejmanis A. P., Karkliń W. B., Gromow W. S.: Infrakrasne spektry chłopkowej celulozy a sorborowanymi ksilanami. Chimija drewniny 1972, 11, 25 - 29.
14. Uprichard J. M.: Cellulose and lignin content in *Pinus radiata* D. Don within - tree variation in chemical composition, density, and tracheid length. Holzforschung 1971, 25 (4), 97 - 105.
15. Wardrop A. B.: Cell wall organization and the properties of the xylem. I. Cell wall organization and the variation of breaking load in tension xylem in conifer stems. Australian Journal sci. Res. 1951, 4, 391 - 414.
16. Wellwood R. W., Sastry C. B. R., Cićko M. M., Paszner L.: On some possible specific gravity, holo- and alpha-cellulose, tracheid weight length and cellulose crystallinity relationships in a 500-year Douglas- fir tree. Holzforschung 1974, 28 (3), 91 - 94.
17. Zobel B. J., Mc Elwee R. L.: Variation of cellulose in loblolly pine. Tappi 1958, 41 (4), 167 - 170.
18. Zobel B. J., Webb C., Henson F.: Core or juvenile wood of loblolly and slash pine trees. Tappi 1959, 42 (5), 345 - 356.
19. Zobel B. J., Stonocephal R., Browne C., Kellison R. C.: Variation and inheritance of cellulose in the southern pines. Tappi 1966, 49 (9), 383 - 387.

CELLULOSE CONTENT AND SOME PROPERTIES ITSELF ANALYSED IN OAK WOOD ALONG AND ACROSS STEM

Summary

Investigations on the content of cellulose and of some of its properties performed along and across the stem of an about 90 years old oak tree.

The results of cellulose content gets increased from the pith towards periphery at oak of the height levels tested and gets somewhat smaller from the butt towards the top of the stem. The mean degree of polymerization of cellulose gets increased from the pith towards the periphery and at the inner core it is the same in all investigated cross sections. In the heartwood zone boundarying to sapwood zone and in the sapwood zone itself the cellulose better arrangement than in the pith zone. This fact is proved by: increase of relative intensities of the absorption bands within the range of $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ of the (K-H) cellulose along the whole height of the stem; higher crystallinity index of cellulose in the peripheral zone of heartwood and in sapwood as in the

inner core; increase of differentiated orientation of the cellulose micelles in the peripheral zone of heartwood and in sapwood as in the inner core; the micelles of cellulose in the pith zone form a spiral texture and in the peripheral zone a fibrous one.

ДОЛЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА,
ИССЛЕДУЕМЫЕ НА ПОПЕРЕЧНОМ И ПРОДОЛЬНОМ СЕЧЕНИИ
ДУБОВОГО СТВОЛА

Резюме

Исследования доли целлюлозы и некоторых ее свойств вдоль радиуса и на уровне ствола проведены в древесине около 90-летнего дуба.

Отмечено, что доля целлюлозы (К-Н) в древесине дуба увеличивается в направлении от сердцевины к обхвату по всей высоте ствола и незначительно уменьшается по направлению от комля к вершине. Средняя степень полимеризации целлюлозы увеличивается от сердцевины к обхвату, а в присердцевинной зоне она одинакова во всех исследуемых поперечных разрезах.

Целлюлоза в древесине ядра соприкасающейся с заболонью и в заболони характеризуется большей упорядоченностью чем в присердцевинной зоне. Об этом свидетельствуют: увеличение относительной интенсивности полос абсорбции в пределах $3500 - 3200 \text{ см}^{-1}$, целлюлозы (К-Н) по всей высоте ствола; увеличение индекса кристалличности целлюлозы в приобхватной зоне ядра и в заболони по отношению к присердцевинной зоне; увеличение выделенной ориентации мицелл целлюлозы в приобхватной зоне ядра и заболони по отношению к присердцевинной зоне; в присердцевинной зоне целлюлоза характеризуется спиралеобразной ориентацией мицелл по отношению к оси волокна, в приобхватной зоне параллельной.

Adres autorki
Doc. dr hab. Donata Krutul
Katedra Fizyko-Chemicznych
Podstaw Technologii Drewna
SGGW-AR w Warszawie
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa