

NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI HIGROSKOPIJNE DREWNA BIELU SOSNY (*PINUS SYLVESTRIS* L.) PO EKSTRAKCJI MIESZANINĄ ALKOHOŁOWO-BENZENOWĄ I 1 % NaOH

Donata Krutul

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii Drewna SGGW w Warszawie

Badano właściwości sorpcyjne i desorpcyjne oraz skurcz i pęcznienie drewna bielu sosny przed i po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową, a także po działaniu roztworem 1 % NaOH.

WPROWADZENIE I CEL PRACY

Z wielu czynników wywierających wpływ na właściwości sorpcyjne i desorpcyjne drewna należy wymienić udział poszczególnych substancji chemicznych w blaszce środkowej oraz w ścianie pierwotnej i wtórnej. Prace Runkela i Luthgensa [9] oraz Christensen i Kelsey [1] wykazały, że występujące różnice między gatunkami drewna w zawartości celulozy, hemiceluloz i ligniny wywierają wpływ na jego właściwości higroskopijne.

Z prac Higginsa [2], Nearna [8], Spalta [12], Wangaarda i Granadosa [13], dotyczących wpływu wyodrębnienia substancji niestrukturalnych (ubocznych) wynika, że drewno po ekstrakcji charakteryzuje się większym punktem nasycenia włókien w stosunku do drewna nie ekstrahowanego. Jednakże różnice w równoważnych wilgotnościach drewna przed i po ekstrakcji zaznaczają się najbardziej przy wysokich względnych wilgotnościach powietrza od ϕ około 70 % do ϕ około 100 %. Przy niskich względnych wilgotnościach powietrza przebieg izoterm sorpcji i desorpcji przed i po ekstrakcji jest zgodny. Uzyskane wyniki badań dały podstawę do przyjęcia koncepcji, że substancje ekstrakcyjne spełniają rolę wypełniaczy wolnych przestrzeni w ścianie komórkowej, a tym samym uniemożliwiają wniknięcie wody w te przestrzenie.

Z wcześniejszych prac jedynie Seborg [10] stwierdził, że drewno daglezji po wyodrębnieniu substancji ekstrakcyjnych mieszaniną alkoholowo-benzenową i wodą, wykazuje wyraźne zmniejszenie punktu nasycenia włókien.

Także Krutul [3] stwierdziła, że drewno *Entandrophragma* sp. o zawartości substancji ekstrakcyjnych 11,8 %, po działaniu mieszaniną alkoholowo-benzenową, a także metanolem charakteryzuje się zmniejszonymi właściwościami sorpcyjnymi i desorpcyjnymi w odniesieniu do drewna przed ekstrakcją.

Również z badań Krutul [4, 5, 6] wynika, że drewno dębowe, makore i świerkowe po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową jak również metanolem, charakteryzuje się zmniejszonymi właściwościami sorpcyjnymi i desorpcyjnymi w porównaniu z drewnem przed ekstrakcją. Przy niskich względnych wilgotnościach powietrza od ϕ około 0 % do około ϕ 70 % drewno dębowe, makore i świerkowe po ekstrakcji charakteryzuje się mniejszym skurczem i pęcznieniem w kierunku stycznym i promieniowym w porównaniu z drewnem przed ekstrakcją.

Z przeprowadzonych badań przez Krutul [7] nad wpływem wyodrębnienia substancji rozpuszczalnych w 1 % NaOH na niektóre właściwości higroskopijne drewna świerkowego wynika, że wyodrębnienie z drewna hemiceluloz powoduje również zmniejszenie właściwości sorpcyjnych i desorpcyjnych oraz skurczu i pęcznienia, w obszarze względnej wilgotności powietrza od ϕ około 0 % do ϕ około 70 %. Natomiast przy względnej wilgotności powietrza około 100 %, wilgotność równoważna drewna w procesie sorpcji przed ekstrakcją wynosi 26.0%, po ekstrakcji 1 % roztworem NaOH 33.3%, a w procesie desorpcji odpowiednio : 27.2% i 34.5%.

Wyodrębnienie hemiceluloz z drewna świerkowego spowodowało zmniejszenie pęcznienia liniowego w kierunku stycznym i promieniowym w zakresie względnej wilgotności powietrza od ϕ około 0 % do ϕ około 70 %. Dla drewna po działaniu 1 % roztworem NaOH, przy wyższych względnych wilgotnościach powietrza, wartości liczbowe pęcznienia liniowego w kierunku stycznym i promieniowym wzrastają i przy ϕ około 100 % wynoszą odpowiednio 13.0% i 7.3%, natomiast przed ekstrakcją 9.6% i 4.8%.

Drewno poddane działaniu 1 % NaOH charakteryzuje się również większymi właściwościami skurczu w kierunku stycznym i promieniowym w porównaniu z drewnem przed ekstrakcją. Skurcz drewna odniesiony do wymiarów próbek w stanie nasycenia włókien w kierunku stycznym i promieniowym wynosi odpowiednio przed ekstrakcją 8.8% i 4.4%; po ekstrakcji 11.2% i 8.8%.

Z przedstawionych danych wynika, że wyodrębnienie z drewna zarówno substancji rozpuszczalnych w mieszaninie alkoholowo-benzenowej, jak i substancji rozpuszczalnych w 1 % NaOH, powoduje obniżenie właściwości sorpcyjnych i desorpcyjnych oraz obniżenie pęcznienia i skurczu w obszarze względnej wilgotności powietrza od ϕ około 0 % do ϕ około 70 %. Powyżej 70% względnej wilgotności powietrza, drewno poddane działaniu 1 % NaOH charakteryzuje się większą wilgotnością równoważną i większym pęcznieniem i skurczem w stosunku do drewna przed ekstrakcją.

Seifert [11] badając właściwości higroskopijne drewna świerkowego przed obróbką cieplną i po działaniu temperaturą 165°C w atmosferze pary nasyco-

nej, stwierdził zmniejszenie wilgotności równoważnej drewna poddanego działaniu temperatury.

Zjawisko powyższe Seifert [11]) tłumaczy tym, że pod wpływem działania temperatury następuje zmniejszenie zawartości polisacharydów w drewnie a szczególnie hemiceluloz charakteryzujących się dużym powinowactwem do wody.

Z przedstawionych danych wynika, że dotychczas zagadnienie wpływu wyodrębnionych substancji niestrukturalnych (ekstrakcyjnych) i hemiceluloz (należących do strukturalnych), nie zostało jednoznacznie wyjaśnione.

W związku z tym podjęto pracę, której celem było przeprowadzenie badań nad wpływem wyodrębniania substancji niestrukturalnych i substancji rozpuszczalnych w 1 % NaOH [hemiceluloz] na niektóre właściwości higroskopijne drewna bielu sosny (*Pinus sylvestris* L.).

METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach z drewna bielu sosny o wymiarach przekroju 30x30 mm i długości wzdłuż włókien 10 mm, według wymagań polskiej normy PN-60/D-04120. Drewno bielu sosny charakteryzowało się zawartością substancji ekstrakcyjnych 3.8%, gęstością 320 - 560 kg/m³ i średnią słoistością.

W badanym drewnie zawartość celulozy oznaczona metodą Kurschnera-Hoffera wynosiła 54.5%; ligniny oznaczonej metodą Jamesa-Knolla - 28.1%; substancji rozpuszczalnych w 1 % NaOH (hemiceluloz) 14.4%; substancji mineralnych 0.3%. Do badań użyto 300 próbek z których 100 próbek nie ekstrahowano, 100 próbek poddano ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową i 100 poddano działaniu 1 % roztworem NaOH.

Ekstrakcję próbek przy użyciu mieszaniny alkoholowo-benzenowej [1:1] przeprowadzono w aparacie Soxhleta, stosując czas ekstrakcji 72 godz.

Ekstrakcję próbek przy użyciu 1% roztworu NaOH przeprowadzono w ten sposób, że umieszczono je w kolbach stożkowych i zadano alkalicznym roztworem a następnie ogrzewano przez 3 godz. pod chłodnicą zwrotną. Po upływie tego czasu zdekantowano roztwór, próbki zalano wrzącą wodą destylowaną i ogrzewano przez 30 minut. Czynność przepłukiwania wrzącą wodą powtarzano do momentu uzyskania odczynu obojętnego.

Próbki poddane działaniu mieszaniny alkoholowo-benzenowej i działaniu 1 % roztworu NaOH wysuszono do około 0% wilgotności w suszarce w temperaturze 373 K ± 2 K. Próbki nie poddane ekstrakcji umieszczono nad lustrem stężonego kwasu siarkowego. Po uzyskaniu w przybliżeniu stałej masy próbek przyjęto, że osiągnęły one wilgotność około 0%.

Po zważeniu i zmierzeniu próbek umieszczono je w komorach klimatyzacyjnych z wymuszonym obiegiem powietrza o założonej względnej wilgotności powietrza. Wilgotności te uzyskiwano przez umieszczenie w komorach klimatyzacyjnych naczyń z kwasem siarkowym odpowiedniej gęstości. W każdej komorze klimatyzacyjnej umieszczono po 10 próbek drewna nie ekstrahowa-

nego, 10 próbek drewna ekstrahowanego mieszniną alkoholowo-benzenową i 10 próbek drewna poddanego działaniu 1 % roztworu NaOH

Czas klimatyzacji trwał do momentu uzyskania w przybliżeniu powtarzających się wyników ważen. Następnie próbki zważono i zmierzono.

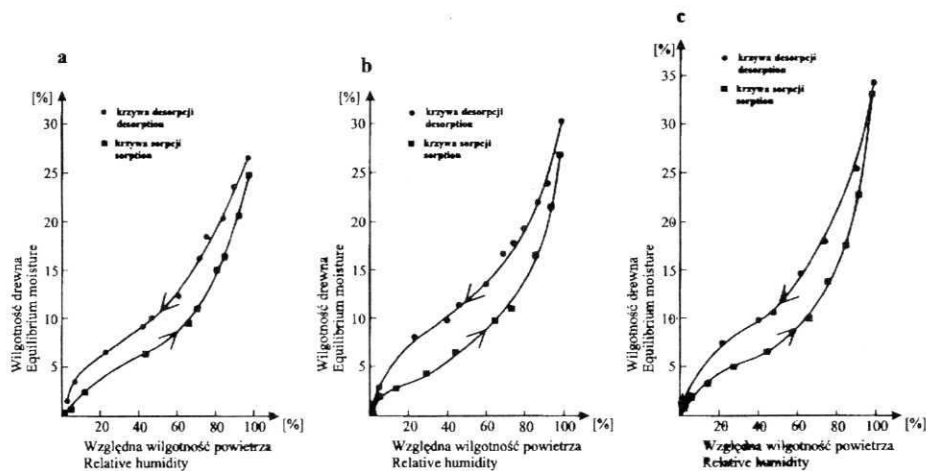
W celu uzyskania wilgotności równowaznej drewna przy względnej wilgotności powietrza ϕ 100%, próbki z poprzednich badań umieszczono w komorze próżniowej-ciśnienie 0.0814 Pa - nad lustrem wody. W badaniach desorpcji postępowano analogicznie jak w badaniach sorpcji.

Wilgotność równowazną drewna bielu sosny nie ekstrahowanego określono w stosunku do masy próbek nie ekstrahowanych, drewna ekstrahowanego do masy próbek po ekstrakcji.

Równocześnie z badaniami sorpcji i desorpcji przeprowadzono pomiary liniowe pęcznienia i skurczu.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki badań sorpcji i desorpcji pary wodnej oraz skurczu i pęcznienia drewna bielu sosny przedstawiono na rysunkach 1-3.



Rys. 1. Krzywe sorpcji i desorpcji drewna bielu sosny:

- a - nie ekstrahowanego,
- b - po wyodrębnieniu substancji ekstrakcyjnych,
- c - po wyodrębnieniu hemiceluloz

Fig. 1. Sorption and desorption isotherms for sapwood pine wood:

- a - enextracted,
- b - after the removal of extractive substances,
- c - after the removal of hemicellulose

Z porównania przebiegu krzywych sorpcji (rys. 1 a-c) wynika, że drewno przed ekstrakcją, po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową jak też po działaniu 1 % roztworu NaOH, charakteryzują się zbliżonymi właściwościami sorpcyjnymi przy względnych wilgotnościach powietrza od ϕ około 30 % do ϕ około 70 %.

Natomiast przy względnej wilgotności powietrza ϕ około 100 % wilgotność równoważna drewna przed ekstrakcją wynosi 24.8%, po ekstrakcji mieszaniną alkoholowobenzenową 25.6% i po ekstrakcji 1 % NaOH - 31.7%.

Wyodrębnienie z drewna bielu sosny substancji niestrukturalnych głównie tłuszczów i żywic powoduje powstanie nowych systemów kapilarnych, które przy wilgotnościach powietrza od ϕ około 0 % do ϕ około 60 % wpływają na nieznaczne zmniejszenie się jego właściwości higroskopijnych, a przy ϕ około 100 % wilgotność równoważna nieznacznie się zwiększa (0.8%).

Natomiast wyodrębnienie z drewna substancji rozpuszczalnych w 1 % NaOH (hemiceluloz), powoduje powstanie różnych co do wielkości systemów kapilarnych a także szczelin widocznych gołym okiem.

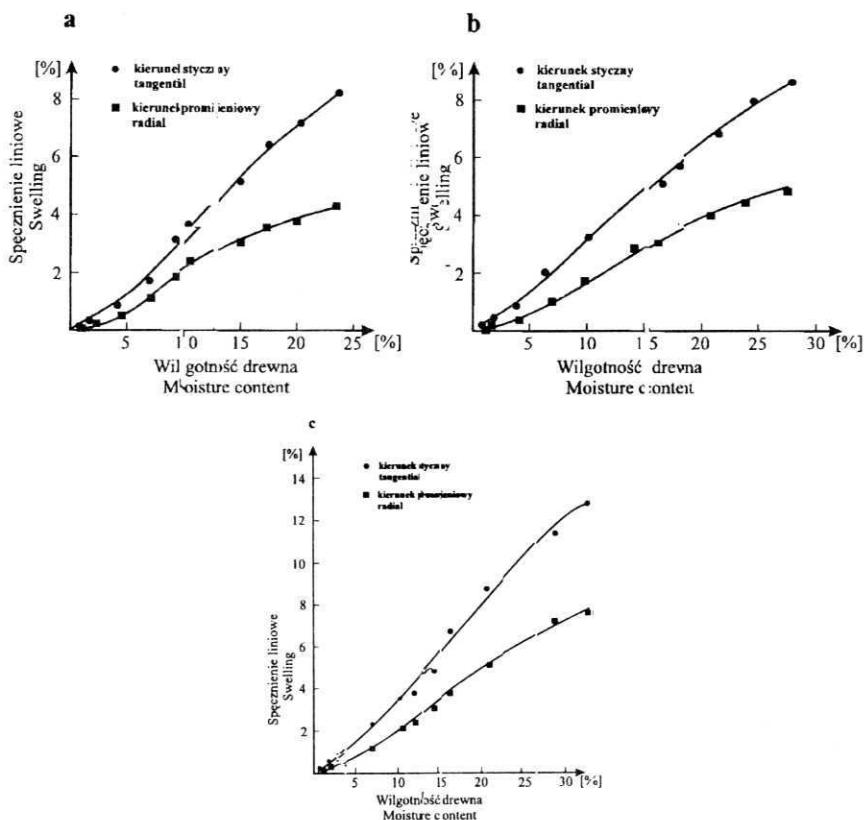
Przy niskich względnych wilgotnościach powietrza ϕ około 50 %, wyodrębnienie z drewna polisacharydów charakteryzujących się właściwościami liofilowymi wpływa na zmniejszenie się ilości sorbowanej wody przez drewno. Przy względnej wilgotności powietrza około 100 % wilgotność równoważna drewna pozbawionego substancji rozpuszczalnych w 1% NaOH jest o 6.9% większa w porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym.

Na rysunkach 1 a-c przedstawiono przebieg krzywych desorpcji drewna nie ekstrahowanego, po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową oraz po działaniu 1 % NaOH.

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że niezależnie od charakteru wyodrębnionych substancji chemicznych przy wilgotności powietrza od ϕ około 0 % do ϕ około 50 %, przebieg krzywych desorpcji jest zgodny zarówno dla drewna nie ekstrahowanego, po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową oraz po działaniu 1 % NaOH. Przy wyższych względnych wilgotnościach powietrza od ϕ około 60 % do ϕ około 100 % drewno bielu sosny po wyodrębnieniu hemiceluloz jak też substancji rozpuszczalnych w mieszaninie alkoholowo-benzenowej charakteryzuje się większymi wilgotnościami równoważnymi w porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym. Punkt nasycenia włókien drewna poddanego działaniu 1% NaOH wynosi 35.3%; po ekstrakcji mieszaniną alkoholowobenzenową 28.0% i drewna nie ekstrahowanego 26.1%. Z przeprowadzonych danych wynika, że drewno bielu sosny po wyodrębnieniu substancji niestrukturalnych wykazuje zwiększenie punktu nasycenia włókien o 1.9% w stosunku do drewna nie ekstrahowanego.

Z wcześniejszych prac Krutul [3, 4, 5, 6] wynika, że badane gatunki drewna *Entandrophragma* sp., świerka, dębu i makore po ekstrakcji mieszaniną alkoholowobenzenową lub metanolem, wykazywały zmniejszenie punktu nasycenia włókien w porównaniu z drewnem przed ekstrakcją.

Natomiast z prac Nearna [8], Spalta [12], Wangaarda i Granadosa [13] wynika, że wyodrębnienie substancji ekstrakcyjnych z badanych gatunków drewna powoduje zwiększenie punktu nasycenia włókien.



Rys. 2. Krzywe pęcznienia drewna bielu sosny:

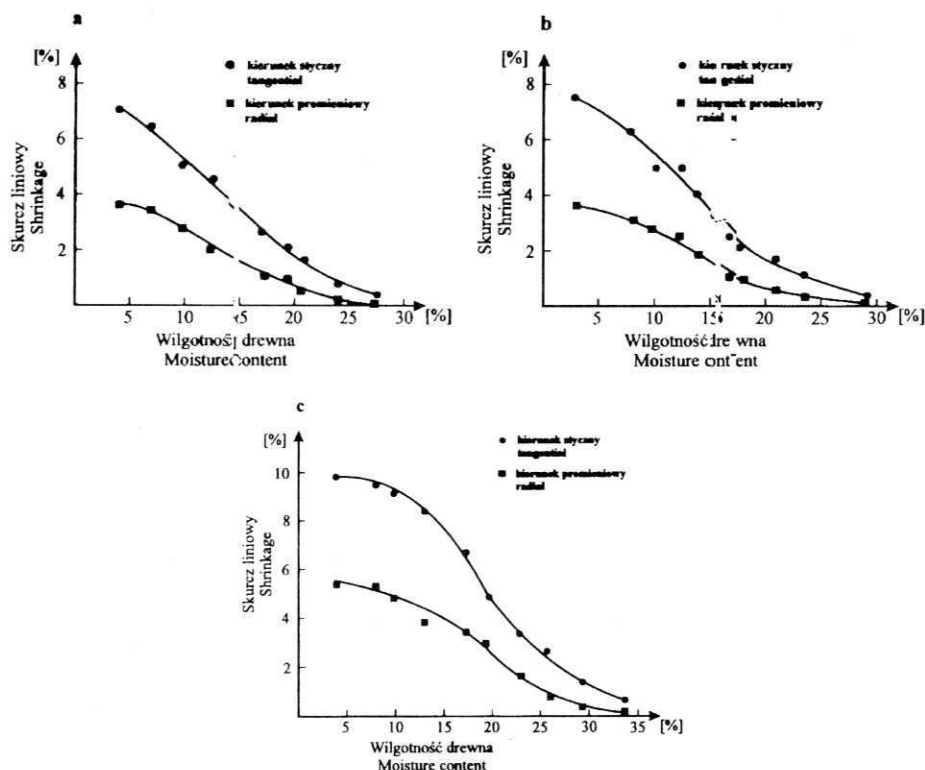
- a - nie ekstrahowanego,
- b - po wyodrębnieniu substancji ekstrakcyjnych,
- c - po wyodrębnieniu hemiceluloz

Fig. 2. Isotherms swelling for sapwood pine wood:

- a - enextracted,
- b - after the removal of extractive substances,
- c - after the removal of hemicellulose

Znacznie zwiększonym punktem nasycenia włókien charakteryzuje się drewno bielu sosny poddane działaniu 1 %-ego roztworu NaOH.

Na rysunkach 2 a-c przedstawiono przebieg krzywych pęcznienia liniowego w kierunku stycznym i promieniowym dla drewna nie ekstrahowanego, po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową, i po działaniu 1 %-ym roztworem NaOH. Z przedstawionych danych wynika, że drewno po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową a także po działaniu 1 %-ym roztworem NaOH charakteryzuje się większymi wartościami spęcznienia liniowego zarówno w kierunku stycznym jak i promieniowym w porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym; różnice te zaznaczają się szczególnie przy wysokich względnych wilgotnościach powietrza.



Rys. 3. Krzywe skurczu drewna biału sosny:
a - nie ekstrahowanego,
b - po wyodrębnieniu substancji ekstrakcyjnych,
c - po wyodrębnieniu hemiceluloz

Fig. 3. Isotherms shrinkage for sapwood pine wood:
a - enextracted,
b - after the removal of extractive substances,
c - after the removal of hemicellulose

Z przedstawionych danych na rys. 3 a-c wynika również, że drewno biału sosny ekstrahowane mieszaniną alkoholowo-benzenową i po działaniu 1%-ym roztworem NaOH charakteryzuje się wyższymi wartościowymi skurczu w kierunku stycznym i promieniowym w stosunku do drewna nie ekstrahowanego.

Na podstawie przedstawionych wyników badań można wnioskować, że przy względnej wilgotności powietrza od około 0 % do około 30 % największy wpływ na właściwości higroskopijne drewna wywiera ilość dostępnych grup polarnych.

W procesie działania 1%-ym roztworem NaOH na próbki drewna następuje częściowe wyodrębnienie substancji ekstrakcyjnych oraz polisacharydów zaliczanych do hemiceluloz. Powoduje to powstanie nowego systemu kapilar, który w procesie sorpcji i desorpcji pary wodnej przez drewno, przy wysokiej względ-

nej wilgotności powietrza odgrywa zasadniczą rolę i dlatego obserwuje się zwiększoną wilgotność równoważną drewna.

WNIOSKI

Z uzyskanych danych liczbowych sorpcji i desorpcji oraz skurczu i pęcznienia drewna bielu sosny przed ekstrakcją i po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową oraz po działaniu 1 % roztworem NaOH sformułowano następujące wnioski:

1. Drewno po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową i po działaniu 1%-ym roztworem NaOH charakteryzuje się wyższymi właściwościami sorpcyjnymi w porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym.

2. W porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym wyodrębnienie substancji niestrukturalnych z drewna powoduje zwiększenie jego wilgotności równoważnej przy względnej wilgotności powietrza około 100 % o 0.9% a hemiceluloz o 6.9%.

3. W procesie desorpcji zwiększenie punktu nasycenia włókien po ekstrakcji mieszaniną alkoholowo-benzenową wynosi 1.9%, a po działaniu 1 %-ym roztworem NaOH o 9.2%, w porównaniu z drewnem nie ekstrahowanym.

4. Wartości liczbowe skurczu i pęcznienia w kierunku stycznym i promiennym drewna bielu sosny po wyodrębnieniu substancji ekstrakcyjnych nieco są większe w stosunku do drewna nie ekstrahowanego i znacznie większe po wyodrębnieniu hemiceluloz.

Praca wpłynęła do Redakcji w kwietniu 1995

LITERATURA

1. Christensen G. N., Kelsey K. E.: Die Sorption von Wasserdampf durch die chemischen Bestandteile des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff 1959, 17 (5) 189-201.
2. Higgins N. C.: The Equilibrium Moisture Content-Relative Humidity Relationship of selected Native and Foreign Woods. Forest Products Journal 1957, 10 (7) 371-377.
3. Krutul D.: Sorpcja i desorpcja pary wodnej przez drewno *Entandrophragma* sp. po ekstrakcji wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi. Zeszyt. nauk. SGGW-AR. Technologia Drewna 1979, (10) 19-33.
4. Krutul D.: Wpływ substancji ekstrakcyjnych na wybrane właściwości higroskopijne drewna dębowego. Fol. For. Pol. 1979, s. B. (13) 77-89.
5. Krutul D., Woźnińska L.: Wpływ wyodrębnienia substancji ekstrakcyjnych na niektóre właściwości higroskopijne drewna świerkowego. Zeszyt. nauk. SGGW-AR. Technologia Drewna 1981, (12) 139-154.
6. Krutul D.: Influence of the extractive substances upon certain hygroscopic properties of Cherry mahogany (*Mimusops heckelii*) wood. Ann. Warsaw Agric. Univ. - SGGW, For. and Wood Technol. 1982, (29) 77-80.
7. Krutul D.: Influence of the isolation of extractive substances and carbohydrates soluble in alkalies on some hygroscopic properties of spruce wood. Drev. Vys. 1983, 28 (2) 1-12.
8. Nearn W. T.: Effect of Water Soluble Extractives on the Volumetric Shrinkage and Equilibrium Moisture Content of Eleven Tropical and Domestic Woods. Penn. State Univ. School of Forestry Bull 1955, (2).

9. R u n k e l R. O. H., L u t h g e n s M.: Untersuchungen über die Heterogenität der Wasser-sorption der chemischen und morphologischen Komponenten verholzter Zellwände. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1956, 14 (10) 424-440.
10. S e b o r g C. O.: Hysteresis in Water sorption by papermaking materials. *Ind. Eng. Chem.* 1937, 29 169-172.
11. S e i f e r t J.: Zur Sorption und Quellung von Holz und Holzwerkstoffen - Erste Mitteilung: Einflüsse auf das Sorptionsverhalten der Holzwerkstoffe. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1972, 29 (3) 99-111.
12. S p a l t H. A.: The sorption water vapor by domestic and tropical woods. *For. Prod. J.* 1957, 7 (10) 331-335.
13. W a n g a a r d F. F., G r a n a d o s L. A.: The effect of extractives of water-vapor sorption by wood. *Wood Science and Technology* 1967, 1 (4) 253-277.

SOME HYGROSCOPIC PROPERTIES OF PINE (PINUS SYLVESTRIS L.) SAPWOOD AFTER EXTRACTION SUBSTANCES SOLUBLE IN MIXTURE ALCOHOL-BENZENE AND 1 % NaOH

Summary

Sorption and desorption properties as well as shrinkage and swelling of pine sapwood before and after extraction with the alcohol-benzene mixture and after treated with the 1 % NaOH solution were investigated.

Investigations on the effect of extracting by substances on chosen hygroscopic properties of sapwood pine were carried out on samples of 30 x 30 x 10 mm in size. The samples were subjected to extraction with alcohol-benzene mixture (1:1) and treatment the 1 % NaOH solution.

Investigations on sorption and desorption of water vapour as well as swelling and shrinkage were carried out in air conditioned chambers at assumed suitable relative humidities above the sulphuric acid.

On the base of the results obtained it has been found that the isolation of extractive substances from wood leads to a little increase of its hygroscopic properties. At a relative air amounting humidity ϕ amounting to about 100% in the water vapour sorption process, the increase of the equilibrium moisture content is 0.8% and in the desorption process -1.9%.

At the relative air humidity approximate to nearly 100% the linear tangential swelling of wood before extraction amounted 8.5%, the radial swelling - to 4.2% and after extraction the alcohol-benzene mixture - to 8.8% and to 4.9% respectively.

The maximum wood shrinkage related to the size of samples, at the point of saturation of wood fibres in tangential and radial direction amounts correspondingly before extraction the alcohol-benzene mixture to 7.3% and 3.8%.

The increase of some hygroscopic properties of wood is observed after the treatment of 1 % NaOH upon samples of sapwood pine. At the relative air humidity amounting to about 100% in the water vapour sorption process, the increase of the equilibrium moisture content is - 6.9% and in the desorption process - 8.4%.

At the relative air humidity of nearing 100% linear swelling in the direction tangential amounted 12.8%, the radial - 7.1%

The maximum wood shrinkage related to the size of samples, at the point of saturation of wood fibres in tangential and radial direction amounts correspondingly 9.5% and 5.3%.

Adres autora:
Prof. dr hab. Donata Krutul
Katedra Fizyko-chemicznych Podstaw
Technologii Drewna SGGW
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30