

### Irodalomjegyzék

1. Bejő, L. 2001. *Simulation based modeling of the Elastic Properties of Wood Based Composite Lumber*. PhD. Dissertation, West Virginia University Morgantown, WV. 224 old.
2. Divós, F., Bejő, L., Salamon, Z., Magoss, E., Gergely, L. 1999. *Roncsoltásmentes Faanyagvizsgálat*. Egyetemi jegyzet, Soproni Egyetem.
3. Hankinson, R. L. 1921. *Investigation of crushing strength of spruce at varying angles of grain*. Air Service Information Circular 3(259), Material Section Paper No. 130.
4. Kovács, Zs. 2001. *Tervezett tulajdonságú termékek*. In: Alap- és alkalmazott kutatások a faiparban. Az MTA Erdészeti Bizottság Faanyagtudományi Albizottság és VEAB Erdészeti Szakbizottság Faipari Munkabizottság Kiadványa. pp. 90-102.
5. Kovács, Zs., Szalai, J., Láng, E., Bejő, L., 2002. *Szerkezeti célú fakompozitok tulajdonság-tervezése alacsony értékű hazai lombos faanyagok ortotróp jellemzői alapján*. OTKA zárójelentés (OTKA T 025985)
6. Lang, E. M., Bejő, L., Szalai, J., Kovacs, Zs., 2000. *Orthotropic Strength and Elasticity of Hardwoods in Relation to Composite Manufacture. Part I. Orthotropy of Shear Strength*. Wood Fiber Sci. 32(4):502-519.
7. Lang, E. M., Bejő, L., Szalai, J., Kovacs, Zs., Anderson, B. 2002. *Orthotropic Strength and Elasticity of Hardwoods in relation to Composite Manufacture. Part II.: Orthotropy of Compression Strength and MOE*. Wood Fiber Sci. 34(2):350-365
8. Szalai, J. 1994. *A faanyag és faalapú anyagok anizotróp rugalmasság- és szilárdságtana. I. rész: a mechanikai tulajdonságok anizotrópiája*. EFE, Sopron.

## Összetett reakciók a krómionnal kezelt faanyag fotodegradációjában

Németh Károly, Stipta József\*

### Complex reactions in the photodegradation of wood treated with chromium ions

This paper describes the results of the spectral analysis of two hardwood species (black locust and poplar) when subjected to UV light. It was found that the changes in the individual bands are interrelated. The relationship is especially evident on the relative intensity change curves. The characteristics of these curves result from complex chemical processes. Other treatments (e.g. by CrVI ions) affect the chemical processes and, consequently, the relative intensity changes. This can be useful in detecting the presence of chromium ions. The effect may vary depending on the chemical composition of the given species. IR spectra recorded after water extraction of irradiated wood verify the presence of water soluble, small-molecular materials.

### Bevezetés

A faanyag fotodegradációs folyamatának értékelésére elsősorban a színmerést, (Sandermann és Schlumbonn 1962; Faix és Németh 1988) az infravörös foto-metriát, ezen belül is a DRIFT (Diffúzió-Reflexió Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia) eljárást alkalmazták (Faix és Németh 1988; Tolvaj 1991). A megfelelően kiválasztott sávok intenzitás-változása a legtöbb esetben a folyamat kinetikájának a meghatározására is alkalmas (Németh 1989). Egyes jól meghatározott szerkezethez tartozó abszorbanciák változása azonban nem tükrözi egyértelműen a degradáció lefutását. Az intenzitás-változásban fenn-

álló látszólagos anomáliákat elsősorban azért vizsgálták kevésbé, mert fellépésük a ritkábban elemzett kinetikai értékelésnél volt csak jobban észlelhető.

A fotodegradáció mellett fellépő további hatások szintén befolyásolják az egyes szerkezetekhez tartozó abszorbanciákat. Így a hőmérséklet érintőleges említése mellett a faanyag előéletének, kezelésének hatását vizsgálták elsősorban (Németh 1997). A krómionnal végrehajtott kezelés IR spektrumra kifejtett hatását viszont kevésbé tanulmányozták – bár a krómiont, mint a fotodegradációt gátló anyagot kiemelten tárgyalták –, így nem került sor a jelentkező nem egyértelmű abszorbancia változások elemzésére sem (Feist 1972). A krómion-

\* Dr. Németh Károly DSc., egyetemi tanár, Stipta József tudományos munkatárs, NyME Kémiai Intézet

nak fotodegradációra kifejtett hatásának vizsgálatára alkalmazott más módszerek, elsősorban a színmérés és UV fotometria vetették fel a DRIFT spektrumok alaposabb elemzésének a szükségességét, a kérdés feltárása érdekében. (Hon 1994.)

### Alkalmazott anyagok és vizsgálati eljárások

A vizsgálat sorozatba magyarországi viszonylatban két szélsőséges összetételű fafajt, a járulékos alkotórészeket jelentős mennyiségben tartalmazó akácot (*Robinia pseudoacacia L.*) és a járulékos alkotórészt alig tartalmazó nyárt (*Populus nigra L.*) vontuk be.

A faanyag fényenergia segítségével történő igénybevétele SUNTEST (Hanau Nr.7011) típusú készülékkel végeztük el, ultraibolya szűrő alkalmazása nélkül. A készülék sugár-intenzitása 830 W/m<sup>2</sup> mintegy 150-200-szorosa az átlagos felületi globálsugárzásnak.

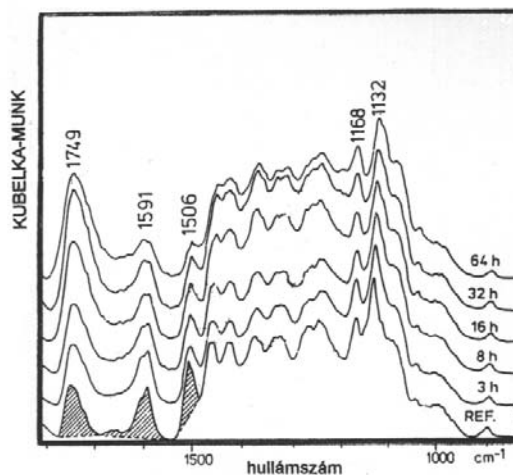
A DRIFT spektrumokat egy DIBILAB FT 40 típusú készülék alkalmazásával vettük fel, 4096 adatponttal, 4 cm<sup>-1</sup> felbontással, 64-es scan-nel, 3800, 1900 és 850 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál elvégzett alapvonal-korrekciónal.

A felvételeket 10 mm átmérőjű, 1 mm vastag korongokon, rostirányban rögzítettük. Az abszorbanca értékét a sáv magasságával ill. csúcs alatti terület integrálásával határoztuk meg.

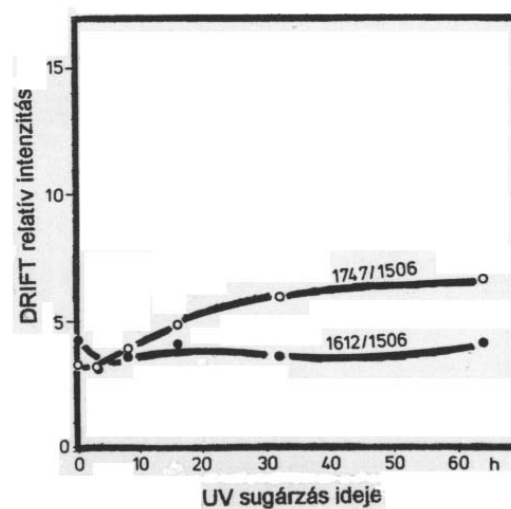
### Eredmények

Az akác és nyár faanyagának DRIFT spektruma különösen a 2000-4500 cm<sup>-1</sup>-es hullámszám-tartományban alkalmazható jól a fafelületen lejátszódó viszonylag kismértékű változások követésére. A legjellegzetesebb és jól értelmezhető változások az 1800-1400 cm<sup>-1</sup> közötti tartományban, a konjugált és konjugálatlan karbonil-csoportokhoz, valamint az aromás vázrengéshez kapcsolható hullámszámoknál észlelhetők. Az 1748 cm<sup>-1</sup> körüli, konjugálatlan karbonil-csoportokra visszavezethető sáv, döntően a poliózok és uronsavak C=O vázrengéséből, míg az 1610 cm<sup>-1</sup> körüli sáv az aromás vázrengés és konjugált karbonil-sáv vázrengéséből származik. Az 1510 cm<sup>-1</sup>-es sáv az aromás vázrengés következménye (1. ábra).

Az UV fénysugárzás, mint külső hatás, oxidáció, vagy hidrolízis elsősorban az előző



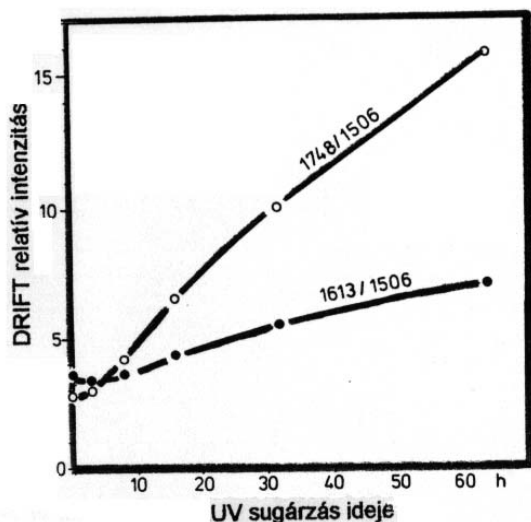
1. ábra – A nyár DRIFT-spektrumának változása UV fény hatására



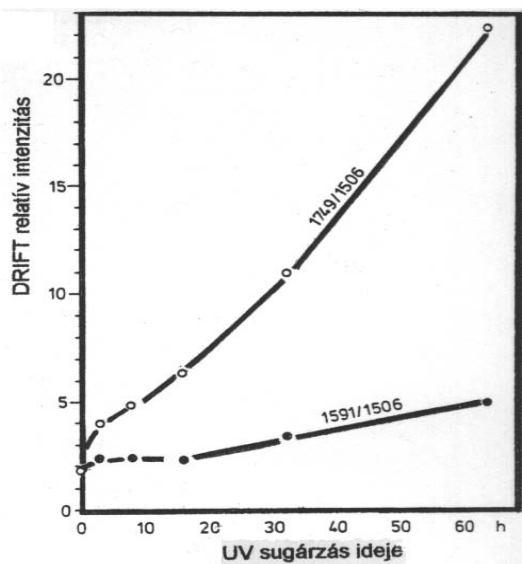
2. ábra – Akác faanyag vizes oldás után

sávok változását eredményezi. Így a konjugálatlan karbonil-sáv fény hatására bekövetkező növekedése döntően a poliózokon lejátszódó oxidatív folyamatoknak az eredménye. A reakció eredményeképpen új karbonil-csoportok keletkeznek, de lejátszódnak lánchasadással járó reakciók is. Összességében a sáv erőssége növekszik.

Amennyiben pl. az UV fényvel kezelt mintákat vizes mosásnak vetjük alá, a karbonil-sáv intenzitása alig változik, ami az oxidatív folyamatban keletkező, kismolekulájú, kioldható termékek létrejöttére utal. A jelenséget, a relatív intenzitásváltozást bemutató ábra jól illusztrálja (2. ábra). Ammóniás kezelés hatására csökken az 1747 cm<sup>-1</sup>-es sáv, ami viszont hidrolízis folyamatoknak lehet a következ-



3. ábra – Akác faanyag előkészítés nélkül



4. ábra – Nyár faanyag előkészítés nélkül

ménye, ezzel is alátámasztva a karbonil-csoportok keletkezését.

Az  $1610\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv intenzitása nem változik jelentősen UV fény kezelés hatására egyik fajtánál sem. Ennek oka két ellentétes folyamatra vezethető vissza. UV fény hatására az aromás csoportok bomlanak, koncentrációjuk csökken, ami a sáv intenzitásának csökkenését eredményezi. A bomlás folyamat során viszont konjugált karbonil-csoportok jönnek létre, melyek viszont erősítik a sávot. A bomlás folyamatban kinoidális szerkezet is képződik, valamint lánchasadás játszódik le. Az aromás gyűrű hasadásának eredménye képpen karboxil-

csoportok jöhetnek létre, melyek szintén hozzájárulnak a karbonil-sáv intenzitásának növekedéséhez.

Érdekes, hogy ammóniás hidrolízis hatására a konjugált karbonil-csoportok mennyiségének csökkenése a konjugálatlan karbonil-sáv növekedésével azonos mértékű. Ez azt feltételezi, hogy a konjugálatlan karbonil-csoportok a konjugált karbonil-csoportokból keletkeznek.

Krómionnal nem kezelt fajták esetében az aromás sáv csökkenése közel egyensúlyban van a konjugált karbonil-sáv növekedésével. Jól érzékelhető ez a relatív intenzitásokat bemutató ábrákon (3. és 4. ábra)

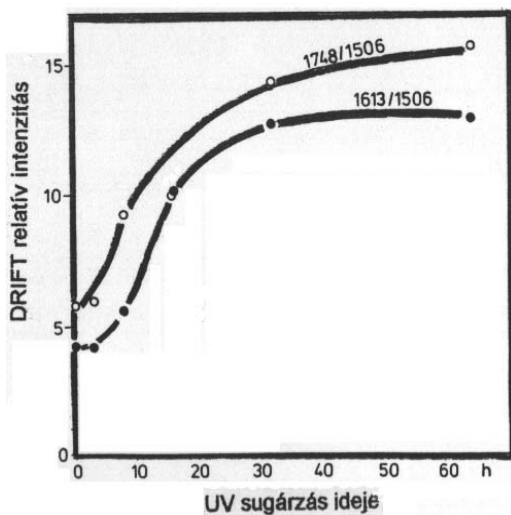
Krómionos kezelés esetében a két faját nem egyformán viselkedik. Nyár esetében krómion és fény hatására a konjugált karbonil-sáv fokozatosan és jobban nő, mint ahogy az aromás szerkezet fotodegradációja lejátszódik. Ez egyértelműen oxidatív folyamatoknak a következménye.

Akác faanyag esetében a konjugált karbonil-sáv egy rövid indukciós periódus után UV fény hatására ugrásszerűen megnő, majd egy viszonylag magas értéken állandósul.

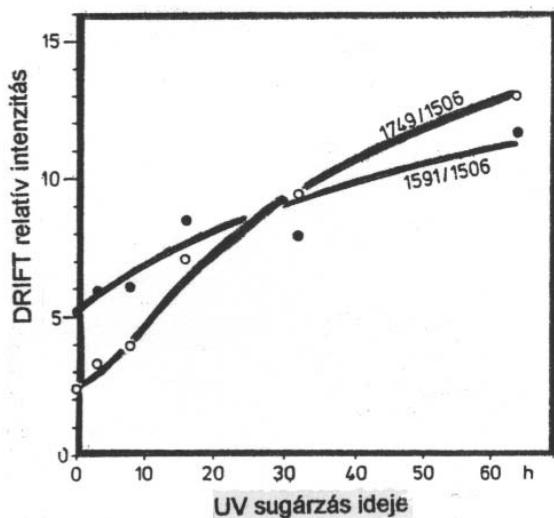
Mindkét változás azt mutatja, hogy krómionos kezelés hatására az aromás szerkezet kevésbé degradálódik. Az aromás vázhoz kapcsolódó hidroxil-csoport tartalmú részek viszont karbonil-csoporttá oxidálódnak. A járulékos anyagokat, így aromás csoportokat is tartalmazó akácnál ez a folyamat különösen gyors. Ezt az ultraibolya spektrumok is igazolják.

Hasonló lefutásúak a nem konjugált karbonil-sáv relatív növekedését bemutató görbék is. Nyár esetében a nem konjugált karbonil-csoportok száma krómion-tartalmú fánál UV kezelés hatására fokozatosan nő. Akác faanyag esetén a változás a konjugált karbonil-csoportokéhoz hasonlóan egy rövid indukciós szakasz után a relatív intenzitás gyorsan nő. A növekedés mintegy 30 órás kezelés után lelassul. Az intenzitás a továbbiakban csaknem állandó értéken marad (5. és 6. ábra).

Az eredmények arra utalnak, hogy a krómion jelenléte az aromás szerkezet fotodegradációját csökkenti, a konjugált karbonil-sáv kialakulását eredményező oxidációt viszont növeli. Akác esetében a nem konjugált karbonil-



5. ábra – Akác faanyag króm/VI/-ionos előkezeléssel



6. ábra – Nyár faanyag króm/VI/-ionos előkezeléssel

sáv keletkezését eredményező folyamat időbeli lefutása eltér a krómion-mentes mintáktól, a változás mértéke azonban csaknem azonos.

Nyár faminta esetében viszont a krómion hatására jelentősen csökken a nem konjugált karbonil-csoportok számának növekedési sebessége. Ez arra utal, hogy a krómion járulékos alkotórészek távollétében a poliózokat jelentősen oxidálja. Ezt egyébként a vízben oldódó, kismolekulájú termékek mennyiségének növekedése is bizonyítja. Intenzív oxidációra utalnak az irodalomban található eredmények is, mely szerint krómion és fénykezelés hatására jelentős CO<sub>2</sub> keletkezést észleltek.

A faanyagról készített infravörös spektrumok alakulását külső hatások erősen befolyá-

solják. Megnehezíti a spektrumok elemzését, hogy a hatások konszekutív (sorozatos), és kompetitív (versengő) folyamatokat egyaránt elősegítenek, ami a spektrumokban az idő, vagy hatás mértékének függvényében való értékelésében komoly kérdéseket, nehézségeket okozhat. Az IR-spektrumok elemzésekor ezért tisztázni kell az anyagot érő hatásokat, a változások mechanizmusát. További következtetések csak ezután vonhatók le.

### Összefoglalás

UV fénnel kezelt nyár és akác faanyagának IR spektrumai alapján megállapítottuk, hogy az egyes sávok változásai egymással is kapcsolatban vannak, amire a relatív intenzitásváltozási görbék utalnak a legjobban. A relatív intenzitásváltozások jellege összetett kémiai folyamatok eredménye. További hatások, – így a krómionos kezelés is – a lejátszódó folyamatokat, így a relatív intenzitásváltozást jellegzetesen megváltoztatja, amiből a krómion hatására is következtetni lehet. Ez a fajta kémiai felépítésétől függően erősen eltérő lehet. A fénysugárzásnak kitett faanyag vizes extrakciója után felvett IR spektrumok kismolekulájú, kioldható termékek keletkezését igazolják.

### Irodalomjegyzék

1. Faix, O., Németh, K. 1988. *Monitoring of wood photodegradation by DRIFT spectroscopy*. Holz Roh Werkst. 46(3):112.
2. Feist, W. C. 1972. *Wood Technology, Chemical Aspects*. ACS Symp. Ser. No. 43. 294-300.
3. Hon, D. N-S. 1994. *Degradative effects of ultraviolet light on wood surface quality*. Wood Fiber Sci. 26(2):185-191.
4. Németh, K. 1987. *Colour changes of wood an influence of ammonia vapour*. In: Proc. VI. Wood Modification '87. Posnan. 236-239.
5. Németh, K. 1989. *A faanyag abiotikus degradációja*. DSc. értekezés. NyME Sopron.
6. Németh, K., Faix, O., 1988. *Farbmessung zur Beobachtung der Photodegradation des Holzes*. Holz Roh Werkst. 46(12):472.
7. Sandermann, W., Schlumbonn, F. 1962. *Änderung von Farbweit und Farbempfindung am Holzoberflächen*. Holz Roh Werkst 21(8):256-265.
8. Tolvaj, L. 1991. *Investigation of wood photodegradation by difference DRIFT spectroscopy*. Holz Roh Werkst 49(10):356.