

ČVRSTOĆA NA TLAK DRVA JELE MODIFICIRANOG LIMUNSKOM KISELINOM

Doc. dr. sc. Bogoslav Šefc
Izv. prof. dr. sc. Jelena Trajković,
Izv. prof. dr. sc. Slavko Govorčin
Izv. prof. dr. sc. Tomislav Sinković
Dr.sc. Marin Hasan
Tomislav Sedlar, dipl. ing.
Sveučilište u Zagrebu
Šumarski fakultet
Hrvatska

SAŽETAK SUMMARY

Drvo obične jele (*Abies alba* Mill.) impregnirano je limunskom kiselinom (CA) uz dodatak natrij-dihidrogen-hipofosfita (SHP) kao katalizatora, odnosno 1.3-dimethylol-4.5 dihydroxyethyleneureom (DMDHEU) uz dodatak magnezijevog klorida ($MgCl_2$) kao katalizatora, te termokondenzirano pri temperaturi 140 °C u trajanju od 10 sati. U radu je uspoređena čvrstoća na tlak paralelno sa vlakancima recentnog, termokondenziranog i modificiranog drva. Preliminarni rezultati ukazuju na povećanje čvrstoće na tlak modificirane jelovine.

Ključne riječi: čvrstoća na tlak, jelovina, kemijska modifikacija, limunska kiselina – CA, 1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea – DMDHEU, katalizator

UVOD INTRODUCTION

Drveća u šumama predstavljaju bezgraničan izvor energije i prirodno obnovljivog materijala koji se može koristiti na razne načine. Ipak, ono ima i neke nedostatke koji umanjuju njegovu uporabnu vrijednost. Podložno je razgradnji uslijed djelovanja mikroorganizama, kislofagnih insekata, UV zraka. Drvo je zapaljivo i higroskopsko, te mijenja dimenzije s promjenama sadržaja vode.

Navedeni nedostaci ograničavaju primjenu drva u odnosu na neke nove materijale.

U svijetu se provode brojna istraživanja postupaka kojima se ublažavaju/uklanjaju nepoželjna prirodna svojstva drva. Jedan od takvih postupaka je i modifikacija drva. Sami procesi modifikacije drva poznati su već dugi niz godina. Drvo je moguće modificirati na razne načine. Hill (2006) dijeli modifikaciju drva prema na pasivnu (modifikacija impregnacijom – fizikalna) i aktivnu (enzimatska, kemijska i termička). Svakom od navedenih modifikacija drva želi se dobiti drvo stabilnih dimenzija, otporno na djelovanje mikroorganizama, trajno, a da pri tome mehanička svojstva modificiranog drva ostanu nepromijenjena. Kemijska modifikacija drva je kemijska reakcija eterifikacije, esterifikacije ili acetiliranja između nekog kemijskog sredstva i hidroksilnih grupa celuloze, hemiceluloze i lignina (Militz i ostali 1997). Oko 40-50 % drva sastoji se od celuloze.

Stoga su impregnacijska sredstva povoljna u oplemňivanju celuloznih tekstilnih materijala primjenjiva i u kemijskoj modifikaciji drva. Jedno od često primjenjivanih je i 1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) koji se uspješno primjenjuje i na drvu (Nicholas i Williams 1987, Militz 1993, Krause i ostali 2003, Schaffert i ostali 2005, Hill 2006). Kemijskom modifikacijom mogu se poboljšati, smanjiti ili pak zadržati mehanička svojstva drva.

Primjenom kemijske modifikacije smanjuje se apsorpcija vode drva, što može utjecati na poboljšanje mehaničkih svojstava drva.

S druge strane degradacija stijenke stanica drva djelovanjem kiselih kemikalija i visokih temperatura zagrijavanja za vrijeme modifikacije (npr. eterifikacija s alkilnim kloridima) mogu uzrokovati gubitak čvrstoće drva. Acetiliranje drva povećava mehanička svojstva drva (Akitsu i ostali 1993; Goldstein i ostali 1961, Militz 1991).

Neki autori u svojim radovima govore o značajnom gubitku čvrstoće drva modificiranog DMDHEU-om zbog kisele razgradnje stijenki stanica drva (Nicholas i Williams 1987, Hill 2006).

Xie i ostali (2007) govore o značajnom smanjenju mikrovlačne čvrstoće tankih listića drva modificiranog sa DMDHEU-om, zabilježenom primjenom metode tankih listića (Turkulin i Sell, 2002).

Autori to pripisuju katalizatoru magnezijevom kloridu. On sa DMDHEU-om tvori kompleksne spojeve koji direktno utječu na smanjenje čvrstoće drva. Jedan od ograničavajućih faktora primjene DMDHEU-a je i hidrolitičko oslobađanje formaldehida pri povećanim temperaturama.

Zbog ovog problema nastoje se uvesti ekološki pogodna modifikacijska sredstva.

Jedno od njih je i limunska kiselina (CA) koja se primjenjuje u oplemenjivanju celuloznih tekstilnih materijala (Bischof Vukusic i ostali 2002a).

Katović i ostali (2004) esterificirali su jelovinu i bukovinu limunskom kiselinom uz dodatak NaH_2PO_2 kako katalizatora.

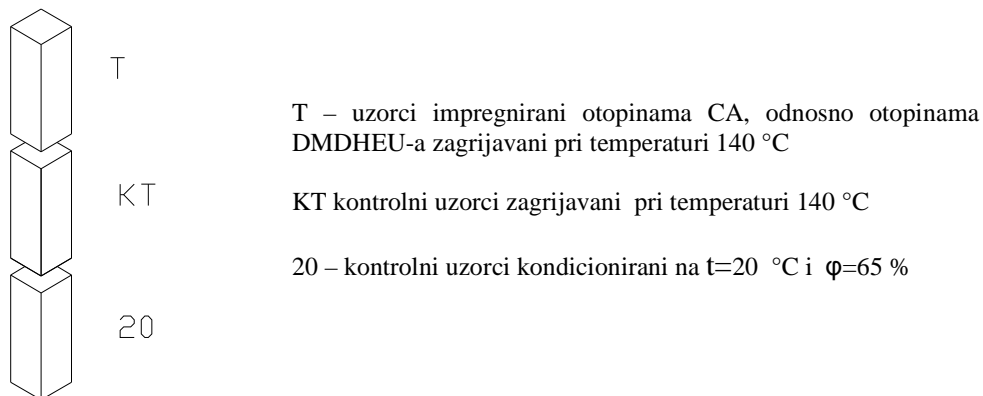
Prvi rezultati pokazali su značajno poboljšanje stabilnosti dimenzija drva i dali smjernicu za daljnja istraživanja.

Hasan i ostali, (2006, 2007a, 2007b), Despot i ostali (2008), Šefc i ostali (2009) govore o povećanoj biološkoj otpornosti drva bora i bukve modificirane limunskom kiselinom protiv ksilofagnih gljiva truležnica. Bischof Vukusic i ostali (2006) usporedili su učinak modifikacije drva primjenom CA, odnosno DMDHEU-a na poboljšanje stabilnosti malih uzoraka drva zagrijvanih termokondenzacijom.

Dobiveni rezultati u skladu su sa postignućima modificiranja drva s DMDHEU-om (Militz 1993, Xie i ostali 2005). Isti autori (Bischof Vukusic i ostali 2006) navode značajno smanjenje mikrovlačne čvrstoće u smjeru vlaknaca drva jele modificiranog DMDHEU-om (50 %), što je u skladu sa rezultatima drugih autora (Xie i ostali 2007). Mehanička svojstva drva modificiranog limunskom kiselinom dosad nisu istražena. Stoga je u ovom radu drvo jele modificirano limunskom kiselinom uz dodatak NaH_2PO_2 kao katalizatora, odnosno DMDHEU-om uz dodatak MgCl_2 kao katalizatora, nakon čega je ispitana čvrstoća na tlak modificiranog drva, te uspoređena s čvrstoćom na tlak recentnog drva odnosno drva termokondenziranog pri povišenoj temperaturi.

MATERIJALI I METODE

Drvo za ispitivanje izabrano je iz komercijalnog složaja. Iz radijalnih prosušenih piljenica ispiljene su letvice 20 x 20 x 800mm (T x R x L), a iz njih su izrađeni uzorci 20 x 20 x 40 mm (T x R x L) te označeni prema položaju u letvici (Sl. 1).



Slika 1. Shema redoslijeda uzoraka za ispitivanje čvrstoće na tlak drva

Sredstva i otopine za modifikaciju drva

U radu su primijenjene vodene otopine limunske kiseline (CA) uz dodatak natrij-dihidrogenhipofosfita (NaH_2PO_2), kao katalizatora, odnosno 1.3-dimethylol-4.5-dihydroxyethyleneuree (DMDHEU) uz dodatak magnezijevog klorida (MgCl_2) kao katalizatora.

Tablica 1. Sredstvo, katalizator i režimi termokondenzacije

Sredstvo	Katalizator	Termokondenzacija/vrijeme
Impregnacija C		
7 % CA	6,5 NaH_2PO_2	140 °C / t = 10 h
Kontrola C ₁		
20 °C		
Kontrola C ₂		
140 °C / t = 10 h		
Impregnacija D		
12 % DMDHEU	1,8 % MgCl_2	140 °C / t = 10 h
Kontrola D ₁		
20 °C		
Kontrola D ₂		
140 °C / t = 10 h		

Nakon kondicioniranja u sobnim uvjetima dio uzoraka impregniran je impregnacijom C, dio uzoraka impregnacijom D, a dio uzoraka za kontrolu kondicioniran je na 20 °C i 65 % relativne vlage zraka. Broj paralelnih uzoraka, tj. serija, prema shemi prikazanoj na slici 1. bio je 30 za impregnaciju C i 30 za impregnaciju D. Postupak impregnacije s kemikalijama detaljno je opisan u prijašnjim radovima (Katović i ostali 2004, Bischof Vukusic i ostali 2006).

Impregnirani uzorci su prosušeni u sobnim uvjetima, a zatim termokondenzirani u sušioniku pri temperaturi 140 °C u trajanju od 10 sati (Kontrola C₂ i D₂, impregnacija C i D).

Nakon termičke obrade uzorci su kondicionirani u klima sobi (20 °C i 65 % relativna vlaga zraka) do početka mjerenja tlačne čvrstoće.

Postupak ispitivanja i način prikazivanja rezultata čvrstoće na tlak paralelno s vlakancima proveden je u skladu s HRN D. A1.045. Samo ispitivanje izvršeno je na univerzalnom stroju za ispitivanje mehaničkih svojstava marke Wolpert.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja čvrstoće na tlak recentne jelovine, jelovine termokondenzirane pri temperaturi 140 °C, odnosno jelovine impregnirane vodenom otopinom CA, odnosno jelovine modificirane vodenom otopinom DMDHEU-a, te termokondenzirane pri temperaturi 140 °C prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Čvrstoća na tlak paralelno sa vlakancima recentne jelovine, jelovine termokondenzirane pri 140 °C , odnosno jelovine modificirane s CA pri 140 °C, odnosno jelovine modificirane s DMDHEU-om pri 140 °C

VRSTA DRVA	SREDSTVO	TERMOKONDENZACIJA		BROJ UZORAKA
		σ_{tII} (MPa)	k.v. (%)	
JELA (<i>Abies alba</i> Mill.)	Kontrola C ₁	52	4	30
	Kontrola C ₂	54	5	30
	Impregnacija C	57	9	30
	Kontrola D ₁	56	7	30
	Kontrola D ₂	58	7	30
	Impregnacija D	64	8	30

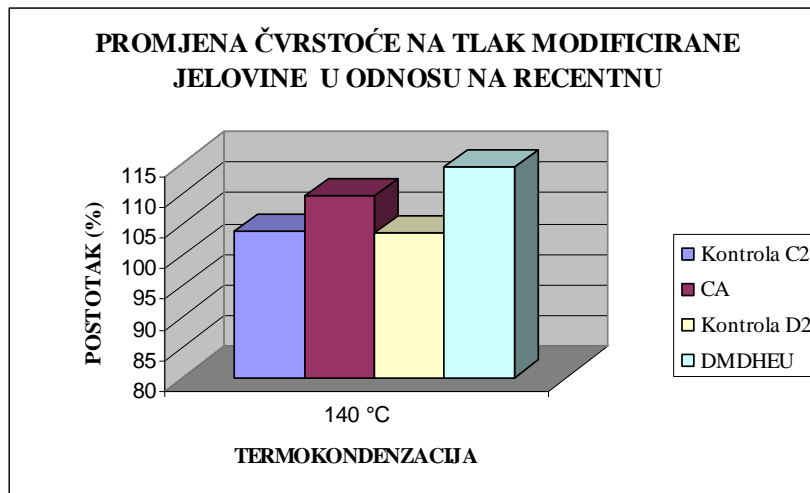
Legenda:

σ_{tII} – prosječna vrijednost čvrstoće na tlak paralelno sa vlakancima

k.v.- koeficijent varijacije

Čvrstoća na tlak paralelno sa vlakancima recentnog drva iznosila je prosječno oko 52, odnosno 56 MPa i u skladu je sa rezultatima nekih autora (Wagenfuhr 1974, Govorčin i ostali 2001).

Čvrstoća na tlak paralelno sa vlakancima drva termokondenziranog pri 140 °C u trajanju od 10 sati iznosi 54, odnosno 58 MPa. Radi boljeg pregleda dobivenih rezultata, vrijednosti čvrstoća na tlak paralelno sa vlakancima modificiranih i kontrolnih uzoraka jelovine prikazane su u postotnom odnosu (slika 2).



Slika 2. Promjena čvrstoće na tlak paralelno s vlakancima modificirane jelovine u odnosu na recentnu jelovinu (100 %)

Iz slike 2 vidljivo je da se zagrijavanjem jelovine pri temperaturi 140 °C čvrstoća na tlak povećala prosječno za oko 4 %.

Ovo neznatno povećanje upućuje na zaključak da samo izlaganje drva temperaturi od 140 °C tek neznatno utječe na promjenu čvrstoće na tlak drva.

Modifikacijom jelovine sa DMDHEU-om, odnosno s CA-om povećava se čvrstoća na tlak drva. Čvrstoća na tlak povećana je prosječno za oko 14 % u slučaju primjene DMDHEU-a, odnosno oko 10 % u slučaju primjene CA. Dobivena povećanja u skladu su sa rezultatima drugih autora (Militz 1991).

Za vrijeme ispitivanja čvrstoće na tlak uzoraka drva uočeno je mrvljenje modificiranih uzoraka za razliku od kontrolnih uzoraka. To upućuje na povećanu krtoost modificiranog drva u odnosu na recentno.

ZAKLJUČCI

Izlaganjem jelovine temperaturi od 140 °C čvrstoća na tlak drva neznatno je uvećana u odnosu na recentno drvo.

Modifikacijom drva jele primjenom obje kemikalije povećava se čvrstoća na tlak drva.

U slučaju primjene limunske kiseline povećanje iznosi prosječno za oko 10 %.

Preliminarni rezultati upućuju na daljnja ispitivanja. Namjerava se ispitati tvrdoća i čvrstoća na savijanje drva modificiranog limunskom kiselinom.

REFERENCES

1. Akitsu, H.; Norimoto, M.; Morooka, T.; Rowell, R.M. (1993): Effect of humidity on vibrational properties of chemically modified wood. *Wood and Fiber Science* 25(3): 250-260.
2. Bischof Vukušić, S.; Katović, D.; Soljačić, I. (2002a): Usporedba klasičnih i novih ekoloških sredstava za obradu protiv gužvanja. *Kemija u industriji* 51 (3): 123-126.
3. Bischof Vukusic, S.; Katovic, D.; Schramm, C.; Trajkovic, J.; Šefc, B. (2006): Polycarboxylic acids as non-formaldehyde antismelling agents for wood. *Holzforchung* 60:439-444.
4. Despot, R., Hasan, M., Jug, M., Šefc, B. (2008): Biological Durability of Wood modified by Citric Acid. *Drvna Industrija*. 59(2):55-59.
5. Goldstein, I.S.; Jeroski, E.B.; Lund, A.E.; Nielson, J.F.; Weaver, J.W. (1961): Acetylation of wood in lumber thickness. *Forest Products Journal* 11(8): 363-370.
6. Govorčin, S.; Sertić, V.; Despot, R.; Trajković, J.; Sinković, T. (2001): Obična jela (*Abies alba* Mill.) u Hrvatskoj, Glavni urednik prof. em. dr. sc. dr. h. c. Branimir Prpić, Zagreb, 733-748
7. Hill, C.A.S. (2006): *Wood Modification: Chemical, Thermal and other processes*. Wiley, UK, pp. 260.
8. Hasan, M., Despot, R., Trajković, J., Šefc, B. (2006): Uloga postupaka modifikacije u poboljšanju biološke otpornosti drva. *Europska unija - izazovi i perspektive za industriju prerade drva / Grbac, Ivica (ur.)*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, 2006. pp.165-170.
9. Hasan, M., Despot, R., Jug, M. (2007a): Modifikacija drva limunskom kiselinom u cilju poboljšanja biološke otpornosti. *Nove tehnologije i materijali u industrijama baziranim na sektoru šumarstva / Grbac, Ivica (ur.)*. Zagreb: Šumarski fakultet Zagreb, 2007. pp.85-89.
10. Hasan, M., Despot, R., Katović, D., Bischof Vukušić, S., Bogner, A., Jambrečković, V. (2007b): Citric Acid - Promising Agent for Increased Biological Effectiveness of Wood. *3rd European Conference on Wood Modification / Hill, C.A.S. ; Jones, D.; Militz, H.; Ormandroyd, G.A. (ur.)*. Bangor: BC, Bangor, UK, 2007. pp.275-278.
11. HRN D. A1.045 – Hrvatska norma za ispitivanje čvrstoće na tlak paralelno sa vlakancima drva
12. Katović, D.; Bischof Vukušić, S.; Trajković, J.; Šefc, B. (2004): Alternativna sredstva i postupci kemijske modifikacije drva, *Drvna industrija*, 55(4): 175-180.
13. Krause, A.; Jones, D.; Van der Zee, M.; Militz, H. (2003): Interlace Treatment – Wood modification with –Methylol Compounds. *Proceedings of the first European Conference on Wood Modification*. Vsn Acker, J.; Hill, C.A.S. (Ed). Ghent, Belgium. Pp. 317-327.
14. Militz, H.; Beckers, E.P.J.; Homan, W.J. (1997): Modification of solid woods: research and practical potential. *The International Research Group on Wood Preservation, Document No.: IRG/WP 97-40098*.
15. Militz, H. (1991): Improvements of stability and durability of Beechwood (*Fagus sylvatica*) by means of treatment with acetic anhydride. *The International Research Group on Wood Preservation. Document No.: IRG/WP 3645*.
16. Militz, H. (1993): Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. *Wood Science and Technology* 27():347-355.

17. Nicholas, D.D.; Williams, A.D. (1987): Dimensional stabilization of wood with dimethylol compounds. The International Research Group on Wood Preservation. Document No.: IRG/WP 87-3412.
18. Rowell, R.M. (2005): Chemical modification of wood, Handbook of wood chemistry and wood composites. pp. 381-420.
19. Shaffert; S.; Krause A.; Militz, H. (2005): Upscaling and process development for wood modification with N-methylol compounds using superheated steam. 2nd European Conference on Wood Modification. Göttingen, Germany, pp. 161-168.
20. Šefc, B., Hasan, M., Trajković, J., Despot, R., Jug, M., Katović, D., Bischof Vukušić, S. (2009): Selected Properties of Beech Wood Modified by Citric Acid. *4th European Conference on Wood Modification PROCEEDINGS* / Englund, F., Hill, C.A.S., Militz, H., Segerholm, B.K. (ur.). Stockholm: SP Technical Research Institute of Sweden, 2009. pp.425-428.
21. Turkulin, H.; Sell, K. (2002): Investigations into photodegradation of wood using microtensile testing. Part 4: Tensile properties and fractography of weathered wood, Holz als Roh- und Werkstoff, 63: 102-111.
22. Xie, Y.; Krause, A.; Militz, H.; Turkulin, H.; Richter, K.; Mai, C. (2007): Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood. Holzforschung 61(1):43-50.
23. Xie, Y.; Krause, A.; Mai, C.; Militz, H.; Richter, K.; Urban, K.; Evans, P.D. (2005): Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea, polymer Degradation and Suitability, 89: 189-199