Vliv anorganických sloučenin používaných k ochraně dřeva na celulosu

The impact of inorganic compounds used for protection of wood on cellulose

Antušková V., Kučerová I.

Ústav chemické technologie restaurování památek, VŠCHT Praha

E-mail: antuskov@vscht.cz

Anorganické sloučeniny se často používají k ochraně dřeva před dřevokaznými houbami a hmyzem (např. sloučeniny arsenu, mědi, chromu, zinku nebo boru) nebo jako retardéry hoření (např. amonné soli, sloučeniny boru). Jejich použití ale může vést k urychlení probíhajících degradačních procesů, což se může projevit např. zhoršením mechanických vlastností.

Tato práce se zabývá působením vybraných anorganických sloučenin (chlorid sodný, pentahydrát síranu měďnatého, kyselina boritá a síran amonný) na celulosu. Vzorčky celulosy impregnované uvedenými sloučeninami byly podrobeny umělému stárnutí. U vzorků celulosy byly sledovány změny hmotnosti, změny barevnosti, hodnoty pH vodného výluhu, průměrný polymerační stupeň, mechanické vlastnosti, elementární složení a obsah navázaných anorganických sloučenin. U používaných anorganických sloučenin byla zjišťována jejich stabilita v podmínkách umělého stárnutí.

Z výsledku vyplývá, že z použitých sloučenin nejvíce urychlují degradaci celulosy pentahydrát síranu měďnatého a síran amonný. Působením kyseliny borité docházelo k většímu poškození vzorků především v podmínkách suchého stárnutí. Chlorid sodný neměl na průběh degradace výrazný vliv. K poškození vzorků mohlo docházet již během impregnace kvůli nízkému pH některých impregnačních roztoků. Použité sloučeniny zůstávají alespoň částečně navázány ve vzorcích celulosy i po vymývání.

ÚVOD

Od počátku dějin se dřevo využívá jako stavební materiál, k výrobě nástrojů, předmětů denní potřeby i uměleckých děl. Z hlediska chemické stavby je to biopolymer tvořený celulosou, hemicelulosami, ligninem a dále tzv. vedlejšími složkami dřeva, což jsou anorganické (především soli vápníku, hořčíku, draslíku aj.) i organické látky (sacharidy, terpenoidy, alkaloidy a další), které je možné ze dřeva odstranit extrakcí. Podobně jako další přírodní materiály i dřevo snadno podléhá poškození. Aby se prodloužila životnost dřeva, bývá často ošetřováno různými anorganickými sloučeninami. Sloučeniny arsenu, mědi, chromu nebo zinku se používají k ochraně před dřevokaznými houbami, amonné soli a sloučeniny boru slouží jako retardéry hoření.

Inorganic compounds were often used to protect wood from wood-decaying fungi and insects (e.g. compounds of arsenic, copper, chromium, zinc or boron) or as a retarder of combustion (e.g. ammonium salts, boron compounds). However, their use may accelerate degradation processes, which may show up as worsening of mechanical properties. The study deals with the impact of selected inorganic compounds (sodium chloride, copper sulphate pentahydrate, boric acid and ammonium sulphate) on cellulose. The samples of cellulose impregnated with the said compounds were subject to artificial aging. The cellulose was monitored for weight changes, changes in colour, values of aqueous extract pH, an average polymerization grade, mechanical properties, elementary composition and the content of bound inorganic compounds. The study was meant to identify stability of the used inorganic compounds in the conditions of artificial aging. The results imply that copper sulphate pentahydrate and ammonium sulphate accelerated degradation of cellulose the most. The effect of boric acid lead to larger deterioration of specimens namely in the conditions of dry aging. Sodium chloride had a negligible impact on the course of degradation. Used compounds continue to be at least partly retained in the cellulose specimens even after rinsing.

Při ošetření dřeva ochranným přípravkem dochází k jeho zafixování ve struktuře dřeva. K fixaci dochází buď chemicky, nebo fyzikálně [1, 2]. V případě chemické fixace anorganická sloučenina reaguje s některou složkou dřeva za vzniku stabilního komplexu. Při fyzikální fixaci nejsou ochranné přípravky chemicky navázány na jednotlivé složky dřeva. Po odpaření rozpouštědla zůstávají anorganické látky zafixovány ve struktuře dřeva pomocí sekundárních vazeb nebo jsou zde pouze mechanicky zadržovány. I při fyzikální fixaci může docházet k chemické reakci mezi dřevem a anorganickou látkou. Anorganická látka se obvykle redukuje a vzniká méně rozpustná sloučenina, celuloza nebo hemiceluloza se oxidují. Méně rozpustné produkty mohou vznikat, i pokud spolu reagují jednotlivé složky ochranného přípravku. Při aplikaci některých přípravků

(např. některé sloučeniny boru) nedochází k žádné chemické reakci. Nevýhodou fyzikální fixace je, že při zvýšené vlhkosti může docházet k zpětnému vymývání ochranných přípravků. Přestože se interakcemi mezi dřevem a anorganickými sloučeninami zabývala řada studií, konkrétní mechanismy reakcí nejsou známy.

Ačkoli tyto látky mají prodlužovat životnost dřeva, jejich dlouhodobé působení může urychlit probíhající degradační procesy a vést k poškození struktury dřeva. Impregnace anorganickou sloučeninou může ovlivnit hodnotu pH, její výrazné snížení může vést k urychlení hydrolytických reakcí. Ionty přechodných kovů působí jako katalyzátory degradačních (především oxidačních) reakcí. Během impregnace může docházet také k nežádoucímu nabotnutí dřeva, což může vést ke zhoršení mechanických vlastností dřeva. Rekrystalizace anorganických látek ve struktuře dřeva může vést k jeho mechanickému poškození. [2, 3]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

U vybraných anorganických sloučenin (chlorid sodný, pentahydrát síranu měďnatého, kyselina boritá a síran amonný) byla sledována jejich stabilita v podmínkách suchého (60 °C) i vlhkého (60 °C a 85 % relativní vlhkost) stárnutí po dobu 3 týdnů. Během expozice těmito podmínkám byly sledovány změny hmotnosti (2 vzorky pro každou sérii). Změny ve struktuře byly vyhodnocovány pomocí rentgenové difrakce (XRD). Analýza vzorků byla provedena v Centrálních laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, v Laboratoři rentgenové difraktometrie. Ze stárnutých i nestárnutých anorganických sloučenin byly poté připraveny 5 hm. % vodné roztoky a byla stanovována jejich hodnota pH.

Jako vzorek celulosy byl používán filtrační papír Whatman grade 1 (minimální obsah celulosy 98 %, plošná hmotnost 90 g m⁻²). Vzorky celulosy byly kondicionovány při teplotě 23 ± 1 °C a relativní vlhkosti 50 ± 2 % do konstantní hmotnosti, poté byly impregnovány ponořením do 5 hm. % vodných roztoků výše uvedených anorganických sloučenin po dobu 10 minut. Kontrolní vzorek byl připraven ponořením do destilované vody. Po usušení na vzduchu za laboratorních podmínek byly vzorky naimpregnované celulosy exponovány v podmínkách suchého (60 °C) a vlhkého stárnutí (60 °C a 85 % RV) po dobu 5 týdnů (4 týdny u vzorků impregnovaných síranem amonným). Po stárnutí byly ze vzorků odstraněny rozpustné degradační produkty a nenavázané anorganické sloučeniny vymytím v destilované vodě (500 ml, 5 minut).

U takto připravených vzorků byly stanovovány:

- Změny hmotnosti (před každým vážením byly vzorky kondicionovány při 23 ± 1 °C a 50 ± 2 % RV). Z každé série byly analyzovány 3 vzorky.

- V roztocích po vymývání byl stanovován obsah sodíku, mědi a boru metodou atomové absorpční spektroskopie (analýza byla provedena v Centrálních laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, v Laboratoři atomové absorpční spektrometrie) a obsah amonných iontů pomocí testovací sady NH₄/NH₃ Test, výrobce Sera, Heinsberg.
- Elementární složení (C, H, Cl, N, S). Analýza byla provedena v Centrálních laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, v Laboratoři organické elementární analýzy.
- Změny barevnosti. Totální barevná diference ΔE^* (1), ΔL^* je jasová odchylka (přechod černá-bílá), Δa^* a Δb^* představují rozdíly pozic v a^*b^* diagramu – barevný prostor CIELab). K analýze byl využit přenosný spektrofotometr Minolta CM-2600d, z každé série bylo analyzováno 5 vzorků.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

$$\Delta E^* = L^*_{\text{vzorku}} - L^*_{\text{předlohy}}, \Delta a^* = a^*_{\text{vzorku}} - a^*_{\text{předlohy}}, \Delta b^* = b^*_{\text{vzorku}} - b^*_{\text{předlohy}}$$

- Hodnoty pH studeného vodného výluhu podle normy ČSN ISO 6588.
- Mechanické vlastnosti (tržné zatížení a tažnost) podle normy ČSN EN ISO 1924-2. Z každé série bylo analyzováno 10 vzorků.
- Limitní viskozitní číslo a průměrný polymerační stupeň podle normy ISO 5351, rozpouštědlo CED (Cupriethylene-diamine). Průměrný polymerační stupeň byl vypočítán podle vztahu (2) uváděného ve studii Kolar a kol. [4], kde $[\eta]$ je limitní viskozitní číslo. Z každé série byly analyzovány 2 vzorky.

$$PPS^{0,85} = 1,1 \cdot [\eta] \quad (2)$$

- Změny ve struktuře pomocí infračervené spektroskopie. K měření byl využit infračervený mikroskop Nicolet iN10 v transflekčním uspořádání, spektrální rozlišení bylo 4 cm⁻¹ a počet sbíraných scanů 128.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro lepší porozumění chování impregnovaných vzorků celulosy byla sledována stabilita samotných sloučenin v podmínkách umělého stárnutí (60 °C, resp. 60 °C a 85 % RV). Během experimentu se potvrdilo, že chlorid sodný a síran amonný jsou hygroskopické soli a v podmínkách vlhkého stárnutí na sebe vážou vlhkost, což se projevilo výrazným nárůstem jejich hmotnosti (Tab. 1). U síranu amonného bylo pomocí rentgenové difrakce v podmínkách vlhkého stárnutí prokázáno částečné odštěpování amoniaku. Poměr původního síranu a nově vzniklého hydrogensíranu triamonného byl asi 3:2. Odštěpení amoniaku se projevilo také výrazným poklesem hodnoty pH jeho 5 hm. % vodného roztoku.

Hodnota pH roztoku čistého síranu amonného byla 5,8 (Tab. 2), hodnota pH roztoku připraveného ze soli po stárnutí byla pouhých 2,9. V podmínkách suchého stárnutí nedochází u chloridu sodného ani u síranu amonného k žádné změně. Pentahydrát síranu měďnatého odštěpoval v podmínkách suchého stárnutí část krystalické vody a přecházel na směs monohydrátu a trihydrátu v poměru přibližně 4:1. Přestože chemické tabulky [5] uvádí, že k odštěpení krystalické vody dochází až při teplotách 110 °C (vznik trihydrátu), resp. 150 °C (vznik monohydrátu), výsledky ukazují, že při dlouhodobém působení stačí k odštěpení vody výrazně nižší teplota. Ke změnám došlo během prvního týdne stárnutí, jak ukazují naměřené změny hmotností v Tab. 1. Nižší obsah navázané krystalové vody se projevil změnou zabarvení ze sytě modré na světle modrou. U vzorku kyseliny borité docházelo k pomalému snižování hmotnosti po celou dobu stárnutí v podmínkách suchého i vlhkého stárnutí. S využitím rentgenové difrakce nebyla u této sloučeniny zjištěna žádná změna ve fázovém složení.

Tab. 1. Úbytky hmotnosti anorganických sloučenin v průběhu umělého stárnutí / *Weight loss of inorganic compounds exposed to artificial ageing*

Vzorek		Úbytek hmotnosti (%) ¹		
		1. týden	2. týden	3. týden
NaCl	suché stárnutí	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	vlhké stárnutí	-423 ± 1	-422 ± 4	-423 ± 1
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	suché stárnutí	29 ± 0	29 ± 0	29 ± 0
	vlhké stárnutí	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1
H ₃ BO ₃	suché stárnutí	5 ± 1	10 ± 1	15 ± 0
	vlhké stárnutí	6 ± 0	11 ± 1	17 ± 1
(NH ₄) ₂ SO ₄	suché stárnutí	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	vlhké stárnutí	-155 ± 5	-151 ± 4	-152 ± 2

¹ veškeré hmotnostní úbytky jsou vztaheny k počáteční hmotnosti

Tab. 2. Hodnota pH 5 hm.% vodného roztoku používaných anorganických sloučenin (20 °C) a hodnoty pH vodných výluhů vzorků celulosy po impregnaci / *5 wt.% water solution pH of chosen inorganic compounds (20 °C) and pH of water extract of impregnated cellulose*

Vzorek	Hodnota pH	
	5 hm.% vodného roztoku	vodného výluhu
NaCl	6,4	5,6
CuSO ₄ · 5H ₂ O	3,8	5,0
H ₃ BO ₃	3,8	5,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,8	4,1
H ₂ O	–	5,9

Nárůst hmotnosti vzorků celulosy po impregnaci anorganickými sloučeninami se pohyboval v rozmezí 6-11 % (Obr. 1), rozdíly mezi vzorky impregnovanými jednotlivými sloučeninami se pohybují v rámci chyby měření. Relativně vyšší nárůst hmotnosti u vzorků impregnovaných chloridem sodným a síranem amonným může být způsoben hygroskopicitou těchto solí. Přestože vzorky byly před vážením kondicionovány, přítomnost těchto solí může zvyšovat celkový obsah vlhkosti ve vzorku. Pokles hmotnosti stárnutých vzorků celulosy po vymývání v destilované vodě je způsoben odstraněním části anorganických sloučenin a uvolňováním rozpustných degradačních produktů. Nicméně k poklesu hmotnosti mohlo dojít i v důsledku ztráty pevného materiálu z povrchu vzorku při manipulaci.

Obr. 1. Změny hmotnosti vzorků celulosy po impregnaci a po vymývání, změny jsou vztaheny k původní hmotnosti vzorků před impregnací

Fig. 1. Weight changes of cellulose samples after impregnation and after washing, weight changes are related to weight of untreated samples

Obr. 2. Koncentrace anorganických sloučenin naměřená v roztocích po vymývání stárnutých vzorků

Fig. 2. Concentration of inorganic compounds in washing solutions

Obsah anorganických sloučenin uvolněných při vymývání byl stanovován pomocí atomové absorpční spektroskopie. Množství uvolňovaného chloridu sodného bylo srovnatelné u vzorků po suchém i po vlhkém stárnutí (Obr. 2). V případě vzorků impregnovaných síranem měďnatým se více síranu uvolňovalo při vymývání vzorků po vlhkém stárnutí. U vzorků impregnovaných kyselinou boritou vystavených podmínkám vlhkého stárnutí byl obsah kyseliny borité ve vymývacím roztoku pod mezí detekce (3 mg l^{-1}) a také její obsah v roztoku získaném po vymytí vzorků po suchém stárnutí byl poměrně nízký. Na základě těchto výsledků by se dalo usuzovat, že kyselina boritá se dobře fixuje na celulosu. Toto tvrzení je ale v rozporu s literaturou, kde řada autorů upozorňuje na špatnou fixaci kyseliny borité na dřevo [2, 6]. Vzorky impregnované síranem amonným nejsou do grafu zařazeny, protože bylo provedeno pouze orientační stanovení obsahu amonných iontů uvolněných do roztoku při vymývání. Podle těchto výsledků se koncentrace síranu v obou vzorcích pohybovala okolo 900 mg l^{-1} .

Výsledky elementární analýzy ukázaly, že obsah uhlíku a vodíku se u jednotlivých vzorků celulosy liší jen zanedbatelně, v rámci chyby měření (Tab. 3). Proto z těchto výsledků nelze usuzovat na míru poškození celulosy. Zároveň se touto metodou povedlo potvrdit přítomnost anorganických sloučenin ve vzorcích i po vymývání (přítomnost kyseliny borité ve vzorcích není možné touto metodou zjistit). Po přepočítání obsahu jednotlivých prvků na obsah soli bylo zjištěno, že nejlépe se ve vzorcích fixoval síran měďnatý, ale pouze v podmínkách suchého stárnutí (Obr. 3). Toto zjištění je v souladu s výsledky atomové absorpční spektroskopie. Dobře se fixoval i chlorid sodný. Nejhůře se fixoval síran amonný v podmínkách vlhkého stárnutí.

Tab. 3. Výsledky elementární analýzy vzorků celulosy / *Elemental analysis of cellulose samples*

Vzorek		Hmotnostní obsah (%)				
		C	H	Cl	N	S
NaCl	suché stárnutí	42,35	6,39	0,16	x	x
	vlhké stárnutí	42,32	6,41	0,14	x	x
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	suché stárnutí	42,89	6,41	x	x	0,11
	vlhké stárnutí	42,40	6,39	x	x	0,05
H_3BO_3	suché stárnutí	42,82	6,51	x	x	x
	vlhké stárnutí	42,36	6,43	x	x	x
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	suché stárnutí	42,50	6,43	x	0,04	x
	vlhké stárnutí	42,59	6,40	x	0,03	x
H_2O	suché stárnutí	42,48	6,43	x	x	x
	vlhké stárnutí	42,41	6,43	x	x	x
Nestárnutý vzorek		42,56	6,42	0,01	0,00	0,00

x – takto označené hodnoty nebyly stanovovány

Obr. 3. Obsah anorganických sloučenin ve vzorcích celulosy po vymývání

Fig. 3. Content of inorganic compounds in cellulose samples after washing

Při impregnaci vzorků celulosy docházelo k výraznější změně barevnosti pouze po impregnaci síranem měďnatým (Obr. 4 a 5). K větším změnám barevnosti docházelo až během stárnutí. Nejvyšší hodnoty totální barevné difference byly naměřeny pro vzorky impregnované síranem měďnatým a síranem amonným exponované v podmínkách suchého stárnutí. K velkým změnám došlo i u vzorků impregnovaných těmito solemi v podmínkách vlhkého stárnutí. Žluté zabarvení vzorků celulosy bylo způsobeno přítomností barevných degradačních produktů (sloučeniny obsahující násobné vazby). Při vymývání dochází ke změně barevnosti v důsledku vymývání části barevných degradačních produktů. K největší změně barevnosti proto došlo opět u vzorků celulosy impregnovaných síranem měďnatým a síranem amonným. Převedení části barevných degradačních produktů do roztoku se projevilo jeho zbarvením do žluta.

Z porovnání hodnot pH studených vodných výluhů impregnovaných vzorků celulosy s hodnotami pH impregnačních roztoků (5 hm. % vodné roztoky) lze usuzovat, že již během impregnace dochází u některých vzorků k degradačním reakcím, při kterých vznikají kyselé degradační produkty (Tab. 2). U vzorků celulosy impregnovaných síranem amonným byla naměřena hodnota pH vodného výluhu pouze 4,1, přičemž hodnota pH vodného výluhu neimpregnované celulosy je 5,9 a 5 hm. % roztok soli má hodnotu pH 5,8. V menší míře došlo k poklesu hodnoty pH i u vzorků celulosy impregnovaných chloridem sodným, hodnota pH tohoto vzorku byla 5,6. Vodný roztok chloridu sodného má hodnotu pH 6,4. U vzorků impregnovaných síranem měďnatým a kyselinou boritou byla také naměřena nižší hodnota pH než u samotné celulosy. V tomto případě ale může být pokles ovlivněn také nízkou hodnotou pH impregnačních roztoků.

Obr. 4. Totální barevná difference vzorků exponovaných v podmínkách suchého stárnutí. V prvním sloupci je porovnání barevnosti vzorků před a po impregnaci, v druhém sloupci je porovnání barevnosti vzorků po impregnaci a po stárnutí, v posledním sloupci je porovnání barevnosti vzorků po stárnutí a po vymytí v destilované vodě

Fig. 4. Total color difference of cellulose samples exposed to dry ageing. The color was compared before and after impregnation (first column), after impregnation and after ageing (second column) and after ageing and after washing (third column)

Obr. 5. Totální barevná difference vzorků exponovaných v podmínkách vlhkého stárnutí. V prvním sloupci je porovnání barevnosti vzorků před a po impregnaci, v druhém sloupci je porovnání barevnosti vzorků po impregnaci a po stárnutí, v posledním sloupci je porovnání barevnosti vzorků po stárnutí a po vymytí v destilované vodě

Fig. 5. Total color difference of cellulose samples exposed to wet ageing. The color was compared before and after impregnation (first column), after impregnation and after ageing (second column) and after ageing and after washing (third column)

Tab. 4. Tržné zatížení / Tensile strength

Vzorek	Tržné zatížení (kN m ⁻¹)			
	Suché stárnutí		Vlhké stárnutí	
	Podélný směr	Příčný směr	Podélný směr	Příčný směr
NaCl	2,29 ± 0,03	1,74 ± 0,05	2,17 ± 0,07	1,69 ± 0,08
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1,39 ± 0,03	1,09 ± 0,09	1,85 ± 0,05	1,48 ± 0,05
H ₃ BO ₃	1,89 ± 0,09	1,57 ± 0,05	2,17 ± 0,08	1,79 ± 0,04
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,42 ± 0,06	1,13 ± 0,04	1,45 ± 0,04	1,10 ± 0,05
H ₂ O	2,26 ± 0,04	1,70 ± 0,06	2,26 ± 0,09	1,82 ± 0,16
Nestárnutý	2,40 ± 0,10	1,84 ± 0,05	2,40 ± 0,10	1,84 ± 0,05

Tab. 5. Tažnost / Stretch elongation

Vzorek	Tažnost [%]			
	Suché stárnutí		Vlhké stárnutí	
	Podélný směr	Příčný směr	Podélný směr	Příčný směr
NaCl	3,08 ± 0,11	4,24 ± 0,25	2,89 ± 0,30	3,63 ± 0,39
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,99 ± 0,07	1,27 ± 0,23	1,68 ± 0,22	2,12 ± 0,19
H ₃ BO ₃	2,53 ± 0,31	3,72 ± 0,33	2,78 ± 0,28	4,10 ± 0,34
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,52 ± 0,17	2,19 ± 0,33	1,52 ± 0,11	2,13 ± 0,25
H ₂ O	3,00 ± 0,15	4,41 ± 0,31	2,91 ± 0,39	3,94 ± 0,87
Nestárnutý	1,87 ± 0,24	2,84 ± 0,30	1,87 ± 0,24	2,84 ± 0,30

Z porovnání naměřených hodnot tržného zatížení (Tab. 4) vyplývá, že u vzorků impregnovaných chlořidem sodným, síranem amonným a u kontrolního vzorku dochází k výraznějšímu poklesu hodnot u vzorků po expozici v podmínkách vlhkého stárnutí. U zbylých vzorků došlo k většímu poklesu po expozici v podmínkách suchého stárnutí. U vzorků impregnovaných chlořidem sodným a síranem amonným mohlo být tržné zatížení ovlivněno vyšším obsahem vlhkosti v těchto vzorcích, protože obě použité impregnační sloučeniny jsou hygroskopické [7]. Celkově nejnížší tržné zatížení měl vzorek impregnovaný síranem měďnatým po suchém stárnutí, velmi nízké hodnoty byly naměřeny i u obou vzorků impregnovaných síranem amonným. Nárůst tažnosti u některých stárnutých vzorků v porovnání s nestárnutými vzorky je pravděpodobně způsoben vznikem nových příčných vazeb – síťováním (Tab. 5).

Naměřené mechanické vlastnosti celulosy závisí především na průměrném polymeračním stupni (délce jednotlivých řetězců celulosy). V souladu s tímto předpokladem byly nejnížší hodnoty průměrného polymeračního stupně stanoveny u vzorků impregnovaných

síranem měďnatým a síranem amonným exponovaných v podmínkách suchého i vlhkého stárnutí (Tab. 6). Nicméně mechanické vlastnosti jsou pouze orientačním ukazatelem míry poškození celulosy, jak ukazuje Obr. 6, protože k výraznějšímu snížení hodnot tržného zatížení dochází, až když je polymerační stupeň nižší než 1 800. Nad touto hodnotou se tržné zatížení s rostoucím polymeračním stupněm téměř nemění (Obr. 6).

Pokles průměrného polymeračního stupně v podmínkách vlhkého stárnutí je způsoben především hydrolytickými reakcemi. V podmínkách suchého stárnutí jsou převládajícím degradačním mechanismem oxidační reakce. U vzorků impregnovaných síranem měďnatým je nízký průměrný polymerační stupeň způsoben katalytickým působením mědi na tyto reakce. Vzhledem k výraznějšímu snížení polymeračního stupně i u vzorků impregnovaných síranem amonným a kyselinou boritou pravděpodobně i tyto anorganické sloučeniny podporují degradační reakce. Ke snižování průměrného polymeračního stupně v důsledku hydrolytických reakcí mohlo docházet již v průběhu impregnace, především u vzorků impregnovaných síranem měďnatým a kyselinou boritou, protože hodnota pH impregnačních roztoků byla v těchto případech nižší než 4.

Metodou infračervené spektroskopie byly sledovány změny ve struktuře nejvíce degradovaných vzorků (vzorky impregnované síranem měďnatým a síranem amonným). Ve spektrech byl sledován především nárůst absorpčního pásu odpovídajícího karbonylovým skupinám při vlnových délkách okolo 1700 cm⁻¹. Přestože v důsledku zkracování řetězců celulosy dochází k nárůstu počtu koncových karbonylových skupin, nebyly ve většině spekter pozorovány žádné výrazné změny v této oblasti. Jediné spektrum, kde je viditelný absorpční pás při vlnové délce 1732 cm⁻¹, patří vzorku impregnovanému síranem měďnatým, který byl exponován v podmínkách suchého stárnutí. Zároveň během stárnutí docházelo ke vzniku příčných vazeb mezi jednotlivými řetězci celulosy (projevilo se zvýšenou tažností), ale ani jejich přítomnost se ve spektrech nijak neprojevila. V žádném spektru naměřeném u impregnovaných vzorků se také nepodařilo nalézt změny, které by souvisely s navázáním anorganických sloučenin. Tato metoda tedy není dostatečně citlivá a neumožňuje zaznamenat změny ve struktuře celulosy. Nižší citlivost mohla být způsobena použitím nevhodné techniky měření (při měření na infračerveném mikroskopu zahrnuje výsledné spektrum jen poměrně malou oblast vzorku).

ZÁVĚR

Největší vliv na degradaci celulosy mají síran měďnatý a síran amonný v podmínkách suchého i vlhkého stárnutí. Při vlhkém stárnutí v přítomnosti obou anorganických sloučenin bude vzhledem k nízké hodnotě

Tab. 6. Průměrný polymerační stupeň / Average degree of polymerization

Vzorek	Průměrný polymerační stupeň	
	Suché stárnutí	Vlhké stárnutí
NaCl	2209 ± 7	2136 ± 64
CuSO ₄ ·5H ₂ O	349 ± 3	461 ± 16
H ₃ BO ₃	1549 ± 62	1769 ± 37
(NH ₄) ₂ SO ₄	501 ± 6	430 ± 4
H ₂ O	2411 ± 45	2093 ± 11
Nestárnutý	2669 ± 4

Obr. 6. Závislost tržného zatížení všech vzorků na průměrném polymeračním stupni

Fig. 6. Relationship between average degree of polymerization and tensile strength

pH katalyzován hydrolytický mechanismus. V případě suchého stárnutí lze předpokládat katalytický účinek mědi na oxidační procesy. Kyselina boritá také urychluje degradační reakce, především při expozici v podmínkách suchého stárnutí. Chlorid sodný neměl na průběh degradačních reakcí celulosy výrazný vliv. K poškození vzorků mohlo docházet již během impregnace, kvůli nízké hodnotě pH impregnačních roztoků, hlavně v případě kyseliny borité a síranu měďnatého. Z výsledků dále vyplývá, že u všech anorganických sloučenin zůstává alespoň její část zafixována ve vzorku celulosy i po vymývání.

LITERATURA

1. Nicholas, D. D.; Preston, A. F. Interaction of Preservatives with Wood. *Chemistry of Solid Wood*, 1st ed.; American Chemical Society: Washington D. C., 1984; Chapter 8, pp 307–320.
2. Simsek, H.; Baysal, E.; Peker, H. Some mechanical properties and decay resistance of wood impregnated with environmentally-friendly borates. *Construction and Building Materials* **2010**, *24*, 2279–2284.
3. Unger, A.; Schniewind, A. P.; Unger, W. *Conservation of wood artifacts*, 1st ed.; Springer: Germany, 2001.
4. Kolar, J.; Strlic, M.; et al. Near-UV and visible pulsed laser interaction with paper. *Journal of Cultural Heritage* **2000**, *1*, 221–224.
5. Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K. *Chemické a analytické tabulky*, 1st ed.; Grada: Praha 1999.
6. Caldeira, F. Boron in Wood Preservation A Review in its Physico-Chemical Aspects. *Silva Lusitana* **2010**, *18*, 179–196.
7. Banik, G.; Brückle, I. *Paper and Water: A Guide for Conservators*, 1st ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2011.