

A HIDROTERMİKUS KEZELÉS HATÁSA AZ AKÁC FAANYAGÁNAK SZORPCIÓS TULAJDONSÁGÁIRA

Értekezés a doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Németh Róbert

Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Fa- és fatechnológiai tudományok program
Faanyagtudomány (F1) alprogramjához tartozóan

Témavezető: Dr. Molnár Sándor

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....
(alíírás)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Sopron,

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen/nem)

Első bíráló (Dr.) igen/nem

.....
alíírás

Második bíráló (Dr.) igen/nem

.....
alíírás

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el

Sopron, 2002.....

.....
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
az EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	6
2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK.....	8
2.1. A FAANYAG HIDROTERMÍKUS KEZELÉSÉVEL ÖSSZEFÜGGŐ KUTATÁSOK ÉS GYAKORLATI EREDMÉNYEK	8
2.2. A SZORPCIÓS JELENSÉGEK ALAPJAI, ALAPFOGALMAK	11
2.2.1. A fa víztartalma	11
2.2.2. A szorpciós izoterma	12
2.2.3. A szorpciós hiszterézis.....	14
2.2.4. A fa makromolekuláris vegyületeinek szorpciós kérdései	16
2.2.5. A rosttelítettségi nedvességtartalom.....	16
2.3. AZ ALKALMAZOTT SZORPCIÓS MODELLEK ÉS KRITIKAI ÉRTÉKELÉSÜK.....	20
2.3.1. BET modell	20
2.3.2. Dent modell	22
2.3.3. Hailwood - Horrobin modell (HH)	23
2.3.4. Kollmann modell	25
2.3.5. Malmquist modell.....	26
2.3.6. Cluster (csoport) elmélet.....	27
2.3.7. Szerkezeti (konformációs) elmélet.....	29
2.3.8. Hunter modell.....	30
2.3.9. Fraktál modell.....	31
2.3.10. Potenciál elmélet – Polányi modell.....	32
2.3.11. Polarizációs elmélet.....	32
3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	34
3.1. A PRÓBATESTEK ANYAGA, KÉSZÍTÉSÉNEK MÓDJA, SZÁMA	34
3.2. A VIZSGÁLAT ESZKÖZEI, A MÉRÉS MÓDJA.....	37
4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	42
4.1. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE	42
4.2. AZ EGYENSÚLYI NEDVESSÉGTARTALMAK VÁLTOZÁSA A GŐZÖLÉS, A SZÖVETI JELLEG ÉS A CIKLUSOK SZERINT.....	43
4.2.1. A gőzölés hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra.....	43
4.2.2. A szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra	50
4.2.3. A ciklus hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra.....	52
4.3. A HISZTERÉZIS VÁLTOZÁSA A GŐZÖLÉS, A SZÖVETI JELLEG ÉS A CIKLUSOK SZERINT	55
4.3.1. A gőzölési idő hatása a hiszterézis értékekre	55
4.3.2. A szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékekre.....	58
4.3.3. A ciklus hatása a hiszterézis értékekre	61
4.4. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK LEÍRÁSA A KÜLÖNBÖZŐ SZORPCIÓS MODELLEKKEL ÉS A BELŐLÜK LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK.....	62
4.4.1. BET-modell.....	62
4.4.2. DENT-modell.....	66
4.4.3. HH-modell	73
4.4.4. Kollmann-modell	78
4.4.5. Malmquist-modell.....	79
4.4.6. Cluster elmélet.....	81

4.4.7. <i>Hunter-elmélet</i>	83
4.4.8. <i>Fraktál modell</i>	85
4.4.9. <i>Polányi-modell</i>	87
4.4.10. <i>Polarizációs elmélet</i>	88
5. A KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS GYAKORLATI HASZNOSÍTÁSUK LEHETŐSÉGEI	89
6. IRODALOMJEGYZÉK	92
7. A TÉMÁBAN MEGJELENT TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK	100
MELLÉKLETEK	

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

A fatest a kambiumnak, mint élő osztódó szövetnek a terméke vízben telített közegben jön létre. A sejtfal a fa élete során vízzel telített állapotban marad, míg rajta folyadék áramlik a korona levélzete és a gyökérzet között. Amint ez az áramlás megszűnik, a sejtek veszítenek nedvességtartalmukból, levegő kerül a fa-víz rendszerbe. E jelenség játszódik le, amikor egy fát kivágunk. Ettől kezdve a fa „új életre kel”: a környezeti állapotjelzőktől függően változtatja nedvességtartalmát és így csaknem minden fizikai tulajdonságát.

A faanyagot az ember technikai tudásával és eszközeivel igyekszik számára minél inkább megfelelő tulajdonságokkal felruházni, modifikálni. A faanyag tulajdonságai megváltoztatásának egyik módja a gőzölés. Doktori dolgozatom témájául is a gőzölésnek a szorpciós tulajdonságokra gyakorolt hatását választottam. A vizsgálatok tárgyát különböző időtartamokig gőzölt akácfa (fehéракác, *Robinia pseudoacacia* L.) minták képezték, külön kezelve a szijácsot az érett gesztet és a fiatalkori un. juvenilis fát.

A fehéракác Észak-Amerika keleti részéről (Pennsylvania, Nyugat-Virginia) származik. A párizsi udvari kertész Robin hozta be 1601-ben Európába. Hamarosan hazánkban is megjelent és az 1900-as évek elejére az Alföld jellegzetes fafajává vált. Jó eredményekkel ültetvényezik laza száraz talajokon. Az I. világháború után egyre nagyobb területeken termesztik. Európában több mint 2 millió ha akácültetvény van, a legnagyobb és legértékesebb ültetvények Magyarországon találhatóak. A hazai ültetvények területe 320 000 ha és jelenleg hazánk erdeinek 25%-át akácok teszik ki (MOLNÁR ÉS TSAI, 1998a). GÖHRE (1952) az akácnak több kedvező tulajdonságát is felsorolja. A fáját igen értékessé teszi nagy szilárdsága és tartóssága, figyelmeztető (hangjelző) tulajdonságai miatt sikerrel alkalmazzák a bányászatban, talajjal érintkezve cölöpként, oszlopként konzerválás nélkül is évtizedeken át kitart. Az EN 350-2 szabvány szerint az 1-2 rezisztencia osztályba tartozik (MOLNÁR ÉS TSAI., 2000). Rendkívül gyorsan növő fafaj, őshonos fafajainkét meghaladó szárazanyag-termelődéssel. Az akác mind gyökérről, mind tuskóról jól sarjasztható. Így az ültetvények vegetatív úton való szaporítással felújíthatók. Az akác jól tűri a táplálékban szegény homoktalajokat is.

Az akác fáját nagyméretű gesztje jellemzi, melyet egy keskeny szijács övez. A geszt színe változatos, ált. a zöldes barnától a zöldesszürkéig terjed, de sárgásbarna árnyalatban is előfordul. A szijácsa világossárga színű, mely általában kb. csak 1cm széles és 2–5 évgyűrűből áll. Az akác gyűrűslikacsú fafaj, a korai pásztában sűrűn egymás mellett állnak a bőüregű edények, melyek világos színű gyűrűt alkotnak. Fájában a gesztesedés két formája is megfigyelhető: egyrészt a tilliszképződés, amely már a szijácsban elkezdődik és általában csak az utolsó 1-2 évgyűrű edényei nyitottak; másrészt a parenchima sejtekből gumi és más vegyületek, pl. cserzőanyagok jutnak a fa szöveteibe. Jellegzetes gesztesítő anyaga a fungicid robinetin, mely a fának sárgászöld színt kölcsönöz.

A fafaj választást az akác Magyarországon elfoglalt jelenlegi fagazdasági szerepe mellett a dolgozat írójának abbéli reménye is indokolta, hogy munkájával sikerül hozzájárulnia ezen igazán különleges tulajdonságokkal rendelkező faanyag felhasználási területeinek bővüléséhez. A fatest szövetének három részre bontása (szijács, geszt, juvenilis fa) lehetővé tette a gőzölésnek a különböző szöveti jellegű anyagokra gyakorolt hatásának vizsgálatát. A juvenilis fa (bélkörüli fatest) általában a belső 8-10 évgyűrűből áll. Elkülönítése a rosthossz, évgyűrűszélesség, zsugorodás-dagadás, ill. a sűrűség vizsgálatával lehetséges. Szövetét rövidebb rosthossz és szélesebb évgyűrűk jellemzik. Vizsgálata az akácnál jellemzően rövid, kb. 30 éves vágásforduló miatt látszott indokoltnak. Átlag 5mm-es évgyűrűt tekintve 30 évgyűrűvel számolva az átmérőnek kb. 1/3-át, a vágáslap területének kb. 16%-át adja a juvenilis fa. A szijács vizsgálatával mód nyílik az akác gesztesedésének az egyensúlyi nedvességtartalomra (a továbbiakban ENT) gyakorolt hatásának vizsgálatára.

Az akác igényes ipari felhasználása ma szinte elképzelhetetlen a gőzölés nélkül. A gőzölés Európa szerte fontos módszer az akác feldolgozásánál. A hagyományos, főleg sajnos alárendelt felhasználási területek mellett (szerszámnyél, stb.) új, korszerű termékeket (nyílászárók, tartószerkezetek) is készítenek akácból. Az új termékek és a hozzájuk kapcsolódó technológiák új kutatási feladatokat jelentenek a szakembereknek. A gőzölési eljárással az akác tarka színének homogenizálása mellett javítható annak megmunkálhatósága is.

Célul tűztem ki a szorpciós izotermák kimérését, melyek a szárítási menetrendek kidolgozásánál rendkívüli fontossággal bírnak. A szárítás intenzitását ugyanis a szárítóközeg szárítási tényezője, azaz a pillanatnyi fanedvesség és az adott klímához tartozó egyensúlyi fanedvesség hányadosa döntő mértékben befolyásolja. Tekintve, hogy az atmoszférikus gőzölés során a gyakorlatban mindig a faanyag nedvesedésével kell számolni, ezen anyagokat szárítani is szükséges. A mai gazdasági környezetben a természetes szárítás időigénye miatt mindenképpen mesterségesen célszerű szárítani a fát. A hőkezelés azonban módosítja annak szerkezetét, kémiai összetételét, így egy új minőségű anyaggal állunk szemben, melynek indokolt meghatározni szorpciós jellemzőit, a minél hatékonyabb szárítás biztosítása érdekében. Bár e munka keretében konkrét szárítási menetrendek kidolgozására nem kerül sor, az elért eredmények biztosítják a modern szárítóberendezések minél pontosabb vezérlését.

2. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK

A fa-víz kapcsolatok területén megjelent első írásos „publikáció” Theophrastustól (ie. 372-287) származik. Theophrastustól az ókori Görögországban született, Platon és Arisztotelész tanítványa volt. Elsőként foglalkozott a fa tulajdonságaival, szerkezetével és felhasználási lehetőségeivel. Őt tartják a modern faanyagtudomány atyjának. Theophrastus rámutatott a fában lévő víz jelentőségére ill. arra, hogy eltávolításával erősebbé és könnyebben enyvezhetővé tehető a faanyag (TSOUMIS, 1995).

A modern faanyagtudomány az elmúlt évszázadban hozta a legtöbb eredményt. Különösen nagy előrelépés volt tapasztalható az elmúlt néhány évtizedben az analitikus kémia és a komputertechnika fejlődésének köszönhetően.

2.1. A FAANYAG HIDROTERMİKUS KEZELÉSÉVEL ÖSSZEFÜGGŐ KUTATÁSOK ÉS GYAKORLATI EREDMÉNYEK

A faanyag hidrotermikus kezelése alatt annak gőzölését ill. főzését értjük. Ténylegesen a szárítás során is viszonylag magas hőmérséklettel (ált. 50–130°C) és vízgőzzel találkozik a faanyag, ezért valójában a nedves fa szárításával mindig együtt jár a gőzölés is.

A hidrotermikus kezelést indokolhatja valamely technológiai folyamat megkönnyítése – pl. forgácsolásmentes alakítás, furnérgyártás, ill. az egyes tulajdonságok tartós, célzott megváltoztatása. Ez utóbbi a faanyag nemesítését jelenti.

A hidrotermikus kezelés célja KOLLMANN ÉS TSAI. (1969) szerint lehet: plasztifikálás, szín megváltoztatása, higroszkóposság csökkentése, alaktartósság növelése és a faanyag sterilizálása.

A célként megfogalmazott tulajdonságváltozás nem jelenti feltétlenül minden tulajdonság javulását. A gőzölési idő és hőmérséklet növelésével általában csökken ugyan a higroszkóposság, de egyúttal romlanak a szilárdsági jellemzők. Magas hőmérsékleten, túlnyomás mellett a higroszkóposság növekedését is megfigyelték (TEICHGRÄBER 1966, KERESZTESI 1984).

A gőzölést rendszerint telített gőzben (100 %-os relatív páratartalom mellett, a továbbiakban **H**) végzik. Ennek megfelelően a 100°C alatti kezelés közel atmoszferikus nyomáson, a 100°C feletti túlnyomásos történik. A vízgőzzel telített közeg gátolja a káros száradást és így a nem kívánt repedések, deformációk kialakulását.

Saját kísérleteimhez a 98°C-os hőmérsékletet választottam, mert az akácnál a gyakorlatban bevált menetrendek is hasonló hőmérsékletet javasolnak (MOLNÁR ÉS TSAI., 1994).

Az akác 100°C-on való főzésével foglalkozott KLASNJA, ÉS KOPITOVIC S. (1994), akik megállapították, hogy a kondenzátum savas kémhatású (5 pH) és már 2 órás főzés után is 1%-os tömegvesztés lépett fel. Megállapították továbbá, hogy a kiindulási nedvességtartalom lényegesen befolyásolja az alacsony polimerizációs fokú hemicellulózok (poliózok) degradációját. A szerzők nem térnek ki a próbatest méretének szerepére, holott valószínűsíthető, hogy valójában az átmelegedés idejének van jelentősége a bomlási folyamatban. Alacsonyabb nedvességtartalom mellett pedig lassabb átmelegedésre lehet számítani. A mérési eredményeik valószínűleg az átmelegedés idejével állnak kapcsolatban. Az említettek egyébként tükröződnek a gőzölési menetrendekben is, miszerint a vastagabb anyagokat hosszabb ideig kell gőzölni (MOLNÁR ÉS TSAI., 1994). SCHNEIDER (1971) kísérletekkel igazolta, hogy a fa termikus bomlása a próbatest méretétől is függ. Nagyobb próbatesteken csekélyebb termikus bomlást és ezzel együtt kisebb higroszkóposság csökkenést figyelt meg. A jelenség magyarázataként a keletkezett gázok, gőzök nehezebb felszínre jutását hozza fel.

Az akác 80°C-on és 120°C-on való főzésével foglalkoztak MELCEROVA ÉS TSAI (1993). A tömegvesztésről illetően nem tapasztaltak jelentős különbséget a két hőmérsékleten való kezelés között (4,08, ill. 5,7%), a mért pH-értékek 4,79-nek, ill. 3,35-nek adódtak. A faanyagból extrahálható (alkohol) anyagmennyiség enyhén nőtt a kezelés idejével: 80°C-on,

4h-s kezelésnél 9,51%, 16h-s kezelésnél 10,65%. Mérésekkel igazolták, hogy a kondenzált vegyületek makromolekuláris kapcsolatokat hoznak létre. Kromatográfiai vizsgálataikkal igazolták, hogy legnagyobb mennyiségben arabinóz és ramnóz (egyszerű cukrok) kerülnek a hidrolizátumba.

TOLVAJ L. (1997) fehérakácot gőzölt 1–22 napig 90°C-on és 100°C-on, 100%-os relatív páratartalom mellett. A kezeléseket színeképelemzés követte, de az egyensúlyi nedvességtartalmak mérésére nem került sor. TOLVAJ ÉS FAIX (1996) három fenyő fafajt, nyarat és akácot gőzölt 90°C-on. 10 napos kezelési időtartamig a gőzölés jelentős színváltozást okozott, 30 óra után már nem tapasztaltak lényeges színeltérést. Sikerült az akác kedvezőtlen sárgás színét növekvő vöröstartalommal sötétíteni. Kémiai elemzésekkel kimutatták, hogy a lignintartalom nem változott, viszont a hemicellulózok tartalma csökkent. A legtöbb fizikai tulajdonságot jelentősen befolyásoló egyensúlyi nedvességtartalom vizsgálatára azonban itt sem tértek ki.

KACIK ÉS TSAI (1992) az akácot a bükkal összehasonlítva megállapították, hogy az akác kémiai értelemben sokkal stabilabb a hidrotermikus kezeléssel szemben. Vizsgálataiknál azonban nem különítették el az érett gesztet és juvenilis fát, holott ez utóbbiak színbeli eltérése is (a juvenilis fa rendszerint szürkésebb árnyalatú) sejteti eltérő kémiai összetételüket.

NOACK (1969) bükkön végzett vizsgálatai rámutatnak, hogy a kezelés hőmérsékletét, idejét és a nedvességtartalmat, mint három összetartozó paramétert kell figyelembe venni a hidrotermikus kezelésnél. A kémiai alkotórészek bomlása (azaz a tartós modifikálás) csak a fafajra jellemző minimális kezelési idő és hőmérséklet túllépésével következik be. Egyértelműsíti, hogy a bomlási/átalakulási folyamatot nem pusztán a bevitt energia mennyisége, hanem annak intenzitása is meghatározza. Noack is a szilárdsági jellemzők csökkenéséről számol be, ugyanakkor a zsugorodási és dagadási jellemzők csekély növekedését is megfigyelte. A jelenséget a kapilláris struktúra megváltozásával magyarázta. MOLNÁR ÉS TSAI (1999) akácra végzett gőzölési kísérletei szerint a nyírószilárdság 20–30%-kal, a Krippel-Pallay keménység 5–9%-kal csökkent. Ugyancsak MOLNÁR ÉS TSAI (1994) vizsgálták a gőzölésnek a hajlító rugalmassági modulusra gyakorolt hatását. Atmoszférikus gőzölésnél nem találtak különbséget, túlnyomásosnál 15% körüli csökkenést tapasztaltak, az atmoszférikus gőzölés méréseik szerint nem csökkent az ütő-hajlító szilárdságot. A fenti eredmények rámutatnak, hogy a különböző irodalomban fellelhető értékek nem mindig fogadhatók el fenntartás nélkül. Meg kell jegyezni, hogy összehasonlító vizsgálatoknál a kezelendő és kontroll mintákat a törzs egymáshoz közeli helyeiről kell kivenni, egyébként a kapott eredményeket a törzsön, állományon belüli hely hatása meghiúsíthatja.

SCHNEIDER ÉS RUSCHE (1973) vákuumban és levegőn, vízgőz jelenléte nélkül kezelte mintáit 100–180°C-os tartományban. Megállapították, hogy a vákuumban való kezelés hatására kevésbé csökken a fa higroszkóposága. Vizsgálataik szerint a teljes relatív páratartalom tartományban az egyensúlyi nedvességtartalom csökkenése volt megfigyelhető. A kezelés során tehát nem játszódtott le kilúgozódás, legfeljebb illó anyagok eltávozása. Bükk és lucfenyő fafajok esetében azonban ez sem jelentős. Mivel vákuumban kisebb volt a változás, ezért magas hőmérsékleten oxidációs folyamatok jelenlétére is kell gondoljunk. Ugyanakkor a termikus bomlástermékek, ill. a szorpciós helyek ezek szerint pusztán hő hatására is rekombinálódnak.

TEICHGRÄBER (1966) két ellentétes folyamatra mutat rá: a gőzölés miatti anyagvesztés következtében szerkezeti lazulást figyelt meg (E-modulus csökkenés), ugyanakkor méretcsökkenést is tapasztalt. A fentieket látszik igazolni MOLNÁR ÉS TSAI. (1994) vizsgálatai, miszerint az atmoszférikus gőzölés 6–9%-kal növeli az akác sűrűségét, a túlnyomásos gőzölésnél MOLNÁR (1979) 11% körüli a sűrűségnövekedést tapasztalt. MOLNÁR ÉS TSAI. (1998b) legújabb vizsgálatai szerint is nőtt az akác sűrűsége, itt maximálisan 6,2%-os növekedést tapasztaltak.

Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a gőzölés hatására a faanyag természetes konzerváló anyagai (gesztesítő anyagok) is részben átalakulnak, kioldódnak. Erre a jelenségre mutatnak rá MOLNÁR ÉS TSAI. (1998a) gombaállósági vizsgálatai is, melyek szerint az atmoszférikus nyomáson 95°C mellett 5 napig gőzölt akác gombaállósága csökken a kezeletlenhez képest, ezért javaslatuk szerint kültéri használatra védelem nélkül nem ajánlható.

BÉLDI ÉS BÁLINT (1985) a nedvességtartalom hajlítószilárdságra gyakorolt hatását vizsgálták akác fafaj esetében. 100%-os relatív páratartalom és 30°C mellett 22,5%-os egyensúlyi nedvességtartalmat határoztak meg a gőzöletlen akác esetében. Gőzölt akácra nem terjedtek ki a vizsgálataik. Meg kell jegyezni, hogy 100%-os relatív páratartalom mellett elenyészően kicsi hőmérsékletcsökkenés is kondenzációt okozna, ami növeli a nedvességtartalmat. Mivel a vizsgálataik nem a szorpciós mérésekre jellemző pontossággal zajlottak (munkájuknak nem is ez volt a célja), így ezt az értéket nem tekinthetjük a maximális adszorpciós nedvességnek.

MELCER (1976) szerint a hidrotermikus kezelés hatására az éter és észterkötések hidrolizálnak, melyek következtében mono- és dioligolok keletkeznek, ezután a bomlástermékek egymással reagálnak és kondenzációs reakciók játszódnak le.

KOLLMANN (1939) a szabad ecetsav képződését tartotta a bomlási folyamatok katalizátorának. Saját mintáim gőzölése során sajátos savas szag volt tapasztalható, ami az említett jelenségre utal.

VORREITER (1958) szerint a cellulóz áll leginkább ellen a hidrotermikus kezelésnek. A β cellulóz bomlása 90°C körüli hőmérsékleten indul be. Megállapításai szerint először a poliózok hasadnak le, azok közül is a pentózok. A fa színváltozását eredményei szerint a lignin bomlástermékeivel reagáló cukrok adják.

PLATH ÉS PLATH (1957) akárcsak MELCEROVA ÉS TSAI. (1993) arra a megállapításra jutottak, hogy a kondenzatív vízben főleg monomer cukrok, uronsavak és lignin bomlástermékek találhatóak. A bomlást szerintük is a lehasadó ecetsav, ill. hangyasav (hemicellulózokból / fapoliózokból és ligninből) gerjesztik. A folyamatok eredményeként a szövetek fellazulása következik be, mivel a savak főleg a középlamellában található pektint támadják meg, melynek a sejtek egymáshoz „ragasztásában” van szerepe.

SCHMIDT (1982) a sűrűséget a gőzölési idő függvényében bükkfára vizsgálva kezdeti növekedés utáni csökkenést állapított meg. A jelenséget – a csekély anyagvesztés mellett – a zsugorodási-dagadási értékek kezdeti növekedése, majd csökkenése kíséri. Ugyanakkor növekvő gőzölési időkhöz növekvő zsugorodási anizotrópiát regisztrált. MOLNÁR ÉS TSAI. (1994) az akác atmoszférikus gőzölése során nem tapasztalták az anizotrópia változását. Ez utóbbira feltehetően a korábban leírt nagyobb termikus stabilitás ad magyarázatot (MELCEROVA, 1993).

KOLLMANN ÉS TSA. (1965) a kezelt tölgy egyes kémiai alkotórészeit izolálta és vizsgálta termikus bomlásukat 100–150°C-on. Azt tapasztalta, hogy a cellulóz csekély bomláson ment keresztül, a hemicellulózok a kezelési időtől függetlenül jelentős bomlást szenvedtek, a lignint találták a legstabilabbnak.

KOLLMANN (1939) rámutatott, ha a gőzölést folyadékvíz felett végzik, akkor a próbatesteken kondenzációval kell számolni. Bükk esetében 40–50%-ra nedvesedtek a minták. A jelenséget nem csupán fizikai okokkal magyarázza, hanem elsősorban a faanyag növekvő affinitásával.

MOLNÁR ÉS TSAI. (1994) a gőzölt és a gőzöletlen akác párafellevő képességét vizsgálták. Megállapították, hogy a gőzölt akác (95°C, atmoszférikus nyomás) gyorsabban veszi fel a nedvességet, mint a gőzöletlen. Vizsgálataik azonban szorpciós mérőberendezés hiányában nem terjedtek ki a különböző relatív páratartalmakhoz tartozó egyensúlyi nedvességtartalomra. Az eddig bemutatott tudományos kutatások szerint a 100°C alatti gőzölés csökkenti az egyensúlyi nedvességtartalmakra. Az intenzívebb párafelvételt a diffúziós ellenállás csökkenése okozhatta.

ERDÉLYI ÉS TSAI. (1966) különböző hőfokokon és különböző ideig tartó gőzölésnek vetették alá lombos ill. fenyő fafajból készült mintáikat. Rögzítették a párafelvételi görbékét, de a szorpciós izotermák felvételére, ill. a különféle szöveti részek elkülönített vizsgálatára nem került sor.

FRÜHWALD (1973) különböző klímakezeléseknek tette ki famintáit. A szorpciós mérései szerint növekvő relatív páratartalomhoz növekvő egyensúlyi nedvességsökkenés volt tapasztalható. Frühwald azonban csak egy szorpciós ágat vizsgált és mérései nem terjedtek ki az akácra. A legnagyobb változás a fagyasztással, szárítással kombinált ciklikus gőzölési eljárás után volt tapasztalható.

KURTOGLU (1983) a faanyag korának szorpcióra gyakorolt hatását vizsgálta. Megállapította, hogy a kornak látszólag hasonló hatása van, mint a termikus kezelésnek. A jelenséget a cellulóz kristályosodási fokának növekedésével magyarázza, ami szerinte 300 évig is eltarthat. Ismert jelenség, miszerint az évekig való tárolás során a faanyag belső feszültségei relaxálódnak, ezáltal nő a rugalmassági modulusz. A termikus kezeléssel azonban általában csökkennek a szilárdsági értékek, ami bomlási folyamatot feltételez. Ezért véleményem szerint nem vonható párhuzam a két jelenség közé.

A dimenzió-stabilitás növelésének ill. a higroszkóposág csökkentésének még számos, itt nem részletezett módja ismert. Ezek közé tartozik pl. a fa felületkezelése, felületbevonása, impregnálása, formaldehidézése, műanyagokkal való kombinálása, acelizációja, ftalatozás- és ammóniás kezelése (BARISKA 1979). Meg kell jegyezni, hogy az impregnálás az akác esetében az erősen tillisztes szöveti szerkezet miatt nehezen megvalósítható. A felületkezelés időről-időre megújítandó védelmet jelenthet. Tartós, ugyanakkor könnyen és nem utolsó sorban vegyszerek nélküli kezelésként a termikus eljárások kínálkoznak.

Az irodalomban fellelhető kutatómunkák eredményei nagyban hozzájárultak a faanyag-tudomány fejlődéséhez. A publikációk áttanulmányozása alapján megállapítható, hogy a gőzölt és a gőzöletlen akác szorpciós izotermáit még nem mérték ki. Az akác szijácsának és juvenilis fájának ilyen jellegű vizsgálatával, azaz a gesztesedésnek az egyensúlyi nedvességre gyakorolt hatásával sem foglalkoztak még.

2.2. A SZORPCIÓS JELENSÉGEK ALAPJAI, ALAPFOGALMAK

2.2.1. A fa víztartalma

A víz a fában 4 formában van jelen: ún. szabad folyadékvízként a sejtüregekben, vízgőzként a sejtüregekben, ún. kötött vízként a sejtfalakban és kristályvízként a fa kémiai alkotórészeihez kapcsolódva. A sejtüregekben lévő vízgőz molekulái képviselik a legmagasabb potenciális energiaszintet, mely megegyezik a fát körülvevő, azonos hőmérsékletű térben lévő vízmolekulák energiaszintjével (SKAAR ÉS SIMPSON 1968). A sejtfalon belüli kapillárisokban kötött víz valamivel alacsonyabb energiaszintet képvisel, mint a folyékony szabad víz. A sejtfalban lévő kötött vizet hidrogénhidás kötések tartják a fában. A szorpciós helyeket első közelítésben főleg a cellulóz és más alkotók OH csoportjai alkotják. A vízmolekulák szorpciós helyekhez való affinitása nagyobb, mint az egymáshoz kötő erő, ez azt jelenti, hogy a kötött víz molekulák termodinamikai potenciálja alacsonyabb, mint a folyadékvíz molekuláié. Előbbi megállapítást igazolja, hogy a fában lévő vízgőznyomás alacsonyabb, mint a szabad vízfelszín felett mért nyomás valamint, hogy a gőz ill. folyadék állapotú víz felvétele exoterm folyamat.

2.2.2. A szorpciós izoterma

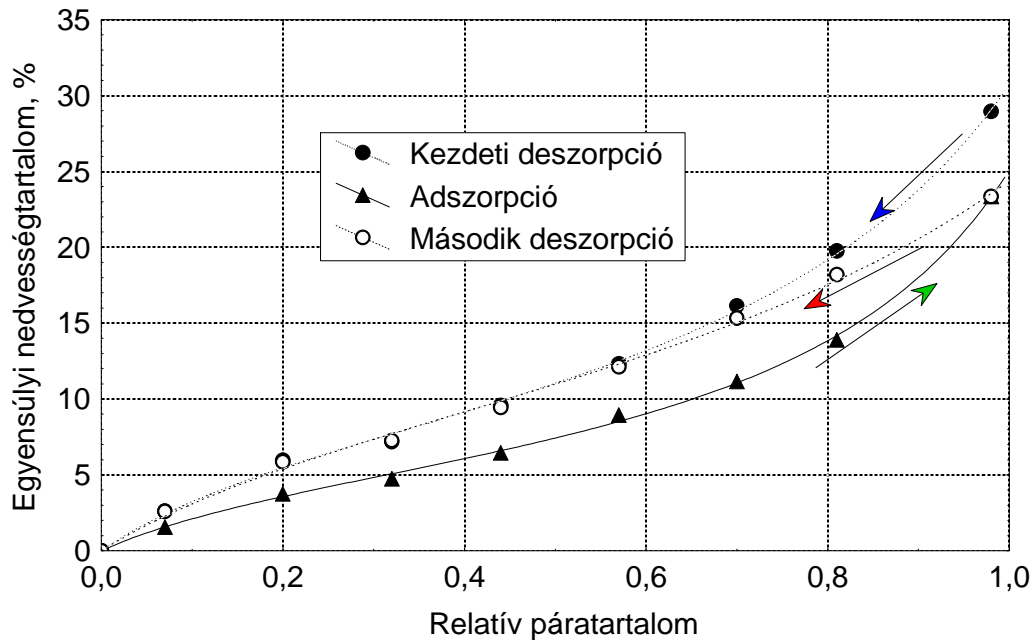
VENKATESWARAN (1970) megfogalmazása szerint a szorpciós izoterma az egységnyi térfogatú vagy tömegű szorbens által felvett térfogategységben vagy tömegegységben kifejezett szorbátmennyiség és a szorbát oldatbeli nyomása vagy koncentrációja közötti kapcsolatot fejezi ki. BABIAK (1998) által is ismertett konkrétan fára vonatkozó megfogalmazás szerint a szorpciós izoterma az egységnyi tömegű száraz fa által felvett vízmennyiség és a fával egyensúlyban lévő környezeti relatív páratartalom adott hőmérsékletre jellemző kapcsolatát jelenti. Gyakorlati mérések mutatják (BABIAK, 2000), hogy az adszorpciós (nedvesség felvételi) és deszorpciós (nedvesség leadási) görbék nem fedik egymást (2.1. ábra). Az ábráról az is leolvasható, hogy az ún. kezdeti deszorpciós görbe fut a legmagasabban.

MATEJAK (1983) tölgy, bükk és erdei fenyő első és második deszorpciós izotermáit vette fel és megállapította, hogy a 70(80)%-os relatív páratartalom tartomány fölött van csak különbség a görbék futásában. Az említett érték alatt teljesen fedik egymást a görbék. A különbséget az ún. levél alakú kapillárisokkal magyarázza, melyeket az adszorpció során nem lehet telíteni, viszont az élőnedves sejtfalban vízzel telítettek. Megállapította, hogy a két görbe találkozásának megfelelő relatív páratartalomnál a pórusátmérő (2.1. egyenlet, $2 \cdot r$) éppen az intermicelláris távolság felső határát jelzi. Vizsgálatai szerint az érintkezési pont helye nem függ a kiindulási nedvességtől, míg utóbbi az élőnedves és a maximális adszorpciós nedvesség közötti értéket vesz fel. MATEJAK (1983) a korai és a késői pászta megfelelő görbéit is felvette tölgyre és bükkre. A korai és a kései pászta görbéi között csak abban mutatkozott különbség, hogy a korai pászta első deszorpciós görbéje magasabbról indult. FEIST ÉS TARKOW (1967) hasonló irányú vizsgálatai MATEJAK (1983) eredményeivel egybecsengenek. További vizsgálataikkal rámutatnak a faanyag extraktanyag tartalmának egyensúlyi nedvességet csökkentő hatására. WANGARD ÉS GRANDOS (1967) 9 trópusi fafaj 95%-os etilalkohollal extrahált, ill. kezeletlen mintáinak rosttelítettségi nedvességtartalmát hasonlították össze. Kezeletlen mintákra 20,5–32,8%-os, kezelt mintákra 30,4–38,0%-os értéket kaptak. Az akác magas extraktanyag tartalma miatt (2.1. fejezet) a gőzölésnek köszönhetően (bomlás, kioldódás) várhatóan csökken az extraktanyag tartalom (a kezeletlen anyagban fellelhető hidrofób extraktanyagok), ami az egyensúlyi fanedvesség növekedéséhez vezetne. A valóságban a gőzölés mint láttuk (2.1. fejezet) a fa termikus bomlásával is együtt jár, ami pedig csökkenti az egyensúlyi nedvességtartalmat. A későbbiekben, az eredmények ismertetése során (4. fejezet) látni fogjuk, hogy az egyes anyagoknál milyen hatások érvényesülnek, ill. kerülnek túlsúlyba. WANGARD ÉS GRANDOS (1967) vizsgálatai szerint a kezelt és kezeletlen minták szorpciós izotermái 60%-os relatív páratartalom alatt közel azonosan futnak. Ez arra enged következtetni, hogy az extraktanyagoknak a kapilláris kondenzáció, ill. polimolekuláris kondenzáció tartományában van szerepe. Ez egyértelműnek tűnik, ha meggondoljuk ezen anyagok természetben betöltött szerepét. Az élő fa az esetleges sérülések esetére úgy konzerválja szöveteit, hogy a gombáknak minél kedvezőtlenebb életfeltételei legyenek (alacsonyabb nedvességtartalom).

A szorpciós izotermák fafajonként eltérőek, ugyanakkor a fafajnak ill. a faanyagnak nem állandó jellemzői. A görbék futását jelentősen befolyásolja a faanyag előtörténete és a nedvességfelvétel módja. A 2.1. ábrán jól látszik, hogy magasabb kiindulási nedvességtartalom magasabb deszorpciós görbét eredményez. Az egyensúlyi nedvességtartalmat befolyásolja továbbá az egyensúly elérésének módja is: PRICHANADA (1966) szerint adszorpció esetén egy lépésben elérve az egyensúlyt magasabb nedvességtartalmakat kapunk, mintha több egyensúlyi állapot során érnének el ugyanazt a relatív páratartalmat.

A hőmérséklet emelkedésével azonos relatív páratartalom mellett csökken az egyensúlyi fanedvesség. A jelenség termodinamikai úton magyarázható. 10°C-os hőmérsékletcsökkenéshez

kb. 1–1,3%-os egyensúlyi fanedvesség csökkenés tartozik. (SIAU, 1984). 0°C alatti hőmérsékleteknél ellentétes hatás figyelhető meg, mivel a fagyott víz párányomása intenzívebben csökken, mint a kötött vízé. NELSON (1983) eredményei szerint az egyensúlyi nedvesség csökkenése a szorpciós izotermán -90°C-ig folytatódik. Ez azt jelenti, hogy a kötött víz „megfagyása” után is megfigyelhető a jelenség. (Megjegyzem, hogy a kötött víz esetén nincs hagyományos értelemben vett határozott fagyáspont.)



2.1. ábra. Az akác faanyag három jellemző izotermája. BABIAK (2000)

BARKAS (1949) a feszültségi állapot hatását vizsgálta és arra a megállapításra jutott, hogy húzófeszültségek esetén nőtt az egyensúlyi nedvesség, míg nyomófeszültségek esetén csökkent.

PATON ÉS HEARMON (1957) a gamma sugarak hatását vizsgálták és a sugárzás intenzitásának növelésével csökkenő egyensúlyi nedvességeket kaptak.

Mint a későbbiekben látni fogjuk az egyensúlyi nedvességtartalmat általában csökkentik a fa gesztesítő anyagai.

Egyéb technológiailag a fába vitt konzerváló sók hatása igen szélsőséges is lehet. Mivel ezek általában vízzoldható vegyületek, (pl. réz-króm-bór favédőszer) egy jól meghatározott relatív páratartalom mellett oldatba mennek, és hirtelen megnövelik a fa nedvességtartalmát.

A faanyag korának szerepe KURTOGLU (1983) munkája nyomán, a különféle termikus kezelések hatása számos kutató eredményei alapján a 2.1. fejezetben már tárgyalásra került.

A 2.1. ábrán bemutatott izotermák teljes kiszáritással és újranedvesítéssel érhetőek el. PERALTA (1995) ún. közbenső izotermákat vett fel, amikor is nem a 0%-os vagy a 100%-os relatív páratartalomból indul ki a görbe (2.2. ábra). Mérései szerint a közbenső görbék mindig a teljes ad-, ill. deszorpciós görbék közé estek. A két eredeti görbe áthidalására 40%-os relatív páratartalom különbségre volt szükség. E dolgozatnak nem volt feladata ezen izotermák felvétele, de PERALTA (1955) munkája alapján megállapítható, hogy a hiszterézis sáv minden pontja elérhető a megfelelő relatív páratartalom, ill. kiindulási nedvességtartalom megválasztásával.



2.2. ábra Közbenső izotermák *Liriodendron tulipifera* L. fafajra (PERALTA, 1955)

A szorpciós izotermák egyes szakaszait a különböző elméletek más-más fizikai alapon magyarázzák. Utóbbiak a 2.3. pontban részletesen bemutatásra kerülnek. Itt most a sok tekintetben máig is helytálló KOLLMANN-féle (1959) féle felosztás kerül tárgyalásra a relatív páratartalmi tartományok szerint:

- a) 0–20%-os tartományban kizárólagosan az első vízmolekula szorpciója (félkémiai szorpció) lép fel, amit jelentős hőfejlődés kísér. A görbe a kezdeti meredek szakasz után ellaposodik. (Megjegyzem, hogy Kollmann kémiai szorpcióról beszél, de a fában valójában reverzibilis módon, fizikailag kötődik meg a víz, így helytállóbb a félkémiai szorpció megjelölés.)
- b) 21–60%-os tartományban a vízmolekulák rétegződése zajlik tiszta adszorpciós folyamatban. A hőfejlődés jelentősen kisebb, mint az első szakaszban. A görbe futása csaknem lineáris.
- c) 61–90%-os tartományban további vízmolekula rétegek rakódnak le (polimolekuláris adszorpció). Növekvő relatív páratartalom mellett egyre növekvő mértékben jelentkezik a kapilláris kondenzáció. A hőfejlődés tovább csökken, majd eléri a nullát. A görbe egyre növekvő meredekséggel fut.
- d) 91–100%-os tartományban csaknem kizárólag kapilláris kondenzáció játszódik le. A nedvességfelvételt nem kíséri hőfejlődés. A görbe meredeken emelkedik, futása csaknem lineáris. A legújabb kutatások szerint a valódi kapilláris kondenzáció csak az izoterma felső szakaszán ($H > 98\%$) figyelhető meg.

A Kollmann-féle felosztást több szorpciós elmélet is átvette, ezért szükségesnek tartottam bemutatni.

2.2.3. A szorpciós hiszterézis

A deszorpciós és adszorpciós ágon mutatkozó nedvességtartalom különbséget szorpciós hiszterézisnek hívjuk (2.1. ábra). A jelenséget először MASSON (1906) írta le. A szorpciós hiszterézis szinte minden porózus, organikus anyagra jellemző. BARKAS (1949) rámutat, hogy az illó anyagok eltávozásából származó tömegveszteség nem tekinthető valódi hiszterézisnek, ha az adszorpció során ezek a vegyületek nem állnak rendelkezésre. E kitételnek főleg a magasabb hőmérsékleteken végrehajtott szorpciós méréseknél van jelentősége. Magyarozatára több elmélet is született, melyeket a következőkben mutatok be.

ZSIGMONDI (1911) kapilláris elméletet állított fel. Szerinte a fa kapillárisaiban kialakuló meniszkuszok görbületi sugarai különböznek ad-, ill. deszorpciónál. Míg a deszorpció során a nedves kapilláris falon „mozog” a vízoszlop és jobb a nedvesedés, addig az adszorpciónál a száraz falon telítődik a kapilláris rosszabb nedvesedés mellett. Így ugyanazon relatív páratartalom mellett a deszorpció folyamathoz kisebb görbületi sugár tartozik, mint az adszorpciónál. A magyarázat logikusnak tűnik, de ha meggondoljuk, hogy a kapilláris méretek alatti tartományban, azaz 70(60)%-os relatív páratartalom alatt is tapasztaljuk a hiszterézist, akkor kijelenthetjük, hogy a teljes tartományra nem ad kielégítő magyarázatot az elmélet. Ezen elmélet WEICHERT (1963) megfigyeléseire sem ad kielégítő választ, miszerint a hiszterézis 75°C fölött lucfenyőnél eltűnt.

MC BAIN (IN: BARKAS, 1945) kidolgozta az ún. tintásüveg elméletet. Lényege az, ha két eltérő átmérőjű kapilláris kapcsolódik össze (akár a tintásüveg nyaka és öble), akkor a deszorpciónál a Kelvin egyenletnek megfelelően (2.1) a nagyobb átmérőjű kapilláris addig nem ürül ki, amíg a kisebb átmérőjűnek megfelelő relatív páratartalmat el nem érjük. Véleménye szerint az ilyen módon visszatartott vízmennyiség okozza a hiszterézist. Az elméletnek hasonló hiányosságai vannak, mint a Zsigmondi teóriának.

URQUHART ÉS WILLIAMS (1924), URQUHART (1960), valamint STAMM (1964/a) ún. hozzáférhetőségi elméletet dolgozott ki a hiszterézis jelenségének magyarázatára. Szerintük, amikor a fa szárad, akkor a hidroxil csoportok (szorpció helyek) egy részéről minden vízmolekula leválik és ezen csoportok egymáshoz kapcsolódnak. Ha újranedvesedik a fa ezek a csoportok nehezebben érhetők el a vízmolekulák számára. Ez pedig alacsonyabb adszorpció nedvességhez vezet, mint az első deszorpció folyamatnál. A második deszorpció görbe véleményük szerint azért fut alacsonyabban, mert nem minden blokkolt szorpció helyet lehet újra aktívvá tenni. E jelenség elsősorban a magasabb nedvességtartalmaknál figyelhető meg. Hasonló magyarázatot adnak a jelenségre HAILWOOD ÉS HORROBIN (1946), akik a cellulóz deszorpció melletti alacsonyabb polimerizációs fokával indokolják a magasabb nedvességet. Az amorf cellulóz több nedvességet képes megkötni.

A hiszterézis magyarázatára sokkal általánosabb érvényű, termodinamikai elméletet dolgozott ki BARKAS (1945, 1949). Barkas rámutat, hogy a higroszkópos gélek plasztikusak, azaz mechanikai terhelésre nem teljesen rugalmasan reagálnak. Ugyanazon relatív páratartalom mellett a deszorpció során fellépő zsugorodással a relaxáció miatt nem érjük el az adszorpció folyamatával azonos feszültségi állapotot. Az alacsonyabb nyomófeszültségek miatt a deszorpciónál magasabb egyensúlyi fanedvesség alakul ki. Azaz a fa által adszorpció során végzett munkát deszorpció során nem tudjuk teljes egészében visszanyerni.

A magasabb hőfokokon mért alacsonyabb hiszterézist ily módon a növekvő plasztikussággal lehet magyarázni. MALMQUIST (1959) akárcsak Barkas feltételezte, hogy a fa kristályszerkezete egyedül a hőmérsékletváltozás hatására annyira fellazul, hogy már nem tapasztalható a hiszterézis. WEICHERT (1963) kísérletei tehát – miszerint magasabb hőmérsékleteken eltűnik a hiszterézis – Barkas és Malmquist feltételezéseit igazolták.

LYKOW (IN KOLLMANN 1959) gyakorlati tapasztalatra épülő magyarázattal szolgál a hiszterézis okát illetően. Szerinte a teljes egyensúly beálltához rendkívül hosszú időre lenne szükség, amit a szorpció mérések során nem vesznek figyelembe. E feltételezést látszik alátámasztani, hogy az oszcilláló (ingadozó) relatív páratartalom mellett felvett görbéken nem figyelhető meg a hiszterézis. Meg kell azonban jegyezni, hogy azóta vákuumban (levegő jelenléte nélkül) is végeznek szorpció vizsgálatokat, ahol az egyensúlyi nedvesség lényegesen gyorsabban (akár 10-szeres sebességgel is) beáll, és a hiszterézis jelenségét hasonló nagyságrendben tapasztaljuk. Nagy méretű (termék méretű) próbatesteknél azonban valóban rendkívül hosszadalmas lehet az egyensúly elérése, ami a nem kellő pontosságú mérlegelés esetén valóban látszólagos hiszterézis növekedést okozhat.

BARISKA M. (1988) szerint az adszorpció és a deszorpció során lejátszódó összetett folyamatok a termodinamika II. főtétele alapján irreverzibilisek. Szerinte ezen az alapon lehet megközelíteni a hiszterézis jelenségét.

2.2.4. A fa makromolekuláris vegyületeinek szorpciós kérdései

A fa fő makromolekulái a cellulóz a hemicellulózok (fapoliózok) és a lignin. A sejttöregek egyes fafajokban nagyobb mennyiségben tartalmazhatnak egyszerű cukrokat, egyéb gesztesítő anyagokat. A gesztesítő anyagok (extraktanyagok) szorpcióra gyakorolt hatását már tárgyaltuk, egyéb beltartalmi anyagok hatása pedig a három fő komponenséhez képest elhanyagolható ezért itt csak a cellulóz, a hemicellulózok és a lignin szorpciós tulajdonságai kerülnek tárgyalásra.

CHRISTEN ÉS KELSEY (1959) munkájukban a fa különböző kémiai összetevőinek szorpciós izotermáit mérték ki, ill. meghatározták a nedvességfelvétel során képződött hőt. Méréseiket Eucalyptus regnansból készült mintákon végezték el. A cikkben nem elemzik a hiszterézis kérdéseit, de a görbékről az értékeket leolvastva a következőkben ezt megtehetjük. A kivonási eljárástól függően a 2.1. táblázatban leírt egyensúlyi nedvességtartalmakat kapták 25°C-on.

2.1. táblázat. Az Eucalyptus regnans makromolekuláris alkotóinak egyensúlyi nedvességtartalmi értékei (ENT) adszorpciós ill. deszorpciós folyamat során, valamint a hiszterézis viszony

	ENT, H = 60%			ENT, H = 95%		
	ad	de	de/ad	ad	de	de/ad
cellulóz	9–10	10–11,5	1,15	23–24	24–26	1,08
hemicellulózok	17–20	24	1,2	48–62	52–63	1,08
lignin (methanol lignin)	4	6	1,5	8	9	1,12
faminta	10	12	1,2	24	27	1,12

Az 1 g víz megkötésekor felszabaduló hő mind a három vegyületnél közel azonos értéknek adódott, amiből arra lehet következtetni, hogy mindegyik esetben hasonló mechanizmus útján kötődtek meg a vízmolekulák. Az 1 g anyagra vonatkoztatott szorpciós hőknél a hemicellulózok mutatják a legmagasabb értéket, a lignin a legalacsonyabbat. Azaz a hemicellulózokban több szorpciós hely áll rendelkezésre, ezt mutatják a magasabb egyensúlyi nedvességtartalmak is. Figyelemmel arra, hogy a gőzölés különösen a hemicellulóz állományra van hatással, így a szorpciós tulajdonságokat is fokozottan befolyásolhatja.

2.2.5. A rosttelítettségi nedvességtartalom

A nedvességtartalmat vizsgálva tárgyalnunk kell a rosttelítettségi nedvességtartalom kérdését is. A rosttelítettségi nedvességtartalom fogalmát először TIEMANN (1906) fogalmazta meg. Definíciója szerint a rosttelítettségi pont az a nedvességtartalom, amikor a sejttöregekben nincs folyadékvíz, ugyanakkor a sejtfalak teljesen telítettek vízzel. A megfogalmazás elméletileg nagyon egyszerű, mérése azonban több gyakorlati problémát is felvet. HART (1984) rámutat, hogy a parenchimatikus sejtekben (pl. bélsugár parenchima) száradáskor nagyobb nedvességtartalom van jelen, mint a prozenchimatikusokban (pl. farost). A parenchimákban lévő egyszerű cukrok ugyanis magasabb relatív páratartalomnál vizes oldat állapotban maradnak, így a sejttöregek folyadékvizet tartalmaznak, míg a farostoknak csak a sejtfalában van víz. E jelenség főleg a sok parenchimát tartalmazó fafajok esetében számottevő.

Az anatómiát figyelembe véve, maximálisan 0,2 µm-es gödörke-nyílásokat (kapillárisokat) feltételezve 99,5%-os relatív páratartalomnál bekövetkezik a rosttelítettség (STAMM, 1971), míg korábbi megállapítása szerint (STAMM, 1964/a) 100%-os relatív páratartalomnál a teljes telítettséget érünk el. Vele ellentétben HUNTER (1995) szerint kapilláris sugarak telítődésével

érjük el a rosttelítettséget. Ehhez a Kelvin egyenlet alapján 99,9%-os relatív páratartalom tartozik. A fajtát egyik szerző sem említi meg, SIAU (1984) által közölt elektronmikroszkópos felvételek tanúsága szerint a gödörkéken maximálisan 1 μ m-es sugarú kapillárisokat (gödörke nyílásokat) figyelhetünk meg. Így, ha a gödörke-nyílásokat is a sejtfal anyagának tekintjük, akkor Hunter értékét kell elfogadnunk.

A szakirodalom 12 különféle módszert ír le a rosttelítettségi pont meghatározására. A felsorolt módszerek egyúttal rámutatnak ennek a nedvességtartalomnak a rendkívüli fontosságára is, miszerint ezen nedvességtartalmi érték alatt minden jelentősebb fizikai jellemző lényeges függ a nedvességtartalomtól. Ugyanakkor BARKAS (1949) megjegyzi, hogy nem létezik határozott rosttelítettségi pont, ezért javasolja a rosttelítettségi tartomány fogalom használatát. Az alábbiakban bemutatásra kerülnek a módszerek, részletesebben elemezve a dolgozatban bemutatandó eljárásokhoz kapcsolódókat.

- a) Hagyományos módszerekkel az izotermákat általában 0–98 (99)%-os relatív páratartalom tartományban veszik fel tömeg vagy térfogat meghatározásos módszerrel. A kevésbé használatos térfogat meghatározásos módszer lényege, hogy az adott nyomású és ismert relatív páratartalmú közegbe helyezett faminta által felvett nedvességtartalmat a térfogat csökkenéséből számolják vissza. A tömegmérési módszerek ennél lényegesen egyszerűbbnek látszanak, amikor is a próbatest tömegének növekedése adja a nedvességfelvételt. A pontokra illesztett görbe egyenletével a 100%-ra való extrapolálással feltételezett egyensúlyi nedvességi érték nem adja a rosttelítettséget, mivel a nagyobb sejtfali kapillárisok telítődése a 100%-hoz közeli relatív páratartalmaknál következik be. Így a görbén egy meredek emelkedés lenne megfigyelhető, amit az extrapolálás általában alábecsül. A módszer előnye, hogy a levegő kiszivattyúzásával vákuum mellett végezhető el a kísérletek, ami lényegesen meggyorsítja az egyensúlyi nedvességtartalom elérését. KELSEY (1957) adatai szerint fenyőre 31,0%-os egyensúlyi nedvesség tartozik 100%-os relatív páratartalomhoz.
- b) A szorpciós hőnek fanedvességtől való függése, nullára való extrapolálással. Azaz annak a nedvességtartalomnak a megállapítása, ahol a vízfelvétel már nem jár mérhető hőfejlődéssel. STAMM (1964/b) fenyőre 30,7%-os rosttelítettségi nedvességtartalmat állapított meg.
- c) Térfogati dagadás - nedvességtartalom függvény nullára való extrapolálása. Azaz annak a nedvességtartalomnak a kiszámítása, ami felett már nem jelentkezik méretváltozás. STAMM (1964/c) 32%-os értéket állapított meg fenyőkre.
- d) Sűrűség - nedvességtartalom függvény a kötött víz átlagos sűrűségének korrekciójával. STAMM (1964/c) ezen eljárással 27–28%-os rosttelítettségi nedvességtartalmat állapított meg lucfenyőre.
- e) Elektromos vezetőképesség - nedvességtartalom függvényből, a fajlagos vezetőképesség logaritmusának lineáris tartományából. A szabad víz megjelenésével a fajlagos vezetőképesség hirtelen megnő. STAMM (1964/d) fenyőre 29%-os rosttelítettségi nedvességet állapított meg.
- f) Mechanikai szilárdságok - nedvességtartalom függvényből, a sejtüregekbe beépülő víz már számottevően nem változtatja a mechanikai tulajdonságokat. WILSON (1932) különböző mechanikai szilárdsági vizsgálatokkal 25–30%-os határértékeket kapott sitka fenyőre.
- g) Pórusos lapka módszerrel. STONE ÉS SCALLAN (1967) által alkalmazott módszer, mely lényegében szorpciós izoterma felvételét jelenti. A hagyományos technikákkal szemben itt akár 99,99%-os relatív páratartalmat is el lehet érni, azaz ki lehet mérni a rosttelítettségi nedvességtartalmat (HUNTER, 1995). A mérőberendezés lelke a 0,05–10,0 μ m-es átmérőjű kapillárisokkal rendelkező pórusos lapka, mely fölé zárt térben helyezik el a fa próbatestet. A Kelvin egyenletnek (2.1) megfelelően a pórusos lapkában az éppen telített kapilláris sugárhoz meghatározott relatív páratartalom tartozik.

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2 \cdot f \cdot M}{r \cdot R \cdot T}, \quad 2.1$$

ahol: p_0 a telítési nyomás, [Pa]
 p aktuális gőznyomás, [Pa]
 f a folyadékvíz felületi feszültsége, [N/m]
 M a víz moláris tömege, [g]
 r kapilláris sugár, [m]
 R gázállandó, [J/(mol·K)]
 T abszolút hőmérséklet [K]

A pórusos lapkában a 2.2 egyenlet alapján (CLOUTIER ÉS FORTIN, 1991) a külső hidrosztatikai nyomásnak megfelelően jól meghatározott görbületi sugárhoz tartozó kívánt relatív páratartalom érhető el.

$$p_m = \frac{2 \cdot f}{r_g} \cdot \cos \Theta, \quad 2.2$$

ahol: p_m kapilláris nyomás, [Pa]
 f a folyadékvíz felületi feszültsége, [N/m]
 r_g görbületi sugár, [m]
 Θ nedvesedés szöge, [°].

STONE ÉS SCALLAN (1967) lucfenyőre 40%-os rosttelítettséget határoztak meg ezzel a módszerrel, mely jó egyezőséget mutat az első deszorpciós görbe kiindulási értékével.

A módszer hátránya azonban, hogy csak 97–98%-os relatív páratartalom fölött használható az egyre növekvő kapilláris nyomás miatt. További probléma, hogy a magas relatív páratartalom ($H = 99,98\%$ és $p = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) és oxigén jelenlétében a minták gombásodásával kell számolni, amit vákuum használatával az első módszerrel jól ki lehet küszöbölni.

h) Oldatot nem képező víztartalom meghatározásával. A módszer lényege, hogy az élőnedves famintát egy ismert koncentrációjú nagy molekulájú polimer vizes oldatába helyezik, majd meghatározzák az egyensúlyi koncentrációt. A famintából kivonják a polimert és meghatározzák mennyiségét. A polimertől mentesített famintát kiszáritják, tömegét meghatározzák. Az oldat polimer koncentrációjának csökkenését csak a szabad víz okozhatta. Feltételezve, hogy a fában lévő szabad vízben ugyanolyan koncentráció alakult ki mint az oldatban, meghatározható a szabad víz mennyisége. A kiszáritással kapott teljes vízmennyiségből a szabad víz mennyiségét levonva megkapjuk a kötött víz mennyiségét. E módszert alkalmazva STONE ÉS SCALLAN (1967) a fekete fenyőre valamint TARKOW ÉS TSAI. (1966) a sitka fenyőre hasonló, 40%-os rosttelítettségi nedvességtartalmat mutattak ki, élőnedves állapotból kiindulva. FEIST ÉS TARKOW (1967) az élőnedves ill. előszáritott és újranedvesített faanyag rosttelítettségi nedvességtartalmait határozta meg ezzel a módszerrel és azt tapasztalta, hogy az előszáritott faanyag kb. 10%-kal alacsonyabb rosttelítettségi értéket ért el.

E vizsgálatok is rámutatnak az első deszorpciós izoterma jelentőségére a rosttelítettségi nedvességtartalomra. A jelenséget a fa hidrogénhidjainak egymással való, teljesen már fel nem oldható kötése okozzák.

i) A nedves fa fokozatos fagyasztásával. A termodinamikailag alacsonyabb energiaszinten lévő sejtfali víz 0°C alatt „fagy meg”. A famintából képzett nedves fűrészport toulénnel átitatták és egy ún. dilatόμεterbe helyezték, melyen egy kapilláris cső jelzi a toulén szintjét. Hűtés során a szabad víz fagyásával térfogatváltozás jár együtt, amit a toulén

szintje jelez. Az eredeti ismert nedvességtartalomból a fagyott víz tömegét levonva kapjuk a meg nem fagyott vízmennyiséget. SEBORG (1932) 35–44%-os meg nem fagyott vízmennyiséget regisztrált, melyet egyenlővé tett a rosttelítettségi ponttal. Az említett módszer előnye, hogy energetikai alapokon lehetséges a kétféle víz elkülönítése, hátránya az, hogy a hűtés során óhatatlanul légbuborékok képződhetnek melyek térfogata hamisítja a fagyási térfogatváltozást.

- j) PEREM (1954) a centrifugális erőt használta ki a sejtüregekben lévő szabad víz eltávolítására. Fenyőkre átlagban 31% körüli maradó nedvességtartalmat mért.
- k) ECKLUND (1961) a β -sugár átbocsátó képességet vizsgálta. Az átbocsátó-képesség megváltozásához tartozó fanedvességet jelölte meg a rosttelítettségi nedvességtartalomnak. Tölgyre 34%-os nedvességtartalomnál kapott töréspontot a görbén.
- l) YOSHIMURA (1961) a *Poria monticola* nevű barnakorhasztó gomba korhasztó képességét vizsgálta a nedvességtartalom függvényében. Feltételezte, hogy a kiindulási nedvességtartalom és a bomlás között lineáris kapcsolat van és 0%-os bomlásra való extrapolálással kapta a rosttelítettségi pontot. több fafajon elvégzett vizsgálatai 25,7–33,0%-os feltételezett rosttelítettségi nedvességtartalmat eredményeztek.

A felsorolt módszereket alapvetően két csoportra oszthatjuk:

- I. A TIEMANN (1906) által megfogalmazott rosttelítettségi nedvességtartalmat adó eljárások: a.) a kezdeti deszorpciós görbe felső szakasza, g.), h.), j.) Általában 30–40%-körüli értékre becsülik a rosttelítettséget.
- II. Valamely fizikai jellemző és a nedvességtartalom összefüggésének megváltozásához tartozó nedvességtartalom: a.) második deszorpciós görbe 100%-os relatív páratartalomra való extrapolálása, b.), c.), d.), e.), f.), i.), k.), l.) Általában 24–30%-ra becsülik a rosttelítettséget.

Meg kell jegyezni, hogy a fenti vizsgálatokat normál sűrűségű fafajokra végezték. A II. csoportba tartozó módszerekkel extrém alacsony sűrűségű fafajoknál mint pl. a balsa ($\rho=0,05\text{g/cm}^3$) igen magas, 60%-os rosttelítettség adódna, míg az extrém magas sűrűségű fára, pl. a pockfára ($\rho=1,31\text{g/cm}^3$) 16%-os (TRENDELLENBURG 1955).

A leírtak jól érzékeltetik, hogy a meghatározás módja befolyásolja a rosttelítettségi nedvességtartalom értékét. Ha a 40% körüli értéket elfogadjuk, akkor nem érvényes az általános megállapítás, miszerint a rosttelítettségi nedvességtartalom alatt a fizikai tulajdonságok jelentősen változnak a nedvességtartalom függvényében, mivel ezt csak 24–30% alatt tapasztaljuk. SIAU (1984) szerint gyakorlati szempontból a rosttelítettségi pontot a fizikai tulajdonságok hirtelen megváltozásához tartozó nedvességtartalomként célszerű definiálni. Egy másfajta megfogalmazás szerint (KOLOSZOVSZKAJA, LOSZKUTOV, CSUDINOV, 1989) a maximális adszorpciós nedvességtartalom az, ameddig a legtöbb fizikai tulajdonság változik, értékét minden fafaj átlagában 26,75%-ban adták meg. Szerintük a kapilláris kondenzáció tartományában már nem játszódnak le a mechanikai tulajdonságokat befolyásoló változások.

A rosttelítettséggel foglalkozó irodalmak áttekintése után megállapítható, hogy a későbbiekben bemutatandó hagyományos szorpciós vizsgálatokkal meghatározható a gyakorlat számára rendkívül fontos adszorpciós nedvességi határ (a. módszer). Az első deszorpciós görbéből pedig becsülhető a tényleges rosttelítettség.

2.3. AZ ALKALMAZOTT SZORPCIÓS MODELLEK ÉS KRITIKAI ÉRTÉKELÉSÜK

A szorpció jelenségének leírására, magyarázatára számos elmélet született. Rostos anyagokra, ill. élelmiszerekre a mai napig több mint száz modellt találhatunk a szakirodalomban (SIMPSON 1973, VAN DEN BERG ÉS BRUIN 1981, NELSON 1983, LABUZA 1984, WOLF ÉS TSAI 1985, HUNTER 1991, MALMQUIST 1995).

A létező elméleteket a SKAAR (1988) által megadott felosztást aktualizálva az alábbiak szerint csoportosíthatjuk:

A. Monoréteges szorpciós modellek

B. Többrétegű szorpciós modellek

1. Homogén szorpció
2. Polarizált szorpciós rétegek
3. Folyadék film
4. Kapilláris kondenzáció
5. Kapilláris kondenzáció + mechanikai hatás
6. Fraktálfelületi szorpció
7. Egyéb többrétegű modellek

C. Polimer szorpciós modellek

1. Oldat modellek
2. Szorpció és oldat vegyes modellek
3. Egyéb modellek

D. Empirikus modellek

1. Részben elméleti modellek
2. Teljesen empirikus modellek

A dolgozatnak nem volt célja új szorpciós elmélet kidolgozása, sokkal inkább a létező elméletek helytállóságának a vizsgálata, majd a vizsgált anyagra vonatkozóan következtetések levonása. Az elemzésekhez alkalmazott modellek kiválasztásánál döntő szempont volt, hogy különböző elméleti alapokon nyugvó teóriákat teszteljek. Így lehetőség nyílik a fa számos fizikai jellemzőjének megállapítására, a sokrétű elemzésre. A következőkben a kiválasztott elméletek rövid, a teljes levezetést mellőző bemutatására, kritikai értékelésére térek rá.

2.3.1. BET modell

A BET modell elnevezés megalkotói nevének a kezdőbetűiből tevődik össze: Brunauer-Emmet-Teller. Az elméletet először BRUNAUER ÉS TSAI (1938) írták le gázok (N_2 , A, O_2 , CO, CO_2 , C_4H_{10}) adszorpciójára. Az elméletet leíró egyenletet az említett gázok szilikagélen és más anyagokon való megkötődésére használták jó eredménnyel. Az egyenlet használható az elméleti fajlagos felület és a szorpciós energiák számítására.

Az elmélet a réteges szorpción alapszik, feltételez egy a cellulózláncok hidroxil csoportjaihoz erősen kötődő monoréteget. A monorétegre ráakódó másodlagos és további rétegeket (és itt már vízrétegről beszélünk) a folyadékvízzel azonos termodinamikai jellemzőkkel ruházták fel. A BET multimolekuláris modell a LANGMIUR (1918) egyrétegű szorpciós modell továbbfejlesztésével jött létre és a fára is jellemző „S” alakot írja le. Itt a BRUNAUER ÉS TSAI (1938) által továbbfejlesztett egyenletet mutatom be, amely korlátokkal alkalmas a 40%-os relatív páratartalom fölötti tartomány leírására is.

A modell a következő általános alakban írható fel:

$$M = \frac{M_m \cdot C \cdot h}{1-h} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot h^n + n \cdot h^{n+1}}{1 + (C-1) \cdot h - C \cdot h^{n+1}}, \text{ ahol:} \quad 2.3.$$

M egyensúlyi fanedvesség, [%]

h relatív páratartalom,

M_m telített monoréteghez tartozó nedvességtartalom, [%]

n szorpciós helyeken lévő vízmolekula rétegek száma,

C szorpciós hőhöz kötött együttható.

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}, \text{ ahol:} \quad 2.4.$$

E_1 monoréteg szorpciós hője, [J/mól]

E_L víz párolgáshője, [J/mól], 20°C-on 44164 J/mól

R gázállandó, [J/(mól·K)]

T abszolút hőmérséklet [K].

A 2.4. egyenletből kapjuk a monoréteg szorpciós hőjét :

$$E_1 = \ln C \cdot R \cdot T + E_L \quad 2.5$$

A 2.5. egyenlettel tehát egyetlen hőmérséklet mellett mért izotermával számítható a szorpciós hő. Más elméletek esetén legalább két hőmérséklet mellett mért szorpciós izotermára lenne szükség az említett számításhoz.

Az elmélet a valósághoz képest több egyszerűsítést is tartalmaz. A sík felületekre kidolgozott Langmuir egyenletből indul ki és végső formájában is teljesen egyenletes felületet feltételez. Jóllehet a kristályos cellulóz is csak részben felel meg ennek a feltételnek (PIZZI ÉS TSAI, 1987). Így tehát valószínű, hogy a sík felületeken az anyagok kémiai jellege által determinált egyensúlyi állapot nem adja a fizikai értelemben is egyenletes felületen kialakuló tényleges egyensúlyt. A BET modell akár csak a legtöbb elmélet merev szorbát-szorbens struktúrát feltételez, nem veszi figyelembe a szerkezeti változásokat, ami a fa esetében zsugorodást, ill. dagadást jelent. A méretváltozásokat vizsgálva a szorpciós hiszterézis mellett szerkezeti hiszterézis is tapasztalható (SEIFERT, 1972). További, már említett lényeges egyszerűsítés az, hogy az egymásra rakódó vízrétegeket azonos energiaszintűnek tartja. Előbbi kalorimetriás mérések cáfolják, mivel növekvő kiindulási nedvességtartalmakhoz logaritmikusan egyre csökkenő szorpciós hő mértek (KELSEY ÉS CLARKE 1956).

A BET elmélet feltételezése szerint a második réteggel kezdődően csupán párolgási és kondenzációs folyamat játszódik le. Ennek az is ellentmond, hogy a monoréteg (~5%) feletti nedvességtartalmaknál is jelentős dagadási nyomás mérhető, ami a pusztán párakicsapódásnál jóval jelentősebb energiaátalakulásra utal.

Az említett egyszerűsítések miatt a BET-modell 0–40%-os relatív páratartalom tartományban jól követi az izoterma pontjait, a fölött azonban általában kevésbé megbízható.

2.3.2. Dent modell

DENT (1977) többretegű szorpciós elméletét a BET modell továbbfejlesztésével írta le. Méréseit vízgőznek pamuton és emberi hajszálon való megkötődésére végezte el és a fáéhoz hasonló szorpciós görbéket kapott.

Akárcsak a BET, a Dent elmélet is két féle kötött vizet különböztet meg: az ún. elsődleges vizet, melynek molekulái közvetlenül a szorpciós helyekhez kötődnek és az ún. másodlagos vizet, melynek molekulái másodlagos szorpciós helyekhez kötődnek. Az elsődleges helyek a magas kötési energiájú szorpciós gyökök, mint a hidroxil csoportok. A másodlagos helyek alacsony kötési energiájú szorpciós központok, melyek a már egy molekulát kötő elsődleges helyek, ill. egyéb másodlagos helyek. A Dent modell a BET-tel ellentétben különbséget tesz a másodlagos víz és a folyadékvíz között. Mindkét elméletre érvényes, hogy a másodlagos vizet energetikailag azonos szintű molekulákból állónak feltételezi. A Dent modell tehát jobban közelíti a valóságot, de a vízmolekulák energiaszintjét illetően még mindig egyszerűsítést tartalmaz. A szorpciós helyeket energiaszintjük alapján két csoportra osztja, ami energetikai értelemben már nem jelent homogén felületet. Akárcsak a BET nem veszi figyelembe továbbá a szorpciós helyek egymásra gyakorolt hatását és a kapilláris kondenzációt.

A Dent modell matematikai megfogalmazása:

$$M = \frac{M_0 \cdot b_1 \cdot h}{(1 - b_2 \cdot h) \cdot (1 - b_2 \cdot h + b_1 \cdot h)}, \text{ ahol:} \quad 2.6$$

M egyensúlyi fanedvesség, [%]

h relatív páratartalom,

M_0 telített elsődleges réteghez tartozó nedvességtartalom, [%]

b_1 egyensúlyi állandó: elsődleges víz - folyadékvíz között,

b_2 egyensúlyi állandó: másodlagos víz - folyadékvíz között.

Az eredeti egyenlet (2.6) átalakításával különválaszthatjuk az elsődleges (M_1), ill. a másodlagos (M_2) vizet:

$$M_1 = \frac{M_0 \cdot b_1 \cdot h}{1 - b_2 \cdot h + b_1 \cdot h}, \quad M_2 = \frac{M_0 \cdot b_1 \cdot b_2 h^2}{[(1 - b_2 \cdot h) \cdot (1 - b_2 \cdot h + b_1 \cdot h)]} \quad 2.7, 2.8$$

A teljes egyensúlyi nedvességet visszkapjuk az $M = M_1 + M_2$ képlettel. 2.9

DENT (1977) a b_1 és a b_2 együttthatók energetikai megfogalmazását a következőképpen adta meg:

$$\Delta G_1 = -R \cdot T \cdot \ln(b_1), \quad 2.10$$

$$\Delta G_2 = -R \cdot T \cdot \ln(b_2), \text{ ahol:} \quad 2.11$$

ΔG_1 szabadenergia változás, ha a fa elsődleges kötött vizet vesz fel, folyadékfázisból

ΔG_2 szabadenergia változás, ha a fa másodlagos kötött vizet vesz fel, folyadékfázisból

A szabadenergia változások a megfelelő entalpia változásokhoz (ΔH_1 , ΔH_2) és entrópia változásokhoz (ΔS_1 , ΔS_2) az alábbiak szerint köthetők:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \cdot \Delta S_1, \quad 2.12$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T \cdot \Delta S_2. \quad 2.13$$

2.10.–2.13-ig a megfelelőket összevonva kapjuk:

$$-\ln(b_1) = (\Delta H_1/R \cdot T) - (\Delta S_1/R), \quad 2.14$$

$$-\ln(b_2) = (\Delta H_2/R \cdot T) - (\Delta S_2/R). \quad 2.15$$

A 2.14-2.15. egyenletek egyenes egyenleteként foghatók fel. Ha két hőmérséklet mellett ismerjük a b_1 , b_2 együtthatókat, akkor meghatározhatjuk az entalpia és entrópia változásokat. Az entalpiaváltozást J/mól-ban kapjuk meg, míg a grammra vonatkoztatott energiamennyiséget szorpciós hőnek (Q_s) hívjuk:

$$Q_{S1} = \Delta H_1/18, \text{ - az elsődleges vízréteg szorpciós hője,} \quad 2.16$$

$$Q_{S2} = \Delta H_2/18. \text{ - a másodlagos víz szorpciós hője.} \quad 2.17$$

A Dent elmélet hiányosságai ellenére meglepően jól lefedi az irodalomban fellelhető mérési pontokat (OKOH ÉS TSAI, 1980, SKAAR 1988, WANG ÉS CHO 1993), tehát alkalmazása célszerűnek látszik a 0–98%-os relatív. páratartalmi tartományban.

2.3.3. Hailwood - Horrobin modell (HH)

A modellt HAILWOOD ÉS HORROBIN (1946) írta le először. A modell azt feltételezi, hogy a vízgőz adszorpciója két lehetséges egyensúlyi állapothoz vezethet: egyrészt a víz és a polimer (fa) jól meghatározott molekulaegységei hidrátot hoznak létre, másrészt a polimer (fa) és a víz szilárd oldatot képez. Feltételezték továbbá, hogy a polimer, a polimer hidrát és az oldott víz egy egységes szilárd fázist alkot, azaz az oldott víz nem válik ki az oldatból. A fa-víz polimer rendszert így a szilárd oldat és a vízgőz alkotja. A köztük lévő kapcsolatot leíró görbe így sima, diszkontinuitásoktól mentes lesz. A méréseiket pamuton, selymen, emberi hajszálon, nejlonon és nem rostos fehérjén is elvégezték. Későbbi irodalmakban fellelhető mérések is (SIMPSON 1971, VANKETASWARAN 1970) ezt mutatják és az elmélet helyességét látszanak igazolni.

Meg kell azonban jegyezni, hogy a fa és a víz nem alkot ideális oldatot, mivel a kisméretű víz és a nagyméretű cellulóz molekulák helyzetüket nem cserélhetik ki egymással. Ezért a polimert oldatként nem lehet termodinamikailag tökéletesen leírni.

A modell általános alakjában különböző energiaszinteket képviselő hidrátált vízformákat ír le:

$$M = M_d + M_{h1} + M_{h2} + \dots + M_{hn}, \text{ ahol} \quad 2.18$$

M egyensúlyi fanedvesség, [%]

M_d oldott víztartalom, [%]

M_{h1} első hidrátált víz tartalom, [%]

M_{h2} második hidrátált víz tartalom, [%]

M_{hn} n-edik hidrátált víz tartalom, [%].

A 2.18. képletet kifejtve mutatja az alábbi összefüggés:

$$M = \frac{1800}{M_P} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot h}{1 - \alpha \cdot h} + \frac{\beta_1 \cdot \alpha \cdot h + 2 \cdot \beta_2 \cdot \alpha^2 \cdot h^2 + \dots}{1 + \beta_1 \cdot \alpha \cdot h + \beta_2 \cdot \alpha^2 \cdot h^2 + \dots} \right), \text{ ahol} \quad 2.19$$

h relatív páratartalom,

M_P reakcióba lépő fa polimer egység moláris tömege, [g/mól],

α az oldott víz és a külső vízgőz közti egyensúlyi állandó,

$\beta_{1,2..}$ az oldott víz és a hidratált vízformák közti egyensúlyi állandók,

$1800/M_P$ minden szorpciós hely hidratálódásához tartozó nedvességtartalom, [%]

A 2.19. egyenlet általában egyhidrátos változatban is nagyon jól leírja a szorpciós görbéket:

$$M = \frac{1800}{M_P} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot h}{1 - \alpha \cdot h} + \frac{\alpha \cdot \beta \cdot h}{1 + \alpha \cdot \beta \cdot h} \right), \quad 2.20$$

ahol a jelölések azonosak a 2.19. egyenletben leírtakkal.

Saját méréseimhez a modell ezen formáját választom

Az α és a β együtthatókból számolható az oldatképződéshez tartozó szabadenergia változás ΔG_α és a monohidrát képződéshez tartozó szabadenergia változás a ΔG_β :

$$\Delta G_\alpha = -R \cdot T \cdot \ln(\alpha), \text{ J/mól}, \quad 2.21$$

$$\Delta G_\beta = -R \cdot T \cdot \ln(\beta), \text{ J/mól}. \quad 2.22$$

A kettő összege adja a teljes szabadenergia változást (ΔG_{tot}), mely a folyadékvíz száraz polimerhez való kapcsolódása során fellépő szabadenergia változást jelenti.

$$\Delta G_{\text{tot}} = -R \cdot T \cdot \ln(\alpha \cdot \beta), \text{ J/mól} \quad 2.23$$

Százalékos hozzáférhetetlenség:

A HH-elmélet szerint M_P a polimer egység moláris tömege. Ez utóbbi a fa esetében a glükóz anhidrid, melynek moláris tömege 162 (R) (SPALT, 1958). HAILWOOD ÉS HORROBIN (1946) azt feltételezték, hogy ezen egységeknek csak egy része érhető el a vízmolekulák számára.

A százalékos hozzáférhetetlenséget a:

$$Z = \frac{(M_P - R)}{M_P} \cdot 100, \text{ [%]}, \text{ képlettel definiálták, és „kristályos százalék” néven írták le,} \quad 2.24$$

míg a

$$K_A = \frac{(M_P - R)}{R}, \text{ [%]}, \text{ összefüggéssel a kristályos-amorf arányt definiálták.} \quad 2.25$$

Fajlagos felület számítása:

A vízmolekulák számára elérhető fajlagos felület vagy belső felület a szorpciós izotermák segítségével meghatározható. Erre a célra megfelelnek a BET egyenlet M_m (2.3.), a DENT egyenlet M_0 (2.6.) és a HH egyenlet $1800/M_P$ (2.20) mennyiségei. A számítás a következő összefüggéssel történik:

$$S = \frac{(M_m, M_0, 1800 / M_P \cdot A \cdot N_A)}{M}, \text{ ahol} \quad 2.26$$

S fajlagos felület, [m²/g],

N_A Avogadro féle szám, $6,02 \cdot 10^{23}$,

A egy vízmolekula által elfoglalt felület = $10,8 \text{ \AA}^2$ (WANG ÉS CHO, 1993).

M víz moláris tömege, 18 g/mol.

Az elmélet – hiányosságai ellenére – egy olyan elméleti alapokon levezetett egyenletet ad, ami nagyon jól illeszthető a szorpciós mérési pontokra.

2.3.4. Kollmann modell

KOLLMANN (1963, 1987) egy statisztikus elméletet dolgozott ki a szorpció jelenségének leírására. Feltételezése szerint a monomolekuláris réteg után a többrétegű, polimolekuláris nedvességfelvétel játszódik le.

Rámutat, hogy fokozatos átmenet van a tiszta adszorpció és a kapilláris kondenzáció között. Röntgenoptikai vizsgálatokkal 100 \AA nagyságrendű kapillárisokat tártak fel a sejtfalban (FREY 1928). Kollmann ezt a távolságot tekinti a minimális kapilláris átmérőnek. Mivel a fatest a természet produktuma, a pórusok eloszlását Gauss jellegűnek tartotta. A különböző kezeléseknek kitett számos famintán végzett kísérletből az alábbi egyenlethez jutott:

$$M/100 = a \cdot h^n + c_1 \cdot e^{-1/2 \cdot (b_1 \cdot \Psi - 1)^2} + c_2 \cdot e^{-1/2 \cdot (b_2 \cdot \Psi - 1)^2}, \text{ ahol} \quad 2.27$$

M fanedvesség, [%],

h relatív páratartalom,

$\Psi = 1-h$,

n, a, b_1, b_2, c_1, c_2 együtthatók.

A teljes fanedvesség három víztartalomról áll össze (2.28.), az egyenlet jobb oldalán balról jobbra sorrendben az első tag a monomolekuláris szorpciót (u_1) írja le az itt nem részletezett FREUNDLICH (1926) izotermával. A második tag a szubmikroszkópos kapilláris kondenzációt (u_2) írja le, mely a Thomson egyenletnek megfelelően a 30–90%-os H tartományban dominál, a harmadik tag pedig a mikroszkopikus kapilláris kondenzációt (u_3) írja le a $H = 90–100\%$ -os tartományban, azaz

$$M/100 = u_1 + u_2 + u_3, \text{ ahol} \quad 2.28$$

u_1, u_2 és u_3 a megfelelő nedvességtartalmak g/g egységben (2.3. ábra)

Kollmann elgondolása a fa struktúrájára épül és analitikus módon levezetett egyenletet eredményezett. Meg kell azonban jegyezni, hogy az egyes fafajok sűrűségüknél, extraktanyag tartalmuknál fogva lényegesen különbözhetnek a harmadik tagban, azaz a magasabb relatív páratartalomnál domináló kapilláris méret eloszlásban. Még ha a póruseloszlás Gaussi is, az extraktanyagok vízzel szembeni affinitása – hidrophil vagy hidrofób jellege miatt – a póruseloszlás, mint egyedüli befolyásoló tényező alkalmazása kérdéses.



2. 3. ábra. A Kollmann modell a monomolekuláris szorpcióval (u_1), szubmikroszkópos kapilláris kondenzációval (u_2), mikroszkopikus kapilláris kondenzációval (u_3) KOLLMANN (1987)

Az egyenlet nagy előnye mindazonáltal az, hogy az általánosan elfogadott szorpciós jelenségeket (félkémiai szorpció, adszorpció, kapilláris kondenzáció) matematikailag szét lehet választani és a fafaj, ill. a kezelések hatását részletesebben lehet elemezni. El kell mondani, hogy az együtthatók változásából levont következtetéseket a leírt hiányosságok miatt kritikus szemmel kell nézni, a jelenségeket fizikai, kémiai alapokon kell tudni megmagyarázni.

2.3.5. Malmquist modell

MALMQUIST (1958, 1959, 1962, 1967) elmélete lényegében azon alapul, hogy a szorpció az adszorbens geometriai struktúrájától függ és ezáltal a szerkezetéből levezethető. Az elméletet térelméletnek is hívják. A modell lényeges eleme az adott kémiai állapotra is jellemző ún. kohéziós faktor (k_c), mely a szorpciós helyek közti összetartó erőt fejezi ki. Az általános háromdimenziós elmélet kettő, ill. egy dimenziós alakja is levezethető.

SIMPSON (1973) munkája szerint a fára a kétdimenziós modell alkalmazható a leginkább, ilyen megfontolásból ezen egyenlet kerül tárgyalásra:

$$h = \frac{1 - k_c \cdot (1 - M / M_{rst})}{1 + \frac{1}{64} \cdot \left[\sqrt{1 + 8 \cdot (M_{rst} / M - 1)} - 1 \right]^3}, \text{ ahol} \quad 2.29$$

h rel. páratartalom,
 k_c kohéziós faktor,
 M fanedvesség [%],
 M_{rst} rosttelítettségi nedvességtartalom [%].

A kohéziós faktor (k_c) 0 és 1 közötti értékeket vehet fel.

$k_c = 0$ szabad szorpciót jelent, amikor nincs kölcsönhatás szorpció helyek között (korlátlan dagadás), ekkor az izoterma egyenlete a következő alakot veszi fel:

$$h = \frac{1}{1 + \frac{1}{64} \cdot \left[\sqrt{1 + 8 \cdot (M_{rst} / M - 1)} - 1 \right]^3} \quad 2.30$$

$k_c = 1$ maximális kohézió melletti szorpciót jelent, amikor is a szorpció helyek egymást jelentősen lekötik, ekkor az izoterma egyenlete a következő alakot veszi fel:

$$h = \frac{M / M_{rst}}{1 + \frac{1}{64} \cdot \left[\sqrt{1 + 8 \cdot (M_{rst} / M - 1)} - 1 \right]^3} \quad 2.31$$

Malmquist fára vonatkozóan végzett elemzéseiből ($k_c = 0,15$ deszorpció folyamat során) megállapította, hogy a lehetséges maximális hiszterézis a $k_c = 0$, ill. a $k_c = 1$ helyettesítésre kapott görbék közti távolsággal egyezik meg. Előbbi azt jelenti, hogy az adott faanyag a relatív páratartalom, a hőmérséklet, ill. a feszültségi állapot változtatásával a két görbe által határolt sávban veheti fel egyensúlyi nedvességi értékeit.

MALMQUIST (1962) faszénre negatív kohéziós faktort is kapott, amit a termikus kezelés miatti hidrofób jellegnek tulajdonított. KOLLMANN (1963) rámutat, hogy a Malmquist elmélet elsősorban a deszorpció folyamatok leírására használható. Saját vizsgálataimnál a 4.4.4 fejezetben a gőzölésnek a kohézióra gyakorolt hatását fogom elemezni.

Az egyenlet gyenge pontja a rosttelítettségi nedvességtartalom értéke. MALMQUIST (1959) 25°C mellett fenyőre 31,4%-os rosttelítettséget vett figyelembe. Az értékből az következik, hogy a higroszkóposági határon mért nedvességgel dolgozott, mivel a valódi rosttelítettségnél a nagyobb kapillárisok telítődésével 40% körüli értékek adódnak (lásd 2.2.5.). Előbbiek miatt az értékelésnél én is a higroszkóposági határt, azaz a maximális adszorpció nedvességtartalmát használtam.

2.3.6. Cluster (csoport) elmélet

A vízmolekulák csoportképző képességét vizsgálta MAYER ÉS MAYER (1940) és PATHERIA (1988). Az elmélet molekuláris kölcsönhatásokon alapszik, leírása az atomfizika segítségével lehetséges. ZIMM (1953), ZIMM ÉS LUNDBERG (1956) vízgőznek különféle polimereken való szorpciójára alkalmazták a cluster eleméletet. HARTLEY ÉS TSAI. (1992) és SKAAR (1988) rámutattak, hogy a legtöbb használatos szorpció modell egymással nem reagáló ideális vízmolekulák rendszerét feltételezi. A statisztikus termodinamika lehetőséget kínál egymással kölcsönhatásban álló, csoportokat képző molekularendszerek leírására. Az egyenlet a következő:

$$CL = (1 - V) \cdot \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln h} \right), \text{ ahol} \quad 2.32$$

CL átlagos molekulaszám a csoportban,
V víz térfogati hányad a megdagadt sejtfaiban,
h relatív páratartalom.

Amennyiben $CL < 0$ a molekulák véletlen eloszlást vesznek fel, nem szerveződnek.

SPALT (1957) V-re a következő összefüggést adta meg:

$$V = \frac{q \cdot \rho_{sf}}{\rho_{k.víz}} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{q \cdot \rho_{sf}}{\rho_{k.víz}}} \right), \text{ ahol} \quad 2.33$$

q bruttó nedvességtartalom, [g/g],
 ρ_{sf} a sejtfa sűrűsége, $1,46 \text{ g/cm}^3$ (SIAU, 1984),
 $\rho_{k.víz}$ kötött víz sűrűsége, [g/cm³].

2.2. táblázatban az egyes bruttó egyensúlyi fanedvességekhez tartozó kötött víz sűrűségi értékeket figyelhetjük meg. SIAU (1984), (eredetiben nettó, itt $q = M / (1 + 0,01 \cdot M)$ -el átszámolva láthatók az értékek).

2.2. táblázat. A bruttó egyensúlyi fanedvesség a hozzá tartozó kötött víz sűrűségeivel

$q, \%$	$\rho_{k.víz}, \text{ g/cm}^3$
0,00	1,30
4,76	1,24
9,09	1,20
13,04	1,16
16,67	1,14
20,00	1,12
23,08	1,11

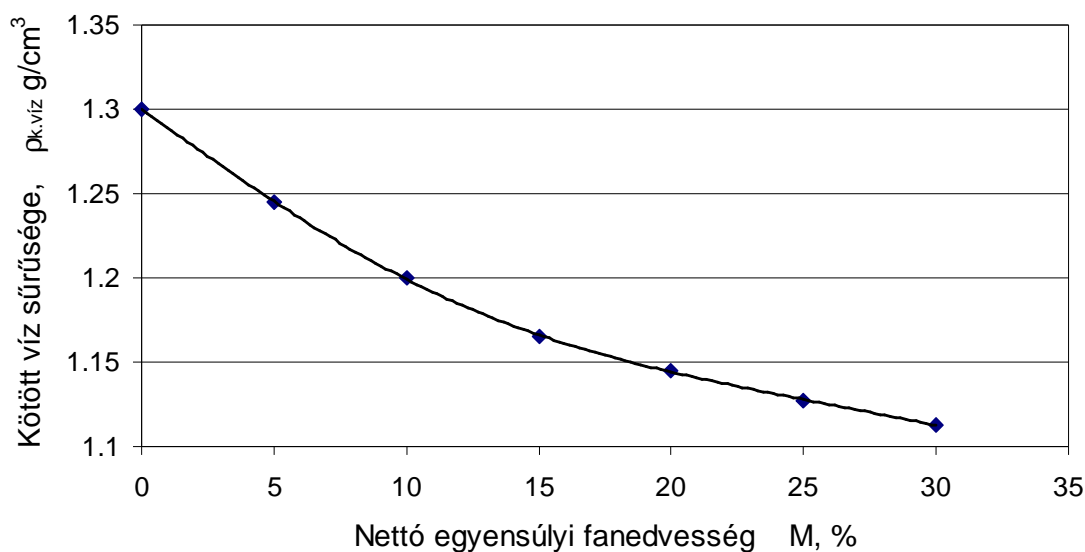
A 2.2. táblázatban felsorolt ($q, \rho_{k.víz}$) értékpárookra a 2.5. ábra szerinti függvényt illeszthetjük. A görbe egyenlete (polinom illesztéssel):

$$\rho_{k.víz} = -1,06877 \cdot 10^{-8} \cdot q^5 - 1,40960 \cdot 10^{-7} \cdot q^4 + 2,20127 \cdot 10^{-5} \cdot q^3 - 1,69840 \cdot 10^{-4} \cdot q^2 - 1,11683 \cdot 10^{-2} q + 1,29997 \quad 2.34$$

A korrelációs együttható négyzete: $R^2 = 0,9999$

A 2.34. egyenletet a 2.33-ba, majd azt a 2.32-be írva kapjuk a végső (2.32) egyenletet, amelyben a differenciálhányadost az $\ln(V), \ln(h)$ függvény meredekségének megállapításával kapjuk.

HARTLEY ÉS AVRAMIDIS (1993) szerint a csoportméret-nedvességtartalom függvényt három részre lehet osztani. Az első szakaszban, 0–10%-os nettó nedvességtartalomig 1-nél kisebb csoportméreteket kapunk. Ez azt jelenti, hogy a vízmolekulák véletlenszerűen kapcsolódnak a szorpciós helyekhez, azaz a fa és a víz között nagy vonzóerők működnek. 10–22%-os nedvességtartalomig nő az átlagos csoportméret. 20% körül az újonnan megkötődő molekulák véletlenszerűen kapcsolódnak a már létező kötésekhez, ami a csoportméretek kis mérvű csökkenésében nyilvánul meg. 20% fölött a csoportméret nő és a rosttelítettség közelében 10 molekula körül van.



2. 4. ábra. A kötött víz sűrűsége a nettó egyensúlyi nedvességtartalom függvényében

HARTLEY ÉS TSAI (1992) a szorpciós izotermát szintén három fő részre osztották fel és az alábbi fizikai magyarázatokat fűzték a jelenségekhez. Az I. tartományban ($H = 0-30\%$) kémiai vonzóerők dominálnak. A II. tartományban ($H = 30-55\%$) a molekulák szerveződése zajlik, a molekulák úgy szerveződnek, hogy minden szorpciós helyen azonos energiával rendelkezzenek. A III. tartományban ($H = 55-100\%$) a fizikai szorpció dominál. A csoportok képződése miatt a hidrogénhíd eredeti kötési energiája csökken, ezért egész csoportok képesek mozogni. HARTLEY ÉS TSAI. (1992) szerint két kritikus pontja van a szorpciós izotermának. Az első a 30%-os relatív páratartalomnál, amikor is befejeződik az egy molekulás szorpció és megkezdődik a kötési energiák rendeződése. A második 55%-os relatív páratartalomnál, amikor a vízmolekulák csoportokat kezdenek képezni.

Az egy csoportban lévő vízmolekulák száma maximum 57 lehet (NÉMETHY ÉS SHERAGA, 1962), míg HARTLEY ÉS AVRAMIDIS (1993) szorpciós számításai szerint a 30%-os nedvességtartalom közelében 98 vízmolekula alkotott egy csoportot. Mivel a rosttelítettséghez közeli állapotban lévő víz termodinamikai jellemzőit tekintve a folyadékvízhez hasonló a 98-as molekulaszám kérdéses, azaz a magasabb relatív páratartalom közelében túl nagy értékeket ad a számítás.

2.3.7. Szerkezeti (konformációs) elmélet

A következőkben egy olyan elmélet kerül tárgyalásra, mely a lehető legkevesebb egyszerűsítést tartalmazza a valósághoz képest, és amely analitikus levezetés útján született. A modell jelenlegi formájában azonban sajnos még nem alkalmas a teljes faanyag leírására. Megalkotóinak sikerült leírni a kristályos és az amorf cellulóz szorpciós izotermáját, de a lignin szorpciós leírása komplexitása miatt még ma sem lehetséges.

Korábban már tárgyalásra került, hogy adszorpció során a vízmolekulák a számukra elérhető hidroxil csoportokhoz kapcsolódnak. A fa azonban a szorpciós gyökök morfológiáját, energiáját illetően nem homogén. Ennél fogva nem minden szorpciós helynek azonos a megkötő képessége. PIZZI ÉS TSAI. (1987 a,b) a cellulóz kristályra és az amorf cellulózra vonatkozóan meghatározták a szorpciós helyek energiáit, figyelembe véve a szorpciós hely környezetét, a van der Waals erőket, a hidrogénhidak energiáit és az elektrosztatikus potenciált. Egyes gyökökről bebizonyították, hogy azok a szomszédos gyökök erős hatása miatt nem kötnek meg molekulát. Rámutattak továbbá, hogy egyes szorpciós helyek olyan gyenge kötőerőt képviselnek, hogy az erősebb helyek egy kötött vízmolekulával is nagyobb valószínűséggel kötnek meg újabbat.

Vizsgálataikat az amorf cellulózra is elvégezték és megállapították, hogy az eredmények alkalmasak a hemicellulózok leírására is. Az amorf cellulózban nagyobb affinitással rendelkező szorpciós helyeket találtak, mint a kristályos cellulózban (a negatívabb érték nagyobb vonzóerőt jelent):

Kristályos cellulózra: $-51,82 \text{ kJ/mól} - +187,95 \text{ kJ/mól}$,

amorf cellulózra: $-32,60 \text{ kJ/mól} - -3,147 \text{ kJ/mól}$.

Számításaik szerint a kristályos cellulóz szorpciós helyeire 2, maximum 3 vízmolekula kötődhet meg. A kristályos cellulózban látszólag aktívabb helyek vannak (nagyobb negatívítás) mint az amorfban. Kimutatták azonban, hogy egy ilyen aktív hely térbeli helyzete miatt sok esetben csak egy molekulát tud megkötni, mivel a szomszédos molekulák (molekula csoportok) taszító hatást fejtenek ki. A szorpciós helyek számát is tekintve az amorf cellulóz, valamint a hemicellulózok jelentősen nagyobb szorpciós kapacitással rendelkeznek, mint a kristályos cellulóz. Ezen megállapítás egybeesik a 2.2.4. fejezetben tett megállapításokkal.

A cellulózra levezetett kötési energiák és a szorpció itt bemutatott mechanizmusa megkérdőjelezi a folyamatos réteges szorpciós modellek érvényességét, ill. rámutat, hogy az ott kapott eredményeket kritikus szemmel kell értékelni.

A szerkezeti analízis modell azonban csak az egyes fa alkotókra (kristályos, amorf cellulóz) áll rendelkezésre, azt továbbra sem sikerült leírni, hogy a cellulóz, a hemicellulózok, a lignin, illetve a fában lévő extraktanyagok összességére nézve milyen kötési energiákkal lehet számolni.

A bemutatott elméletet számításaimhoz nem tudtam felhasználni, mivel a fa alkotóinak szétválasztására nem került sor. A leírtak mindazonáltal egy új, analitikus szorpciós modell megalkotása felé mutatnak és nagyban hozzájárulnak a szorpciós jelenségek alapjainak tisztázásához. A szerkezeti analízis modell megállapításai a más elméleteknél kapott eredmények fizikai értelmezéséhez nyújtanak nagy segítséget.

2.3.8. Hunter modell

HUNTER (1995, 1996, 1997) egy elméleti szorpciós modellt vezetett le. Feltételezi, hogy a sejtfalban lévő kapillárisok a teljes higroszkópos tartományban telítettek maradnak. A kapillárisok a vízleadás következtében zsugorodnak. Az elmélet két modellt olvaszt magába, egyrészt a BANKS ÉS BARKAS (1946) kör keresztmetszetű kapillárisokra vonatkozó deformációt leíró egyenletét, másrészt a rel. páratartalom és a kapilláris sugár közt kapcsolatot teremtő Kelvin egyenletet. A részletes levezetést mellőzve a végképlet:

$$\frac{M}{M_{RT}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho_{fa} \cdot M_{RT}}{100 \cdot \rho_{v\acute{z}}}\right) \cdot \left(\frac{2-h}{h}\right)^{\alpha/2} - \frac{\rho_{fa} \cdot M_{RT}}{100 \cdot \rho_{v\acute{z}}}}, \text{ ahol} \quad 2.35$$

M egyensúlyi nedvességtartalom, [%]

M_{RT} rosttelítettségi nedvességtartalom, [%]

h relatív páratartalom,

ρ_{fa} sejtfal sűrűsége, 1530 kg/m^3 ,

$\rho_{v\acute{z}}$ folyadékvíz sűrűsége, $[\text{kg/m}^3]$,

$\alpha = \rho_{v\acute{z}} \cdot R \cdot T / G_{RT}$,

G_{RT} nyíró rugalmassági modulus a rosttelítettségi állapotban, [Pa],

R gázállandó, $460,88 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,

T abszolút hőmérséklet, [K].

HUNTER (1996) levezetéseivel megállapította, hogy fára vonatkozóan az $\alpha = 1$. A rosttelítettséget 32,5%-nak vette. Ezen érték **KELSEY (1957)** méréseiből származik és valójában a maximális adszorpciós nedvességet takarja. De tekintve az akác alacsony higroszkóposági határát inkább saját mérési eredményeimmel dolgozom.

Meglepő, hogy a 20% alatti rel. páratartalom tartományban (monomolekuláris szorpció) is jól alkalmazható az egyenlet, mivel itt kapilláris kondenzációról még nem beszélhetünk. 20% alatt nyilván valóan jó illeszkedésről lehet csak szó. A valós jelenséget itt a modell már nem képes leírni, bár az adatok tárolására, interpolálásra kiválóan használható.

A modell pozitívuma, hogy fizikai jellemzők (elvileg elég a higroszkóposági határt mérni) ismeretében felrajzolható a szorpciós izoterma. **HUNTER (1997)** eukaliptusz fára tesztelte elméletét és jó illeszkedést kapott, azaz a görbe jól lefedte a mérési pontokat.

2.3.9. Fraktál modell

A legújabb kutatások kimutatták, hogy a pórusos anyagok felülete gyakran fraktál természetű és a felület kutatása nem lehet teljes annak geometriai feltárása nélkül (**PFEIFER ÉS AVNIR 1983**). A fraktál fogalmát olyan geometriai alakzatok leírására használják, melyeknek alakja független a helytől. **RUSS (1994)** szerint egy fraktál felület határállapotot képvisel az euklideszi geometria és a teljes véletlenszerűség között. A kétdimenziós felületet csak akkor tekinthetjük fraktálnak, ha azon a „hegyek” és a „völgyek” mérete jóval meghaladja a felülettel reagáló molekulák méretét. Ilyen értelemben a fraktál viszonylagos fogalom. A fraktál alapjául szolgáló felületi rendezetlenség az ún. fraktálmérettel írható le, melynek értéke 2 és 3 között változik.

A fraktál geometria elvét sikeresen alkalmazták a szorpciós jelenségek leírására **HATZIKIRIAKOS ÉS AVRAMIDIS (1994)**, **FAN ÉS TSAI. (1999)**. Ezen a területen még viszonylag kevés munka született, és a juvenilis fa fraktalitását még nem vizsgálták.

KUTAROV ÉS KATS (1993) a BET modellből vezette le egyenletét, mely a következő alakban írható fel:

$$M = M_0 \cdot \frac{C \cdot h \cdot (1 - h^n) \cdot (1 + h^n)^{1/3}}{(1 - h) \cdot (1 - h + C \cdot h)}, \text{ ahol} \quad 2.36$$

M egyensúlyi fanedvesség, [%],
h relatív páratartalom,
M₀, C, n együtthatók.

A fraktálméret a következő módon számítható:

$$d_{fs} = 2 + n_{fs}, \text{ ahol} \quad 2.37$$

d_{fs} fraktálméret,
n_{fs} n együttható törtrésze.

NIEMARK (1990) az ún. Frenkel-Holsi-Hill (FHH) egyenletből vezette le modelljét, mely a 20–80%-os rel. páratartalom tartományban érvényes:

$$d_{fs} = 3 + \frac{d\{\ln[M(h)]\}}{d\{\ln[-\ln(h)]\}}, \text{ ahol} \quad 2.38$$

M egyensúlyi nedvességtartalom, [%],
h relatív páratartalom.

A d_{fs} fraktálméret meghatározása a 2.36. egyenletből görbeillesztéssel történik. A 2.38. egyenletből pedig a $\ln(M)$, $\ln[-\ln(h)]$ függvény felvételéből és a pontokra illesztett egyenes meredekségének meghatározásával lehetséges. **Számításaim szerint a két módszer eltérő értékeket ad a fraktálméretre vonatkozóan. A BET-modell kritikai értékelésénél leírtak miatt (2.3.1.) számításaimhoz a 2.38. egyenletet (FHH) használom.**

2.3.10. Potenciál elmélet – Polányi modell

POLÁNYI (1932) által kifejlesztett elmélet azon alapszik, hogy az azonos kémiai potenciállal rendelkező rendszerek egyensúlyban vannak. Polányi megmutatta, hogy a felülettől távolodva közel exponenciálisan csökken a potenciál, azaz a szorpciós hely megkötő képessége. Saját vizsgálatait etilénnek sima kvarcfelületen, illetve CO₂-nek faszéneken való megkötődésére végezte el. A számított izotermák és a mérések jó egyezőséget mutattak.

A modell az ún. karakterisztikus görbe segítségével írja le az egyensúlyi állapotot, amely elméletileg a legtöbb izotermára, a szorbát és szorbens természetétől függetlenül érvényes.

A karakterisztikus görbe egyenlete:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v = R \cdot \left\{ \frac{\partial T[\ln(1/h)]}{\partial T} \right\}_v \quad \text{J/(mól}\cdot\text{K), ahol} \quad 2.39$$

$$G = R \cdot T \cdot \ln(1/h), \quad \text{J/mól}$$

G szorpciós potenciál (= Gibbs féle szabadenergiával), [J/mól],

R gázállandó, J/(mól·K),

T abszolút hőmérséklet, [K],

h relatív páratartalom,

v szorpciós tér.

A modell gyenge pontja, hogy az anyagtól függő jellemzőket is tartalmaz, így a szorbát sűrűségét és a gőzfázisának moláris térfogatát. POLÁNYI (1932) szerint a karakterisztikus görbétől való eltérés a szorbát molekulák közötti interakcióra utal. Amennyiben sikerül kimutatni a molekulák közti interakciót, az a clusterek képződését is alátámasztja.

2.3.11. Polarizációs elmélet

Az elméletet kidolgozó COOPER ÉS ASHPOLE (1959) a szorpciós hő és a fanedvesség összefüggéséből indul ki:

$$Q_i = Q_0 \cdot e^{-\alpha/M}, \quad \text{ahol} \quad 2.40$$

Q_i nedves rost (fa) teljes nedvesedésig felszabaduló szorpciós hője, [J/g],

Q_0 abszolút száraz rost (fa) teljes nedvesedésig felszabaduló szorpciós hője, [J/g],

M fanedvesség, [%],

α együttható.

A 2.40. egyenletre alapozva több modell is született. BABAIÁK ÉS KUDELA (1995) a következő modelleket sorolja fel: De Boer Zwicker, Henderson, Day & Nelson, Zuriz és tsai., Chung & Pfost. Az előbbieket mindegyikének sajátja, hogy levezetésükre a klasszikus termodinamika

szolgált alapul és a hőmérsékletet is figyelembe veszik ellentétben a klasszikus (BET, Dent, HH) elméletekkel. Itt részletesebben csak az ANDERSON & MCCARTHY (1963) modell kerül bemutatásra, mely szintén termodinamikai megfontolások alapján született. Az izoterma egyenlete:

$$h = e^{\left(\frac{-18 \cdot A}{R \cdot T} \cdot e^{\frac{B \cdot M}{100}} \right)}, \text{ ahol} \quad 2.41$$

h relatív páratartalom,
 R gázállandó, [J/(mól·K)],
 T abszolút hőmérséklet, [K],
 M egyensúlyi nedvességtartalom, [%],
 A, B együtthatók.

A szerzők a $-100/B$ mennyiséget a BET modell monorétegének nedvességtartalmával tették egyenlővé (M_m). Az eredeti cikkből arra lehet következtetni, hogy inkább csak a véletlen egyezés miatt adták meg ezt a számítási lehetőséget. Az (A·18) szorzat a szabadenergia változást jelenti J/mól-ban.

A szerzők a modell alkalmazását vizsgálták pamutra, selyemre, cellulózra, ligninre és két fenyő fafajra is. 10–85 %-os relatív páratartalom tartományban meglehetősen jól illeszkedett a számolt görbe a kísérletekkel kapott pontokra. Mivel a kiindulási egyenlet (Cooper-Ashpole) is csak 85%-ig mutatkozik érvényesnek, várhatóan saját méréseimnél is csak ezen tartományban lesz használható a modell.

A modell tárgyalására a többi klasszikus szorpciós elmélettől eltérő elvi alapok miatt került sor.

A bemutatott szorpciós modellek egyike sem írja le teljes valóságában a szorpció jelenségét. A különböző elméletek vizsgálatával azonban egyre teljesebb képet kaphatunk a valós folyamatokról, és lehetőség nyílik a megállapítások több oldalról történő alátámasztására.

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. A PRÓBATESTEK ANYAGA, KÉSZÍTÉSÉNEK MÓDJA, SZÁMA

A vizsgálatokhoz fehérakác (*Robinia pseudoacacia*) fafajból készültek a próbatestek. Frissen döntött, közel 1m hosszúságú, 30 évgyűrűt tartalmazó kivágások formájában érkezett az anyag a Soproni Egyetem (ma Nyugat-Magyarországi Egyetem) Faanyagtudományi Intézetébe. A hengeres anyagból a belet is tartalmazó középső 30 mm-es vastagságú szelvények kerültek kialakításra. A deszkákat ezután két csoportra bontottam:

- gőzölendő és
- kontroll anyagokra.

A gőzölendő anyagokat további három csoportra bontottam: 3, 6, ill. 14 napig gőzölendőkre. Minden egyes kezelésnél külön vizsgáltam a juvenilis fát, az érett gesztet és a szijácsot. A juvenilis fa és az érett geszt elkülönítése az évgyűrűk száma alapján történt.

ZOBEL ÉS BUIJTENEN (1989) szerint (itt csak az akácra is érvényes tulajdonságokat említve) a következőkkel jellemezhető a juvenilis fa:

- a) A juvenilis fát az ún. juvenilis vagy éretlen kambium képzzi, míg az érett gesztet az érett kambium. Mivel a fa csúcsán mindig van juvenilis kambium, a törzs felső részén mindig képződik juvenilis fa, függetlenül a fa korától.
- b) A juvenilis fa a törzs középső részén található és 5–20 évgyűrűt foglal magába. A juvenilis fa mérete a fa maximális életkorától függ, a hosszú élettartamú fák hosszabb ideig képeznek juvenilis fát.
- c) A juvenilis fát jellemzik az érett geszthez képest rövidebb sejtek, nagyobb lumenátmérő, vékonyabb sejtfa, nagyobb mikrofibrilla szög, alacsonyabb sűrűség, magasabb lignin és alacsonyabb cellulóztartalom, alacsonyabb szilárdság, nagyobb rostirányú és kisebb keresztirányú méretváltozás.
- d) Alacsonyabb szilárdsága miatt feltétlenül ügyelni kell a juvenilis fa jelenlétére teherviselő szerkezetek anyagainál.

MOLNÁR (1999) az akác esetén a rosthossz alapján a kilencedik évgyűrűnél javasolja meghúzni a határt az érett fa és a juvenilis fa között. A juvenilis fa/érett geszt határának megállapítása szerinte a rosthosszon kívül más szöveti jellemzők alapján is lehetséges, ilyenek pl. az évgyűrűszélesség, korai pásztaarány, elmosódó pásztahatárok. Az így kialakult inhomogén faszerkezettel magyarázható a juvenilis fa nagyobb vetemedési és repedési hajlama. Rámutatott, hogy a juvenilis fa tulajdonságai lényegesen függenek a felújítási és erőművelési módtól is. A vizsgálataimnál ennek megfelelően ügyeltem arra, hogy azonos korú (30 év), azonos termőhelyről származó egy állományból való anyagból készítek próbatesteket.

A szijács az akácnál a fatest néhány külső évgyűrűjét jelenti csupán. Jellemzője, hogy a geszttel ellentétben nem minden edénye tillisszel eltömött, színe világos-sárga. A fának ezen részét a gyártás során általában eltávolítják, így a gyakorlat szempontjából nincs nagy jelentősége. Mivel azonban a szijács sejtjei már lignifikálódtak, a szorpciós jellemzőkben megmutatókozó különbségeket a gesztesedéskor lejátszódó folyamatok – itt most elsősorban az extraktanyagok berakódása – fogják okozni. Így e látszólag jelentéktelen szövetrész vizsgálata már nagy segítséget jelent, és a gyakorlat számára is hasznos információkat szolgáltat. A szijácsban található egyszerűbb szénhidrátok táptalajt nyújtanak a gombáknak, így ennek veszélyét a vizsgálatok során el kell háritani.

Az érett geszt az akác fájának legértékesebb része, színében sötétebb mint a szijács és a juvenilis fa. Mind tartósságban, mind szilárdságban meghaladja a másik két szöveti rész hasonló jellemzőit.

A próbatestek számát, elhelyezkedését, ill. az egyes farészek bűtün mérhető %-os területi arányát – a 3.3. ábrának megfelelően – mutatja be a 3.1. táblázat.

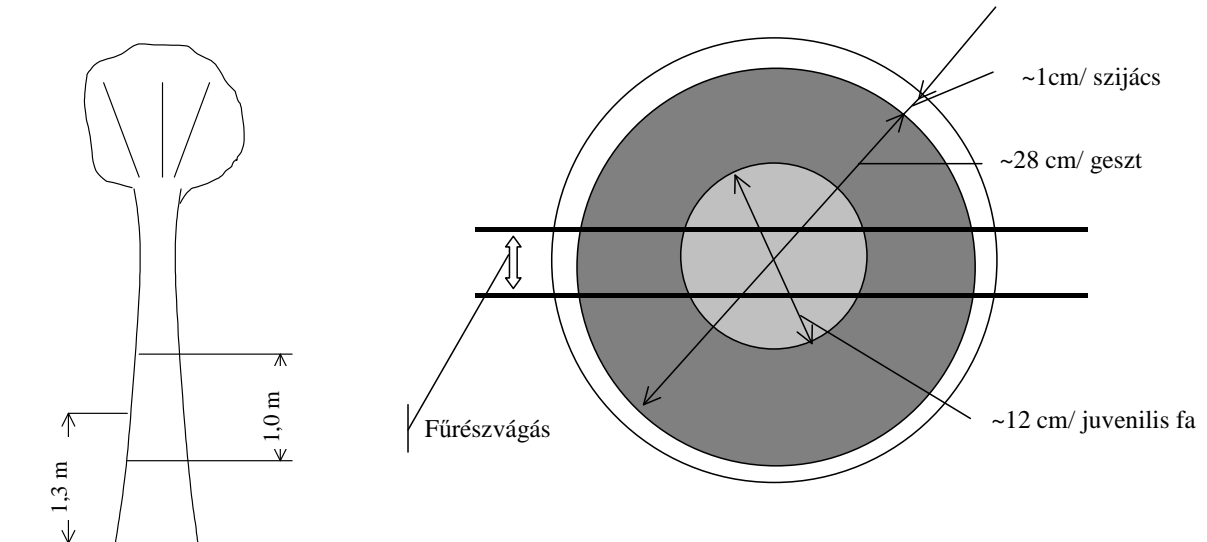
3.1. táblázat. A próbatestek száma az egyes szöveti részek területi arányával

Anyag megnevezése		Próbatest szám db	Területi arány (%)	Területi arány (%) szijács nélkül
Szijács	Kontroll	6	~12%	-
	3 nap	6		
	6nap	6		
	14 nap	6		
Geszt	Kontroll	6	~72%	~82%
	3 nap	6		
	6nap	6		
	14 nap	6		
Juvenilis fa	Kontroll	6	~16%	~18%
	3 nap	6		
	6nap	6		
	14 nap	6		

A 3.1. táblázat egy vágásérett korú, 30 éves akáctörzs mintáján egyértelműen mutatja, hogy a juvenilis fa jelentősége mennyisége miatt sem elhanyagolható. A próbatestek számát (6) a szorpciós mérőberendezés kapacitása határozta meg. A berendezésbe egyidejűleg 6 próbatestet lehet elhelyezni. A mérések rendkívüli időigénye miatt el kellett fogadni ezt a viszonylag alacsony számot. A folyamatos mérések így kb. 36 hónapot vettek igénybe. Az értékelésnél látni fogjuk, hogy a szórás értékek rendkívül alacsonyak voltak, így a szignifikancia vizsgálatokkal igazolni lehetett az eltéréseket. Ennélfogva az alacsony próbaszám elfogadhatónak mondható és általános a szorpciós méréseknél. A vizsgálatok eredményei mindazonáltal nem lesznek mérvadóak a teljes magyarországi akácállományra, de a kezelés hatására vonatkozóan mindenképpen hasznos információkat szolgáltatnak, és lehetőséget nyújtanak következtetések levonására. A próbatestek kivételekor ügyeltem arra, hogy a lehető legkevesebb számú egyéb tényező befolyásolja a méréseket. A próbatestek mindig azonos magasságból (mellmagassági átmérő) és azonos évgyűrűkből kerültek kivételre.

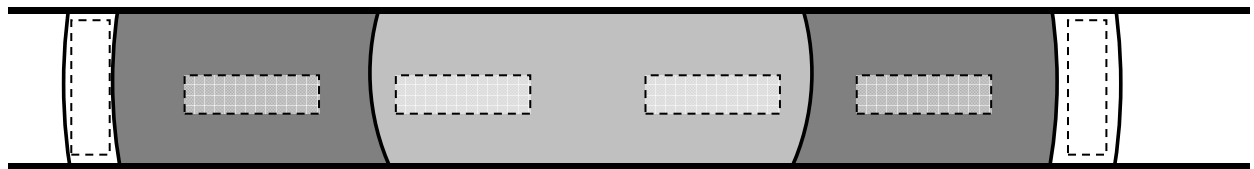
A gőzölendő szelvényeket a Nyugat-Magyarországi Egyetem Fizika Intézetének laboratóriumi gőzölő-berendezésében gőzöltem 98°C-os hőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson. A gőzölési menetrendet az iparban is elterjedten használt, MOLNÁR (1994) által javasoltaknak megfelelően alakítottam ki. Az ott leírtak szerint 30 mm-es deszkaanyagra 95°C-os hőmérséklet mellett 6 napos gőzölési idő javasolt. A kezeléseknél hatásának bővebb elemzése céljából választottam egy 3 napos és egy 14 napos ciklust is megegyező viszonyok mellett. A gőzt a faanyag alatt elhelyezett tálcában lévő víz forralásával állítottam elő. A deszkákat hézaglécekkel rakásoltam, így biztosítva a minél homogénebb kezelést. A hőmérséklet állandóságát egy kontakt hőmérő biztosította $\pm 0,3^\circ\text{C}$ -os pontossággal.

Mivel a mérések az egyensúlyi nedvességtartalom megállapítására irányultak elengedhetetlen volt a kezdő nedvességtartalom stabilizálása, azaz a szorpciós előtörténet kontrollálása (PERALTA, 1995). Erre a célra a deszkákból kivágott darabokat légmentesen fóliába csomagolva hűtőben fagyponthoz tároltam. Ez az eljárás a szakirodalomban elfogadottnak mondható és ellenőrzött szorpciós előtörténetet biztosít a vizsgálati anyagoknak. A próbatestek kialakításának lépéseit és módját figyelhetjük meg a 3.2.–3.4. ábrákon.

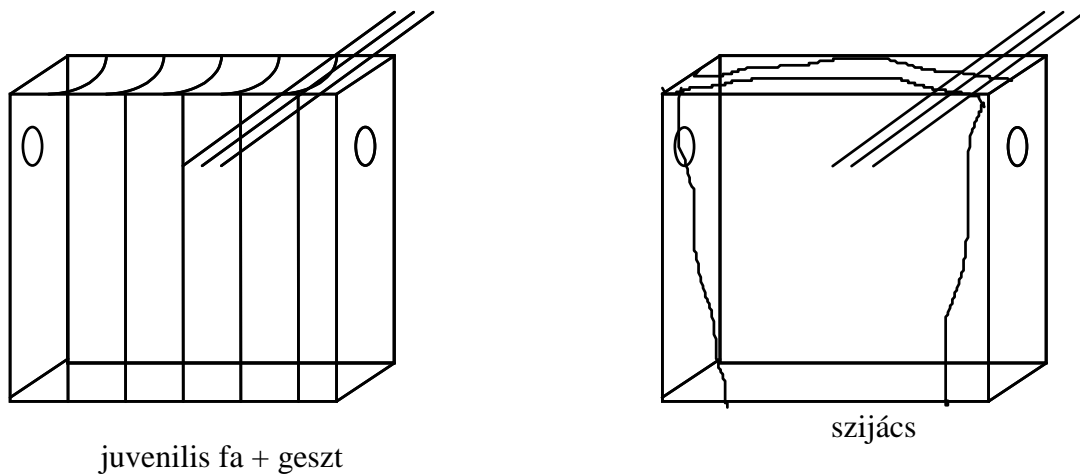


3.2. ábra. A mintavételi hely a törzsön

3.3. ábra. A törzs vágáslapja az egyes szöveti részek arányaival



3.4. ábra. A próbatestek elhelyezkedése a deszka keresztmetszetében



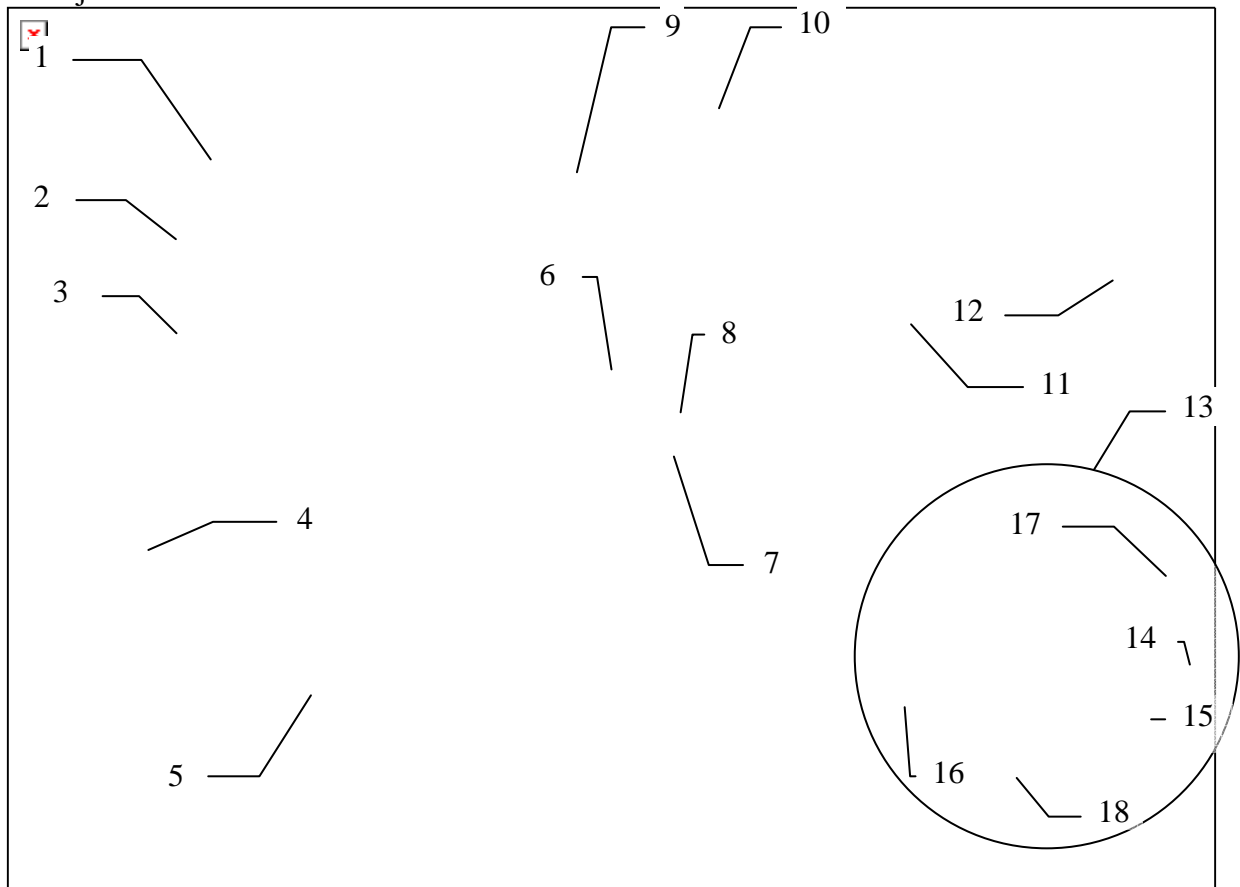
3.5. ábra. A furattal ellátott 25x25x5 mm-es próbatestek a juvenilis fában és a gesztben, valamint a szijácsban

A próbatestek a 3.4. és a 3.5. ábrának megfelelően hasítással kerültek kialakításra (szikével), hogy a fűrészelés közben keletkezett hő ne szárítsa le a minták felületét. A próbatesteket szikéve 1mm-es vastagságúra szeleteltem, így növekedett a fajlagos felület és csökkent az egyensúly beállításához szükséges idő. A famintákat a szeletelés előtt furattal láttam el, így volt biztosítható a rugóra való felfüggesztésük.

A próbatestek méretének egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatásával foglalkozott CHRISTENSEN ÉS KELSEY (1959). Azt tapasztalták, hogy 1mm-es próbatest-vastagságig nem volt különbség az egyensúlyi nedvességtartalmak között, de 20 μ m alatti méreteknél már emelkedést tapasztaltak a 90% fölötti rel. páratartalmaknál. A jelenséget a megnövekedett fajlagos felületen lezajló polimolekuláris rétegeképződéssel magyarázták. Az említettek miatt a próbatestek 1mm-esre szeletelése nincs hatással az egyensúlyi nedvességtartalomra.

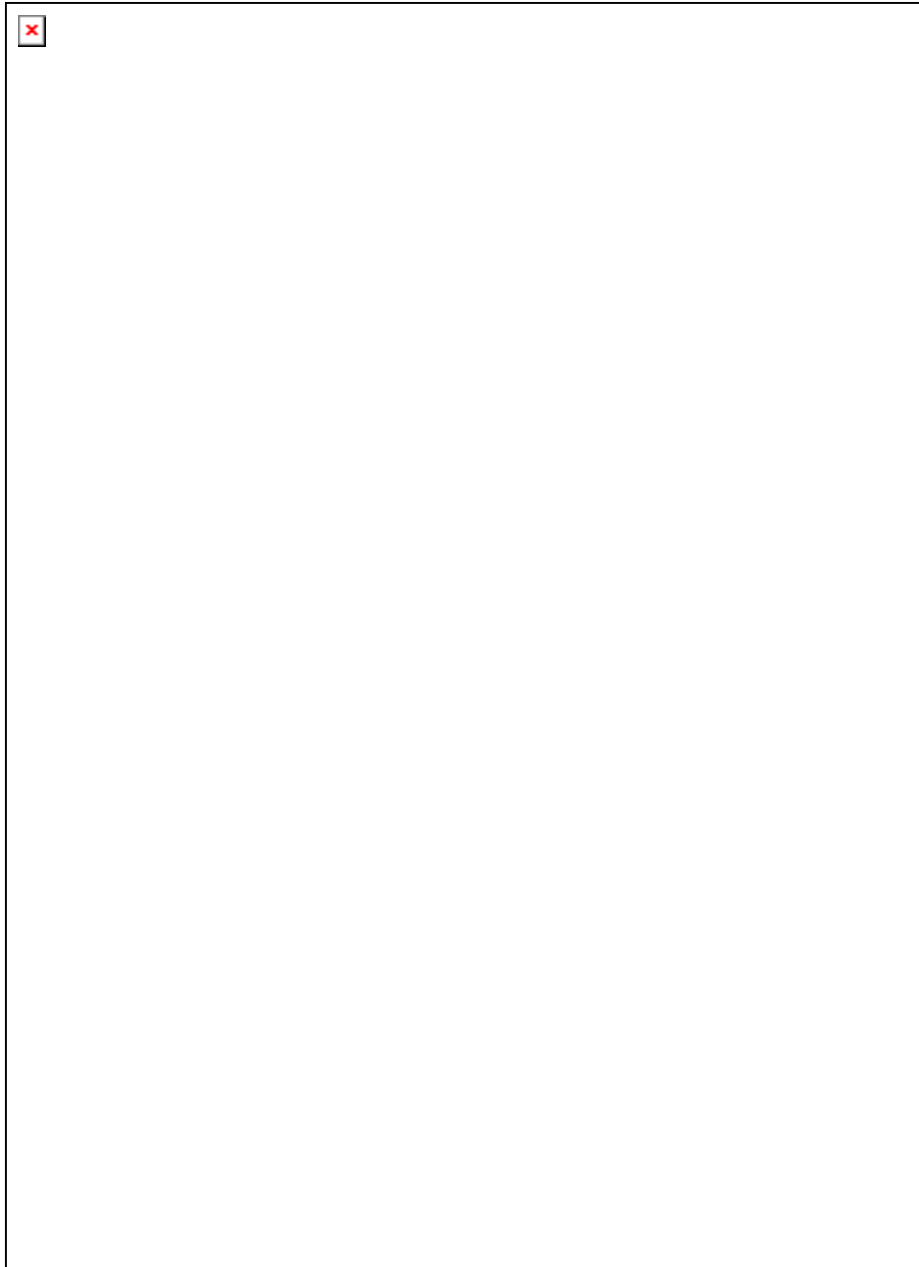
3.2. A VIZSGÁLAT ESZKÖZEI, A MÉRÉS MÓDJA

A méréseket a Nyugat-Magyarországi Egyetem Faanyagtudományi Intézetének szorpciós mérőberendezésében végeztem el. A műszert Dr. Bariska Mihály professzor úr a dél-afrikai Stellenboshi Egyetemről ajándékozta az Intézetnek. A berendezést a 3.6.-3.7. ábrákon láthatjuk.



3.6. ábra. A szorpciós mérőberendezés elvi vázolata

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|
| 1. Üvegedény | 10. Nyomásmérő óra |
| 2. Kvarcüveg rugók | 11. Párakifagyasztó |
| 3. Faminták | 12. Vákuumszivattyú |
| 4. Vízartály | 13. Relatív páratartalom mérő egység |
| 5. Emelő-süllyesztő állvány | 14. Csatlakozás az 1.-hez |
| 6. Termosztát | 15. McLeod manométer |
| 7. Mágneses keverők | 16. P ₂ O ₅ lombik |
| 8. Telített sóoldatok | 17. Mintavevő tartály |
| 9. Csapok (csiszolt üveg) | 18. Szilikonolajjal töltött csövek (Δ p) |



3.7.ábra. A szorpciós mérőberendezés rugói a próbatestekkel (Foto: Bariska)

A méréseket vákuumban, 23°C mellett végeztem el, amit az alábbi megfontolások indokoltak:

- a sok egyszerű cukrot tartalmazó szijács gombásodása elkerülhető volt,
- a mérések pontossága nőtt,
- az egyensúlyi nedvességtartalom eléréséhez különösen a magasabb rel. páratartalmaknál lényegesen rövidebb időre volt szükség. A mérések időigénye a vákuumnak köszönhetően kb. az 1/10-ére csökkent.

A vákuum egyensúlyi fanedvességre gyakorolt hatását vizsgálta SCHNEIDER (1965) is azt tapasztalta, hogy $1,33 \cdot 10^5$ Pa-ig nem volt hatása a levegő parciális nyomásának az egyensúlyi nedvességtartalomra.

Az irodalomban számos nem vákuumban végrehajtott méréssel is találkozunk (pl. GREUBEL ÉS DREWES, 1987), de itt általában csak 90%-os relatív páratartalomig mérnek, feltehetően a fokozott gombakárosítási veszély miatt.

Az izotermikus viszonyokat a (4)-es víztartály biztosítja, melybe a próbatesteket (3) tartalmazó (1) üvegedény belemerül. A faminták a (2)-es kvarcragókon függenek. A szükséges rel. páratartalmakat sók telített vizes oldatai biztosítják. A mérések során egyszerre mindig 2 oldat áll rendelkezésre, így az 1. üvegtest kiemelését csak minden második mérésnél kellett elvégezni. A relatív páratartalmat a mérések során folyamatosan regisztráltam a (13)-as relatív páramérő egységgel. Az eszközzel a három csőben lévő szilikonolaj oszlop magasságkülönbségéből állapítható meg a rel. páratartalom. A vákuumozás után beáll a nyomásegyensúly. A (9)-es szelep elfordításával mintát veszünk a vízgőzből, majd elzárjuk azt, így csak a középső láb marad összekötésben az (1) -es üvegtesttel, aminek nyomása ekkor a McLeod manométerrel (15) mérhető. A jobb oldali láb a nedves levegő nyomását mutatja, míg a bal oldali láb a P_2O_5 -dal leszárított száraz levegő nyomását méri. A bal és jobb oldali oszlopokban a folyadék szintjének különbsége adja a megfelelő páranomást.

Az adott hőmérséklethez tartozó telítési páranomást a Kirchoff képlet adja (SKAAR 1988):

$$\ln(p_0) = 51,29 - 6651/T - 4,531 \cdot \ln(T), \text{ ahol} \quad 3.1$$

p_0 telítési nyomás, [Hgmm],
 T abszolút hőmérséklet, [K].

$T = 296,15\text{K}$ -re való helyettesítéssel kapjuk: $p_0 = 21,04$ Hgmm, ami megfelel $2805,2$ Pa-nak.

Ahhoz, hogy a relatív páratartalmat 1%-os pontossággal tudjuk mérni a levegő parciális nyomásával $28,05$ Pa alá kellett menni. A rotációs vákuumpumpával 10^{-2} Hgmm, azaz $1,33$ Pa-os nyomást sikerült elérni, ami biztosította a megfelelő pontosságot. A szilikonolaj parciális gőznyomása ilyen hőmérséklet mellett elhanyagolható.

A középső cső a beszivárgó levegő mérésére alkalmas. Bármilyen tökéletes is legyen a tömítés, bizonyos beszivárgással mindig kell számolni. A beszivárgó levegő mennyisége a mérések során mérhető volt ugyan, de nem volt jelentős, az így bejutott víz pedig feloldódott a (8)-as lombikban. A termosztáttal a hőmérsékletet $\pm 0,05$ °C-os pontossággal sikerült tartani. A pontosság növelése céljából a labor hőmérsékletét is kontrolláltuk, $22,5$ °C-ra fűtöttük föl. A párolgó vízfelületeket polisztirol lemezekkel fedtük, a (4)-es víztartályt 3 oldalról szintén szigeteltük.

A próbatestek tömegének változását a rugók nyúlásából határoztam meg, figyelembe véve a rugókra, ill. a próbatestekre ható felhajtóerőt. A rugók nyúlása s az erő közötti lineáris kapcsolatot a következő egyenlet írja le:

$$F = D \cdot x, \text{ ahol} \quad 3.2$$

F rugóra ható erő, [N],
 D rugóállandó, [N/mm],
 x nyúlás, [mm].

A rugóállandót minden egyes rugóra 5 mérési pont segítségével (kalibrált súlyokkal) határoztam meg $t = 23^\circ\text{C}$ -on, és $p = 2$ Pa nyomáson. A nyúlást egy merev állványzaton, márványlapra ültetett távcsővel mértem $\pm 0,1$ mm-es pontossággal. A legnagyobb rugóállandót figyelembe véve (legkedvezőtlenebb esetben) az egyensúlyi nedvességtartalmat 0,1%-os pontossággal lehetett meghatározni.

Meg kellett vizsgálni, hogy a rugók felületén megkötődő vízmolekulák, ill. a felhajtóerő befolyásolják-e a rugó nyúlását. Első lépésként 2 Pa-os nyomáson, P_2O_5 jelenlétében, második lépésként 2 Pa-os levegő parciális nyomás és 98%-os rel. páratartalomhoz tartozó vízgőznyomás mellett mértem a rugó állását, de mérhető különbséget nem tapasztaltam (hasonló eredményre jutott KELSEY, 1956). Mint azt a következőkben bemutatott számítások igazolják a felhajtóerő nem okozott mérhető rugónyúlást.

A próbatestet, ill. a rugót körülvevő tér nyomása 98%-os rel. páratartalomnál maximális. Ekkor a levegő ($p=5$ Pa a beszivárgó levegővel együtt) sűrűsége $1,2928 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \cdot 5/10^5 \text{ Pa} = 6,464 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^3$, a telített vízgőzé (SIAU 1984) $2,327 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Feltételezhetjük, hogy ilyen alacsony nyomás mellett a részecskék térfogata elhanyagolható, így a közeg sűrűsége $2,333 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. A rugó térfogata megközelítőleg 2 cm^3 , a próbatesté $3,1 \text{ cm}^3$, a teljes térfogat így $5,1 \text{ cm}^3$. A felhajtóerő a következő módon számolható:

$$F_{\text{fel}} = \rho_k \cdot V_{\text{r+p}} \cdot g, \text{ ahol} \quad 3.3$$

F_{fel} felhajtóerő, [N],
 ρ_k közeg sűrűsége, [g/cm^3],
 $V_{\text{r+p}}$ rugó+próbatest térfogata, [cm^3],
 g nehézségi gyorsulás, [m/s^2].

A behelyettesítéseket elvégezve kapjuk $F_{\text{fel}} = 1,1674 \cdot 10^{-3} \text{ N}$, ami $1,1900 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ -os látszólagos tömegcsökkenésnek felel meg. A mért átlagos rugóállandó $D = 0,0981 \text{ N/mm}$, innen $x = F/D = 1,1674 \cdot 10^{-3} \text{ N} / 0,0981 \text{ N/mm} = 0,012 \text{ mm}$ -es látszólagos elmozdulás-változásnak felel meg. Figyelemmel a távcső 0,1 mm-es pontosságára a felhajtóerő hatása ilyen nyomásviszonyok és távolságmérési pontosság mellett elhanyagolható.

A rel. páratartalom beállítás a 3.2. táblázatban felsorolt sók telített vizes oldataival történt.

3.2. táblázat. A sóoldatok és a hozzájuk tartozó relatív páratartalmak

Sóoldat	H, %	Sóoldat	H, %
NaOH . H ₂ O	7	NaBr	57
KCH ₃ COOH	20	SrCl ₂	70
CaCl ₂ . 6 H ₂ O	32	KBr	81
K ₂ CO ₃	44	CuSO ₄ . 5 H ₂ O	98

A sóoldatok némelyikénél a felületen az intenzív párolgás következtében szilárd fázisréteg alakult ki. Ezen réteg áttörését a mágneses keverőkkel lehetett elérni. Az ún. kúszósók sem jelentettek problémát, mivel a próbatesteket nem érhették el. A sók kiválasztásánál a kívánt rel. páratartalmakon túl a stabilitásuk és az alacsony hőmérsékletfüggés játszott szerepet. A vegyületek analitikai, ill. purris/purrum tisztaságúak voltak. Ezen a gyakorlatban is bevált sókat használta WADSÖ (1993).

A hőmérséklet pontosságára különösen a 98%-os relatív páratartalomnál kellett ügyelni. Itt ugyanis SKAAR (1998) szerint 23°C mellett elért egyensúly esetén a harmatponti hőmérséklet 22,66°C, azaz fellép a kondenzáció. Saját méréseimnél az üvegtest ún. hidegpontjain sem tapasztaltam kondenzációt, ami a stabil hőmérsékletviszonyokra utal.

A méréseket minden egyes próbatesttel 98%-os relatív páratartalomnál kezdtem és lépésről lépésre csökkentettem 7%-ra. Utána a mintákat vákuumszáritóban $p = 100 \text{ Pa}$ és $t = 103^\circ\text{C}$ mellett, P_2O_5 jelenlétében súlyállandóságig száritottam (48 h) és így kaptam meg az abszolút száraz tömeget, melyet analitikai mérlegem 0,001 g-os pontossággal mértem. Innen a nettó nedvességtartalom meghatározható:

$$M = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100, \%, \text{ ahol} \quad 3.3$$

M nettó nedvességtartalom, [%],
m₀ abszolút száraz tömeg, [g],
m_n nedves tömeg, [g].

Az előbbieket szerint felvett első deszorpciós görbe kimérését követte az első adszorpciós, a második deszorpciós, a második adszorpciós és a harmadik deszorpciós görbe pontjainak felvétele. Minden egyes deszorpciós mérés végén a próbatesteket szárítottam (m₀-ra), hogy a hiszterézis teljes tartománya (0–98%-ig) tanulmányozható legyen. A gőzölés mellett így valójában egy száraz termikus kezelés is érte a próbatesteket. De mint azt a 2.1. fejezetben (SCHNEIDER ÉS RUSCHE, 1973) láttuk oxigén hiányában, ill. alacsony nedvességtartalom mellett csekély degradációval kell számolni.

A második adszorpciós és a harmadik deszorpciós görbéket kevesebb számú egyensúlyi állapottal határoztam meg. Az itt alkalmazott relatív páratartalmak a következők voltak: 7%, 32%, 57%, 81%, 98%. A kevesebb számú méréssel lényeges időt lehetett megtakarítani, ugyanakkor PRICHANANDA (1966) mérései szerint a nyírfánál egy lépésben végrehajtott adszorpciónál csak 0,49%-kal kapott magasabb egyensúlyi fanedvességet. Jelen méréseknél 5 lépésben érték el a próbatestek a maximális, 98%-os relatív páratartalomhoz tartozó egyensúlyi nedvességtartalmat. Ezért feltételezhető, hogy a lépések számának kis mértékű csökkentése (8 helyett 5) a mérési pontossági határ alatt fejt ki hatását (mint azt a későbbiekben látni fogjuk éppen ellentétes irányú változást tapasztalunk). PRICHANANDA (1966) továbbá mérésekkel igazolta, hogy a hiszterézisben (R/D értékekben) is igen csekély 0,03-os növekedés mutatkozik (a hiszterézis hurok szűkül) az egy lépésben felvett egyensúly hatására (mint azt a későbbiekben látni fogjuk itt is ellentétes irányú volt a változás).

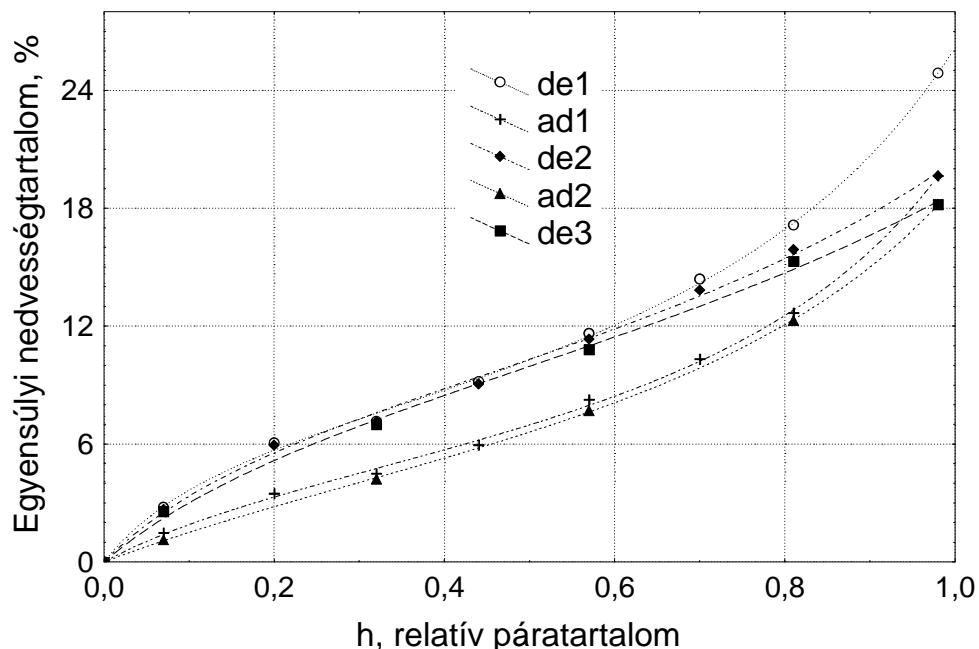
4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

4.1. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

Az I. melléklet 1–12. ábráin az egyes mintasorozatok átlagértékeivel rajzolt szorpciós izotermákat mutatom be. Minden egyes ábra öt izotermát tartalmaz:

- ◆ első deszorpció (de1)
- ◆ első adszorpció (ad1)
- ◆ második deszorpció (de2)
- ◆ második adszorpció (ad2)
- ◆ harmadik deszorpció (de3)

Az izotermák mindegyikére jellemző, hogy a nedvességfelvétel során a kezdeti meredek szakasz után laposabb, közel lineáris tartomány következik, majd a 70%-os relatív páratartalomhoz közeledve ismét meredekebb szakasz következik. Azaz mindegyik görbe a fára is jellemző „S” alakot veszi fel. Példaként a gőzöletlen akác gesztjének szorpciós izotermáit mutatom be (4.1. ábra).



4.1. ábra. Az akác natúr/gőzöletlen gesztjének szorpciós izotermái

Az I. melléklet ábráin megfigyelhetjük, hogy a gőzölési idő növekedésével egyre magasabban fut az első deszorpciós görbe. E jelenséget mind a szijácsnál, mind a gesztnél, mind a juvenilis fánál tapasztaljuk.

Az első adszorpciós és a második deszorpciós görbék alkotják az *első hiszterézis hurkot*, a második adszorpciós és a harmadik deszorpciós görbék pedig a *második hiszterézis hurkot*. A fára is jellemző hiszterézis jelensége mindegyik mintánál megfigyelhető. Az ismételt de-, ill. adszorpciós görbék rendre a megelőző görbék alatt futnak.

A II. melléklet 1–5. táblázataiban az egyensúlyi nedvességtartalmi értékek alapstatisztikai értékelését mutatom be ciklusonkénti, ill. szöveti jelleg szerinti bontásban. A táblázatokból kivehetők az átlag, a minimum, a maximum, a szórás, valamint az átlag százalékában kifejezett szórás a variancia %. A variancia %-os értékei nagyon kedvezőek (alacsonyok), a 7%-os, valamint a 98%-os relatív páratartalomhoz tartozó egyes értékektől eltekintve 5% alatt vannak. Ennek megfelelően a szignifikancia vizsgálatoknál az eltérések nagy megbízhatósági szinten igazolhatók lesznek.

A 4.1. táblázatban mutatom be a gyakorlati szempontból legjelentősebb normálklímához közeli ($t=23^{\circ}\text{C}$ / $H=70\%$) nedvességtartalmakat. A 4.2. táblázatban a legnedvesebb klímához tartozó ($t=23^{\circ}\text{C}$ / $H=98\%$) egyensúlyi nedvességtartalmakat figyelhetjük meg. Utóbbi jó közelítéssel megfelel a maximális adszorpciós nedvességtartalomnak.

4.1. táblázat. Normálklímához tartozó fanedvesség ($t=23^{\circ}\text{C}/H=70\%$)

Anyag	Gőzölési idő	Első deszorpció (de1)	Első ciklus (ad1/de2)	Második ciklus H = 81%* (ad2/de3)
Szijács	natúr	16,61	11,54/15,21	13,37/17,17
	3 nap	15,85	11,22/15,03	13,33/17,24
	6 nap	15,33	10,55/14,24	12,70/16,17
	14 nap	14,39	10,23/13,13	11,65/15,05
Geszt	natúr	14,39	10,33/13,83	12,29/15,30
	3 nap	15,39	10,46/14,42	12,42/16,08
	6 nap	15,15	10,36/13,99	12,37/15,85
	14 nap	14,38	10,05/13,32	11,41/14,90
Juvenilis fa	natúr	16,14	11,17/15,34	13,60/17,02
	3 nap	15,60	10,87/14,64	12,96/16,62
	6 nap	15,19	10,65/14,22	12,60/16,01
	14 nap	13,82	9,90/12,88	11,44/14,82

* A harmadik deszorpciónál csak a $H = 81\%$ -nál került sor az egyensúlyi fanedvességet mérésére

4.2. táblázat. Maximális adszorpciós nedvesség ($t=23^{\circ}\text{C}/H=98\%$)

Anyag	Gőzölési idő	Első deszorpció (de1)	Első ciklus (ad1/de2)	Második ciklus (ad2/de3)
Szijács	natúr	31,76	24,57	21,89
	3 nap	33,50	24,38	21,84
	6 nap	38,02	23,46	20,95
	14 nap	48,07	24,05	20,87
Geszt	natúr	24,89	19,66	18,19
	3 nap	26,28	20,42	18,95
	6 nap	29,74	20,81	19,29
	14 nap	33,39	21,08	18,66
Juvenilis fa	natúr	28,97	23,35	20,81
	3 nap	27,85	22,63	20,13
	6 nap	31,66	22,17	19,86
	14 nap	33,09	23,50	20,54

4.2. AZ EGYENSÚLYI NEDVESSÉGTARTALMAK VÁLTOZÁSA A GŐZÖLÉS, A SZÖVETI JELLEG ÉS A CIKLUSOK SZERINT

4.2.1. A gőzölés hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra

A gőzölésnek az egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatását grafikusán a III. melléklet 1–6. ábrái mutatják be ciklusonkénti és szöveti jelleg szerinti bontásban. A III. 1–6. ábrák a különböző gőzölési fokozatoknak alávetett és a natúr anyagok izotermáit mutatják be. A III. 7–12. ábrák az egyensúlyi nedvességtartalmaknak a kontroll anyaghoz viszonyított változását

mutatják. A görbék futásából kivehető, hogy hosszabb idejű gőzölés általában nagyobb egyensúlyi fanedvesség csökkenést eredményez. Ugyanakkor érdekes megfigyelni, hogy a 98%-os relatív páratartalomnál az értékek kevésbé csökkennek, sok esetben meg is haladják a kezeletlen anyag hasonló értékeit. Ez utóbbi jelenséget legszembeütőbben a III. 7–12. ábrákon figyelhetjük meg. A görbék hasonló futása miatt grafikusán csak az első deszorpció és első adszorpció jellemző görbéit mutatom be a III. 1–12. ábrákon.

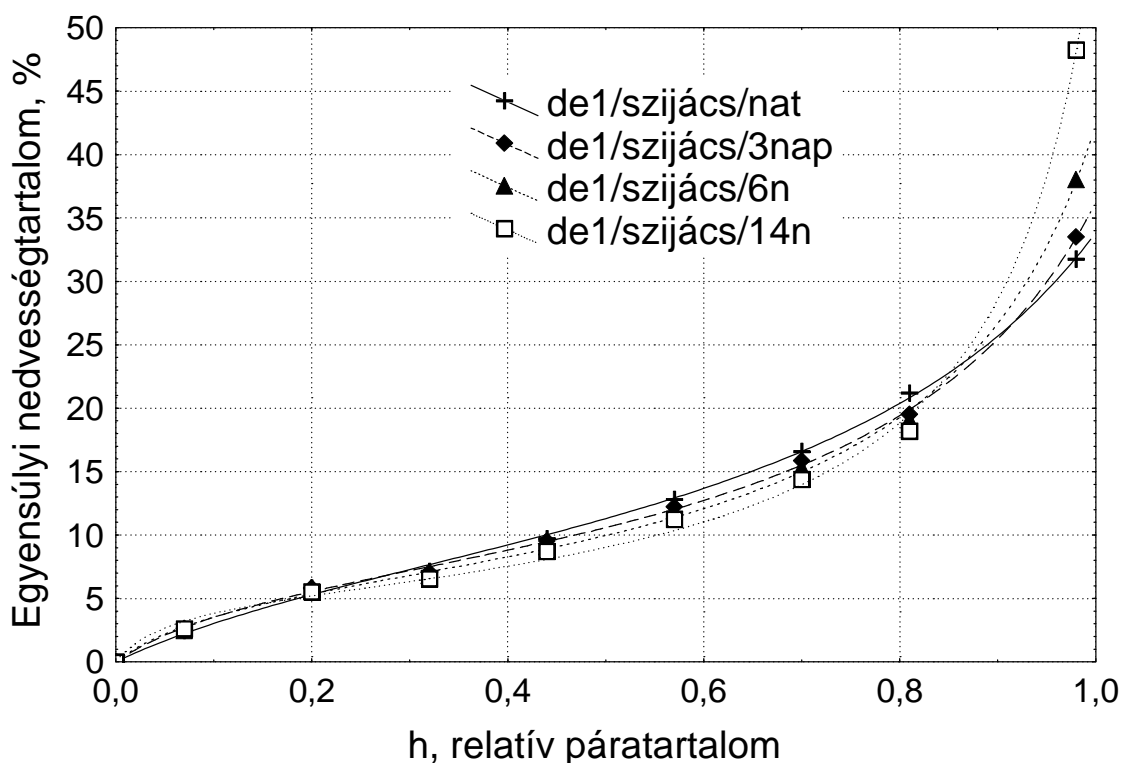
Annak eldöntésére, hogy az egyes egyensúlyi nedvességtartalmak átlagértékei különböznek-e egymástól szignifikancia vizsgálatot kell végezni. A CD-III. melléklet 1–5. táblázatai ezen elemzések eredményeit tartalmazzák, külön bontva az átlagok különbségeit és a p értékeket. A különbségeket akkor tekintetem szignifikánsnak, ha azok minimum 95%-os biztonsággal fennálltak, azaz $p \leq 0,05$.

A maximális változások értékeit a következőkben szövegszerű táblázatokban kívánom bemutatni, a jobb követettség érdekében.

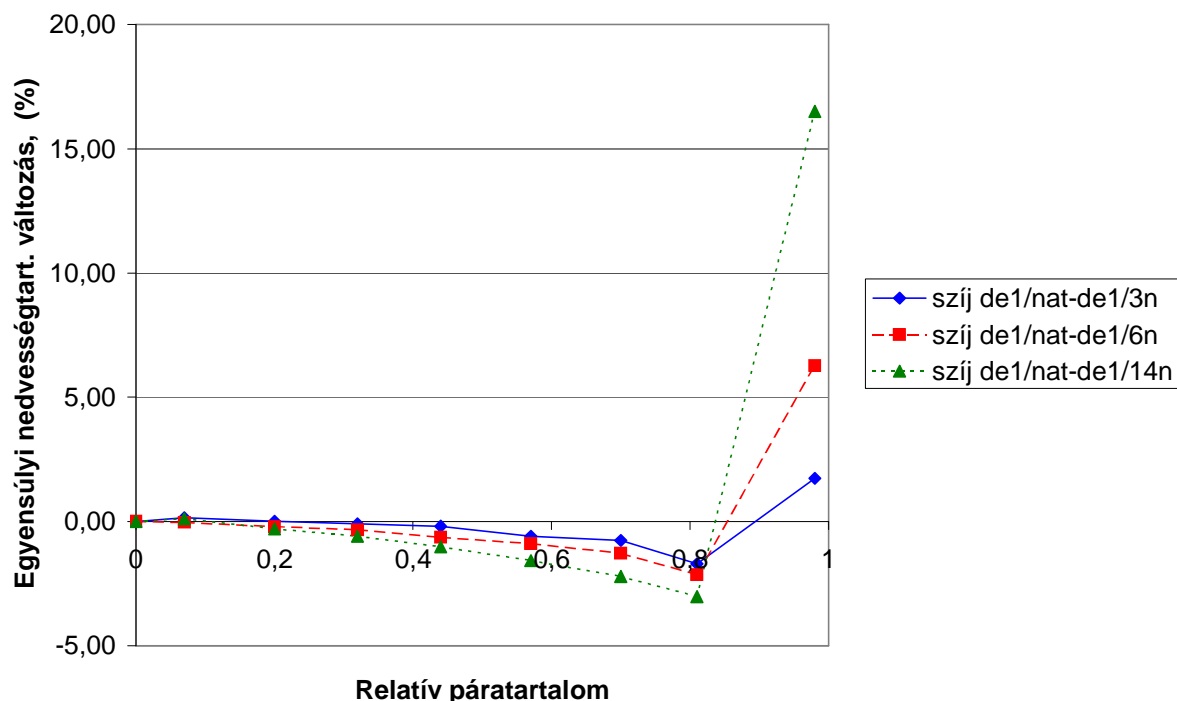
Első deszorpció görbe:

- ◆ *Szijácsnál* (CD-III. 1. táblázat, III. 1., 7. ábra) a $H = 0-81\%$ tartományban csökken az egyensúlyi fanedvesség, a 3 napos gőzölésnél csak egy, míg a 6, ill. 14 napos gőzölésnél 5 esetben szignifikánsan. A $H = 98\%$ mellett nőtt az egyensúlyi fanedvesség, ami a gőzölés már említett hatásának köszönhető (2.1. fejezet). A változásokat a 4.2. és a 4.3. ábrák mutatják.

A gőzölés hatása a szijács egyensúlyi nedvességtartalmára első deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
↓	-3,02 %	14 nap	70%
↑	+16,51 %	14 nap	98%



4.2. ábra. Szijács első deszorpció görbéi különböző gőzölési fokozatok mellett



4.3. ábra. A gőzölés hatására bekövetkezett egyensúlyi nedvességtartalmi változások szíjácsnál első deszorpció során

- ◆ *Gesztnél* (CD-III. 1. táblázat, III. 2., 8. ábra) a 3, ill. a 6 napig gőzölnél az alsó tartományban csökkenés, míg H=57–98%-os tartományban növekedés tapasztalható. A 14 napos gőzölésnél a szíjácshoz hasonlóan az alsó (H= 7–70%) tartományban végig csökkenés, a magasabb (H=81–98%) tartományban növekedés volt tapasztalható.

A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára első deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-0,57 %	14 nap	44%
max. ↑	+8,50 %	14 nap	98%

- ◆ *Juvenilis fánál* (CD-III. 1. táblázat, III. 3., 9. ábra) akárcsak a szíjácsnál, a H=7–81%-os tartományban minden gőzölési fokozatnál szignifikánsan csökkennek az ENT értékek. H=98%-nál a 6 és a 14 napos gőzölésnél szignifikáns növekedés tapasztalható.

A gőzölés hatása a juvenilis fa egyensúlyi nedvességtartalmára első deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,32 %	14 nap	70%
max. ↑	+4,12 %	14 nap	98%

Első adszorpciós görbe:

- ◆ Szijácsnál (CD-III. 2. táblázat, III. 4., 10. ábra) a 6 és a 14 napos gőzölés okoz szignifikáns csökkenést az ENT-ban, növekedés nem figyelhető meg.

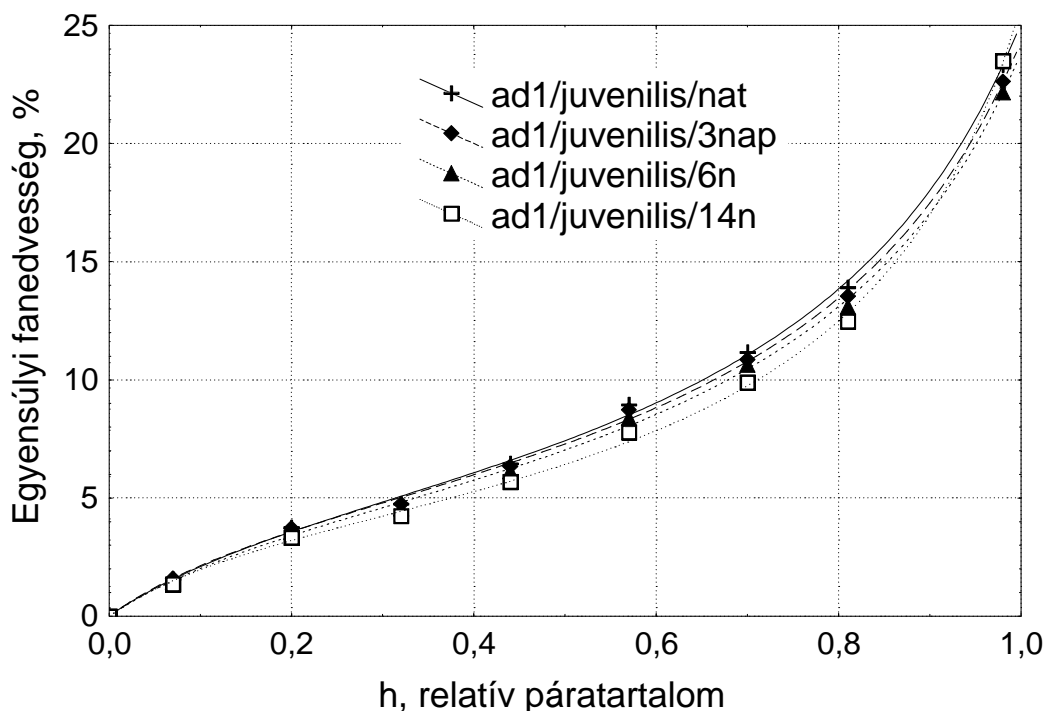
A gőzölés hatása a szijács egyensúlyi nedvességtartalmára első adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-1,69 %	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

- ◆ Gesztnél (CD-III. 2. táblázat, III. 5, 11. ábra) a görbe alsó szakaszán a csak a 14 naposnál csökkentek az értékek. A görbe felső szakaszán nőttek az ENT értékek.

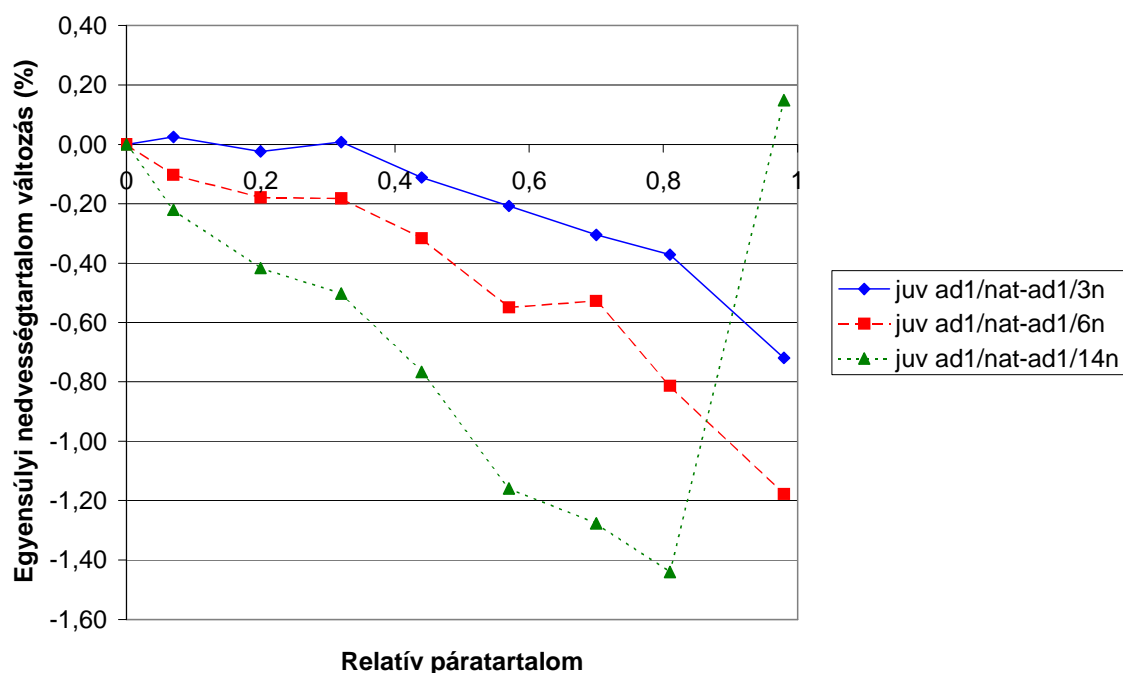
A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára első adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-0,46 %	14 nap	81%
max. ↑	+1,43 %	14 nap	98%

- ◆ *Juvenilis fánál* (CD-III. 2. táblázat, III. 6., 12. ábra) Minden gőzölési fokozatnál szinte a teljes H tartomány fölött megfigyelhetők szignifikáns ENT csökkenések. A 14 napig gőzölt anyagnál H=98%-nál kis mértékű ENT növekedés figyelhető meg, ami azonban nem szignifikáns, de utal arra, hogy a gesztnél megfigyeltékhez hasonló folyamat játszódik le a fában, de korlátozottabb mértékben (4.4. és 4.5. ábra).

A gőzölés hatása a juvenilis fa egyensúlyi nedvességtartalmára első adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-1,44 %	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-



4.4. ábra. Juvenilis fa első adszorpciós görbéi különböző gőzölési fokozatok mellett



4.5. ábra. A gőzölés hatására bekövetkezett egyensúlyi nedvességtartalmi változások **juvenilis fánál első adszorpció** során

Második deszorpció s görbe:

- ◆ *Szijácsnál* (CD-III. 3. táblázat) a 6 és a 14 napos gőzölés okoz szignifikáns ENT csökkenést.

A gőzölés hatása a szijács egyensúlyi nedvességtartalmára második deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,10 %	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

- ◆ *Gesztnél* (CD-III. 3. táblázat) minden gőzölési fokozatnál megfigyelhető szignifikáns ENT növekedés is. A görbe alsó szakaszán elsősorban **csökkenés**, a görbe felső szakaszán **növekedés** figyelhető meg.

A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára második deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-0,78 %	14 nap	81%
max. ↑	+1,43 %	14 nap	98%

- ◆ *Juvenilis fánál* (CD-III. 3. táblázat) minden gőzölési fokozatnál a teljes H tartomány fölött ENT csökkenések figyelhetők meg. A 14 napig gőzölt anyagnál H=98%-nál kis mértékű ENT növekedés figyelhető meg, ami azonban nem szignifikáns, és hasonló jelenségre utal, mint azt a második deszorpciónál említettem.

A gőzölés hatása a juvenilis fa egyensúlyi nedvességtartalmára második deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,47 %	14 nap	70%
max. ↑	-	-	-

Második adszorpciós görbe:

- ◆ *Szijácsnál* (CD-III. 4. táblázat) a 6 és a 14 napos kezelés szignifikáns ENT csökkenést okozott, lényegében mint az első adszorpciónál.

A gőzölés hatása a szijács egyensúlyi nedvességtartalmára második adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-1,72%	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

- ◆ *Gesztnél* (CD-III. 4. táblázat) a 6 napos kezelés hatására ENT **növekedés** figyelhető meg. A 14 napos kezelés a görbe alsó szakaszán H=7–81%-ig ENT **csökkenést**, H=98%-nál **növekedést** okozott. A tendenciák az első adszorpciónál megfigyelttel azonosak.

A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára második adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-1,10 %	6 nap	98%
max. ↑	+0,48 %	14 nap	98%

- ◆ *Juvenilis fa* (CD-III. 4. táblázat) minden gőzölési fokozat szignifikáns csökkenést okozott. A 14 napos gőzölésnél H=98%-nál az ENT csökkenés igen csekély. A tendenciák az első adszorpciónál megfigyelttel azonosak.

A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára második adszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,16 %	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

Harmadik deszorpciós görbe:

- ◆ *Szijácsnál* (CD-III. 5. táblázat) a 6 és a 14 napos kezelés okozott szignifikáns csökkenést az ENT-ban, mint a második deszorpciós folyamatnál.

A gőzölés hatása a szijács egyensúlyi nedvességtartalmára harmadik deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,12%	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

- ◆ *Gesztnél* (CD-III. 5. táblázat) minden görbén megfigyelhető növekedés és csökkenés is az ENT-értékekben. A görbék alsó szakaszán elsősorban **csökkenés** tapasztalható. A görbe felső szakaszán elsősorban **növekedés** figyelhető meg. A második deszorpcióhoz hasonlóan a 14 napos, H=98%-nál itt is növekedés van, de statisztikailag nem szignifikáns. A tendenciák a második deszorpció görbékével azonosak.

A gőzölés hatása a geszt egyensúlyi nedvességtartalmára harmadik deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-1,00 %	14 nap	32%
max. ↑	+0,78 %	3 nap	81%

- ◆ *Juvenilis fa* (CD-III. 5. táblázat) minden gőzölési fokozatnál szignifikáns ENT csökkenések figyelhetők meg a teljes H tartomány fölött. Akárcsak a második deszorpció folyamatnál a H=98%-hoz tartozó különbségek csökkennek, a már említett okok miatt. A tendenciák tehát megegyeznek a második deszorpciónál bemutatottakkal.

A gőzölés hatása a juvenilis fa egyensúlyi nedvességtartalmára harmadik deszorpciónál			
Max. változás iránya	ENT-változása	Gőzölés ideje	Rel. páratartalom
max. ↓	-2,20 %	14 nap	81%
max. ↑	-	-	-

Megállapítást nyert, hogy:

- A gőzölés egyértelműen szignifikánsan befolyásolja az egyensúlyi nedvességtartalmat.
- A legnagyobb hatást a 14 napos gőzölés okozza.
- Az egyensúlyi nedvességek a H=0–81%-os tartományban általában csökkenést mutatnak.
- A hosszabb gőzölési idő H = 98%-nál növekedést okoz az egyensúlyi nedvességtartalomban, ill. csak csekély mértékű csökkenés figyelhető meg. A gőzölés intenzitásának növelésével, azaz hosszabb ideig, ill. magasabb hőmérsékleten való gőzöléssel várhatóan ez a hatás növekedni fog.
- A magasabb páratartalmú környezetben tehát a természetes állapotúnál magasabb egyensúlyi nedvességek is előfordulnak, ami a gőzölés kilúgozó hatása mellett tovább csökkenti a gombaállóságot, ill. csökkenti a szilárdsági értékeket is.
- Alacsonyabb relatív páratartalmaknál azonban megbízhatóan csökken az egyensúlyi fanedvesség, ami az adott klimatikus körülmények mellett kedvezőbb szilárdságot feltételez. 2%-os ENT csökkenés 8–10%-os szilárdságnövekedést eredményez.
- A gőzölés azonban csökkenti a szilárdsági értékeket, így végeredményben az előny az adott klíma melletti csekélyebb szilárdságcsökkenésben jelentkezik.

Ez utóbbi megállapítás azért nagyon fontos, mert általában a szilárdsági értékeket egy adott fanedvesség mellett szokták megadni, holott a termék szempontjából valójában a környezetének megfelelő egyensúlyi nedvességtartalom a meghatározó.

4.2.2. A szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra

Annak eldöntésére, hogy van-e szignifikáns különbség az egyes szöveti részek (szijács, geszt, juvenilis fa) egyensúlyi nedvességtartalmi értékei között szignifikancia vizsgálatot végeztem ciklusonként és relatív páratartalmanként. Az eredményeket a CD-IV. 1–5. táblázatok és a IV. 1–8. ábrák tartalmazzák, külön feltüntetve a p értékeket. A görbék hasonló futása miatt grafikusán csak az első adszorpciós és a második deszorpciós folyamatok jellemző görbéit mutatom be (IV. 1–8. ábrák).

- ◆ *Első deszorpciós folyamatnál* (CD-IV. 1. táblázat) a $H=7-57\%$ -os tartományban bár vannak szignifikáns eltérések, azok mégsem mondhatók jelentősnek (mérés határhoz közeli). Növekvő H értékeknél egyre nagyobb különbségeket figyelhetünk meg a három anyag között.

$H = 70$ és 81% -nál a natúr anyagnál mutatkozik jelentősebb különbség. A legmagasabb értékeket a szijács veszi fel, alatta a juvenilis fa, végül a geszt. A 3, 6, 14 napos gőzölésnél az anyag szöveti jellegének nincs különösebb hatása.

$H = 98\%$ -nál a legnagyobbak a különbségek. A gőzölés hatására a geszt és a juvenilis fa közti különbségek „elmosódtak”.

Szöveti részek egyensúlyi nedvességtartalmának maximális különbségei - De1		
Gőzölés ideje	Max. különbség helye	Max. különbség értéke
14 nap	szijács–gest/H = 98%	14,88%
natúr	juv. fa–gest/H = 98%	4,08%
14 nap	szijács–juv. fa/H = 98%	15,18%

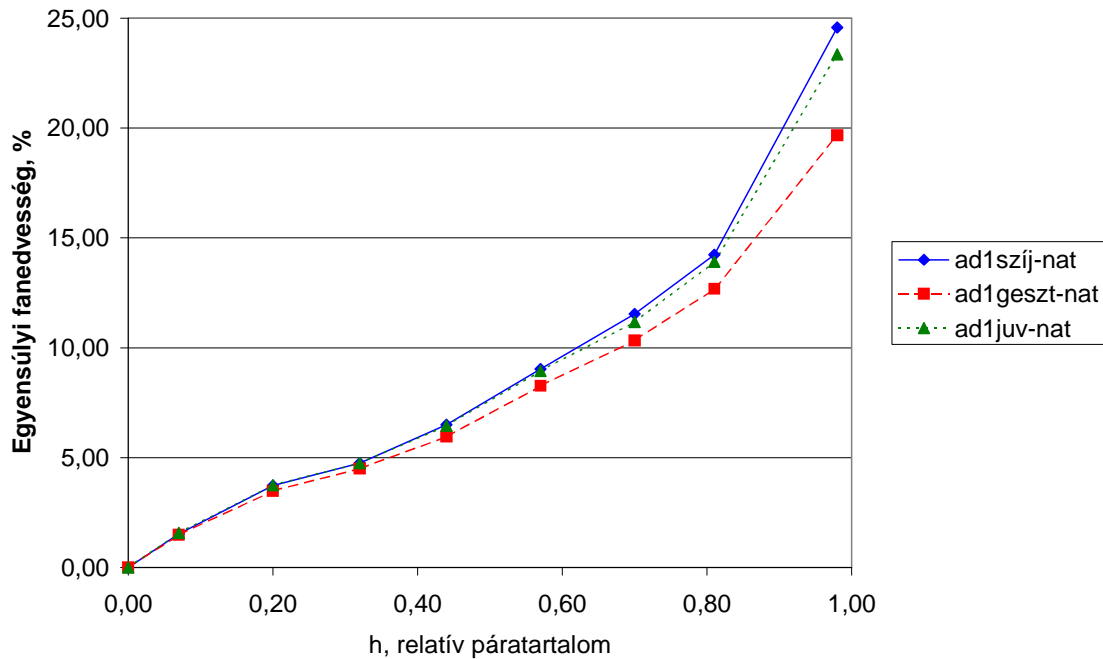
A korábban már leírtak miatt az első deszorpciós görbe különleges helyet foglal el az izotermák között. Itt ugyanis a faanyag ún. előléte (pl. kiindulási nedvességtartalom) lényeges hatással van az izoterma futására. A gőzölés némileg homogenizálja a fanedvességbeli különbségeket, ezért nem mutatkozik eltérés a gőzölt anyagoknál a 81% -os H -tól lefelé az ENT-ban.

- ◆ *Első adszorpciós folyamatnál* (CD-IV. 2. táblázat, IV. 1–4. ábrák) a görbék közül a **szijácsé fut a legmagasabban, azután a juvenilis fáé, majd a geszté következik.** A legnagyobb különbségeket a natúr anyagoknál figyelhetjük meg (4.6. ábra).

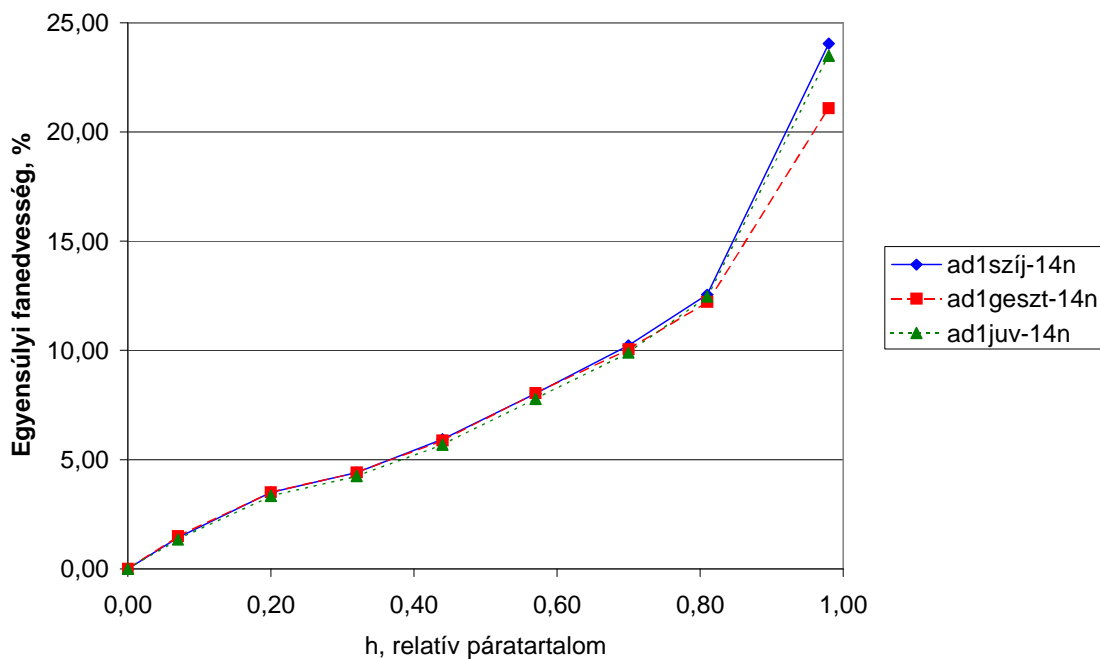
$H=7-57\%$ -ig bár vannak szignifikáns különbségek, ezek gyakorlatilag nem mondhatók jelentősnek ($H=57\%$, natúr szijács–gest különbség $0,77\%$). $H=70\%$ -tól kezdődően egyre nagyobb különbségeket figyelhetünk meg. **Érdekes jelenség, hogy a gőzölés hatására a különbségek csökkennek** (4.7. ábra).

A maximális különbségek **$H=98\%$ -nál** jelentkeznek a natúr anyagoknál.

Szöveti részek egyensúlyi nedvességtartalmának maximális különbségei - Ad1		
Gőzölés ideje	Max. különbség helye	Max. különbség értéke
natúr	szijács–gest/H=98%	4,91%
natúr	juv. fa–gest/H=98%	3,69%
natúr	szijács–juv. fa/H=98%	1,22%



4.6. ábra. A szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra első adszorpciónál a natúr anyagoknál



4.7. ábra. A szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra első adszorpciónál a 14 napig gőzölt anyagoknál

- ◆ *Második deszorpció folyamatnál* (CD-IV. 3. táblázat, IV. 5–8. ábrák) számottevő különbségeket 57%-tól kezdődően a natúr anyagoknál figyelhetünk meg. A magasabb H-nál a gőzöléssel csökkennek a különbségek, H=81%-nál a 14 napos gőzölésnél el is tűnnek a különbségek. **A görbék futását tekintve a szijács fut a legmagasabban, azt követi a juvenilis fa, majd a geszt.** A szijács és a juvenilis fa közti különbségek a legkisebbek, azaz hasonlóan reagálnak a kezelésre. (A maximális eltérések mint első adszorpciónál.)

- ◆ *Második adszorpciós folyamatnál* (CD-IV. 4. táblázat) szignifikáns különbségeket a $H \geq 57\%$ tartományban találunk. Itt a szijács veszi fel a legnagyobb egyensúlyi nedvességtartalmi értékeket, majd a juvenilis fa, azután a geszt következik. **A gőzölés hatására a különbségek csökkennek**, sőt $H=81\%$ -nál a 14 napos gőzölésnél el is tűnnek. A maximális különbségek a $H=98\%$ -nál a natúr anyagoknál mutatkoznak.

Szöveti részek egyensúlyi nedvességtartalmának maximális különbségei - Ad2		
Gőzölés ideje	Max. különbség helye	Max. különbség értéke
natúr	szijács–geszt/ $H=98\%$	3,70%
natúr	juv. fa–geszt/ $H=98\%$	2,62%
natúr	szijács–juv. fa/ $H=98\%$	1,07%

- ◆ *Harmadik deszorpciós folyamatnál* (CD-IV.5. táblázat) számottevő szignifikáns különbségekkel a $H \geq 57\%$ tartományban találkozunk. A gőzölés itt is csökkentette a szöveti jelleg hatását, **a legnagyobb különbségek a natúr anyagoknál mutatkoztak**. A szignifikáns különbségeket figyelembe véve ($H \geq 57\%$) a szijács veszi fel a legnagyobb ENT értékeket, azt követi a juvenilis fa, majd a geszt. (Maximális eltérések, mint második adszorpciónál)

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy:

- Minden egyes ciklusban a szijács vette fel a legmagasabb ENT értékeket, majd ezt követte a juvenilis fa, majd a geszt.
- A különbségeket összevetve kijelenthetjük, hogy a szijács és a juvenilis fa közti eltérések voltak a legkisebbek.
- A szöveti jelleg hatása csak a $H=57\%$ és a fölötti relatív páratartalmi értékeknél jelent meg.
- A gőzölés mintegy „összemosta” a különbségeket, minél hosszabb ideig tartott a gőzölés, annál kisebbek lettek a különbségek. Ez utóbbi megfigyelés hasznos lehet abból a szempontból, hogy a juvenilis fát is tartalmazó gőzölt áru nedvességeloszlása homogénebbé tehető a gőzöléssel. Valamint a szárítási folyamatoknál a szárítási intenzitásra közel azonos értékeket kapunk gesztnél és juvenilis fánál, azaz a gőzölt anyag a szárítóból kivéve homogénebb nedvességeloszlással rendelkezik, mint a gőzöletlen.
- A szijács tartalmazza a legkevesebb gesztesítő anyagot, ezért itt adódtak a legnagyobb egyensúlyi nedvességtartalmak.
- Figyelemmel a szijács magasabb egyensúlyi nedvességtartalmára az egyébként is csekély tartósságára a termék élettartamát csökkentő szijács jelenléte (gombakárosítások), bár gőzöléssel az ENT értékek közti különbségek csökkennek.

4.2.3. A ciklus hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra

A ciklusok hatásának vizsgálatára, azaz annak a kimutatására, hogy az ismételt deszorpciós, ill. adszorpciós folyamat befolyásolja-e az egyensúlyi nedvességtartalmat az CD-V. melléklet 1–10. táblázataiban bemutatott szignifikancia vizsgálatok eredményei adják meg a választ.

Külön táblázatokban kerülnek bemutatásra a deszorpciós, valamint az adszorpciós folyamat ismétlésének a hatásai az egyes relatív páratartalmak fölött. Mivel a második adszorpciós és a harmadik deszorpciós görbét 5 pontból határoztam meg, a megfelelő különbségeket is ezekhez a pontokhoz adom meg.

- ◆ *Deszorpciós görbék különbségei* (CD-V. 1–5. táblázatok) azt mutatják, **hogy a harmadik deszorpciós görbe minden ponton alatta fut a másodiknak** (lásd még I. 1–12. ábrákat). A különbségek szignifikánsak. A maximális csökkenést minden H-nál a 14 napos gőzölés esetén kapjuk: H=7%, 32%, 57%, 81%, 98%-nál rendre 0,54% (geszt), 0,53% (szijács), 0,80% (juvenilis fa), 1,20% (juvenilis fa), 3,19% (szijács).

ENT De2 > ENT De3

- ◆ *Adszorpciós görbék különbségei* (CD-V. 6–10. táblázatok) azt mutatják, hogy **a második adszorpciós görbe a teljes H tartomány fölött alacsonyabban fut az elsónél** (lásd még I. 1–12. ábrákat). A maximális különbségek a 14 napig gőzölt anyagoknál mutatkoznak: H=7%, 32%, 57%, 81%, 98%-nál rendre 0,76% (szijács), 0,78% (szijács), 0,96% (szijács), 1,03% (juvenilis fa), 3,19% (szijács). PRICHANANDA (1966) adatai szerint egy lépésben végrehajtott adszorpciónál magasabbnak kell lennie az ENT-nak, mint a több lépésben végrehajtott esetben. A különbségek itt éppen ellentétes irányúak, tehát az eltérés oka nem a lépések számában keresendő.

ENT Ad1 > ENT Ad2

Az ismétlések során kapott alacsonyabb ENT értékek mind ad-, mind deszorpciós esetben a faanyag száradása során bekövetkező szorpciós hely blokkolódással magyarázhatók. Ezt támasztja alá, hogy vákuumban és száraz környezetben történt a minták kiszáritása, ezért a szárítással együtt járó hő- és oxidációs hatás miatti ENT csökkenés elhanyagolható (SCHNEIDER ÉS RUSCHE 1973).

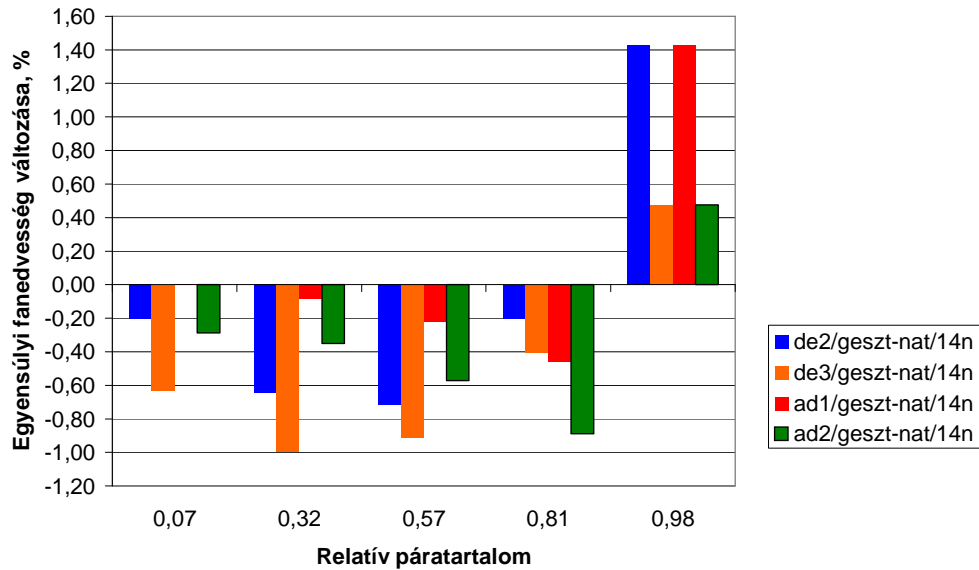
Annak vizsgálatára, hogy a gőzölésnek az **egyensúlyi nedvességtartalmat csökkentő hatása maradandó-e** külön megvizsgáltam, hogy az egyes gőzölési fokozatok ENT-ra gyakorolt hatása változik-e a ciklus ismétlésével (első–második adszorpció, második-harmadik deszorpció) Az adatokat a CD-VI. 1a.–6b. táblázatok tartalmazzák.

Amennyiben a gőzölés okozta különbségek lényegesen csökkennek, úgy arra kell gondolnunk, hogy a kezelés csak időleges változást eredményezett a fában, ha azonban nem csökkennek, úgy maradandóak a hatások, azaz a nemesítés e szempontból is elérte a célját.

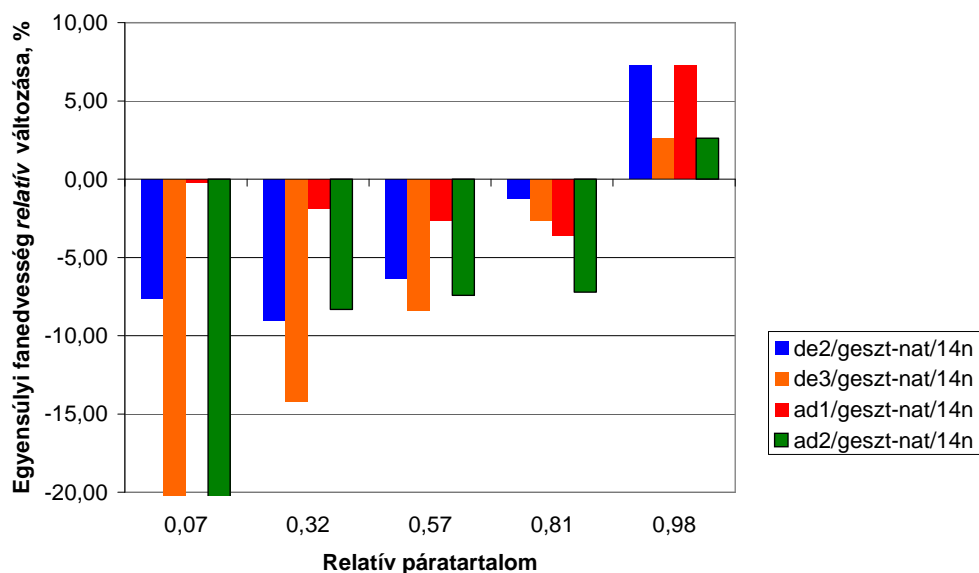
Deszorpciós folyamatnál csak a szijács esetén voltak szignifikáns különbségek 15-ből 4 esetben, ebből kettőben mérési határon belül. A két figyelembe veendő negatív előjelű érték azt mutatja, hogy a harmadik deszorpciós folyamatnál némileg még nőtt is a gőzölés miatti ENT csökkenés.

Ez utóbbi azt jelenti, hogy deszorpciós folyamatban biztosan maradandóak a változások. Adszorpciós folyamatoknál sem találunk szignifikáns pozitív különbségeket, ami arra utal, hogy a különbségek maradandóak.

A gyakorlat számára ez azt jelenti, hogy a nemesítés (ENT csökkenés) a klimatikus körülmények hatására sem változik meg (nedvesedés, száradás).



4.8. ábra. A 14 napos gőzölés hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra az egyes relatív páratartalmaknál, ciklusonkénti összehasonlításban a **gesztnél**



4.9. ábra. A 14 napos gőzölés hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra az egyes relatív páratartalmaknál, ciklusonkénti összehasonlításban a **gesztnél, relatív koordináták** mellett

A VI. 1–18. ábrákon azt figyelhetjük meg, hogy az egyes szorpciós ciklusokban hogyan alakul a gőzölés hatása abszolút és relatív koordináták mellett. A relatív koordináta ez esetben a $[(ENT_{\text{natúr}} - ENT_{\text{gőzölt}}) / ENT_{\text{natúr}}] * 100$ összefüggést takarja. Mint már említettük a negatív értékek ENT csökkenést jelentenek. Érdekes megfigyelni, hogy a legnagyobb abszolút értelemben vett változások (4.8. ábra) a H=81–98%-os tartományban adódnak, míg a relatív koordináták mellett a H=7%(32%)-nál kapjuk a legnagyobb értékeket (4.9. ábra). Bár ezen H-nak a gyakorlat számára látszólag nincs különösebb jelentősége, mégis nagyon fontos az ún. monomolekuláris (kémiaailag kötött) víz szempontjából. Az adatok azt mutatják, hogy 6, ill. 14 napos gőzölés hatására a nagy kötési energiájú szorpciós helyek száma csökken. Ebből a fa vízzel (OH-csoportot tartalmazó poláros vegyületekkel) szembeni affinitásának csökkenésére következtethetünk. Az itt érzékeltetett kérdéseket részletesebben később a 4.4.2. fejezetben tárgyaljuk.

4.3. A HISZTERÉZIS VÁLTOZÁSA A GŐZÖLÉS, A SZÖVETI JELLEG ÉS A CIKLUSOK SZERINT

A hiszterézis értékeket két teljes hiszterézis hurokból számítottam ki:

- ◆ első ciklus: első adszorpciós és a második deszorpciós ENT-k különbsége,
- ◆ második ciklus: a második adszorpciós és a harmadik deszorpciós ENT-k különbsége.

A hiszterézis alapstatisztikai értékelését, ill. az adszorpciós/deszorpciós ENT arányát az ún. R/D hányadost (reszorpció/deszorpció) a VII. melléklet 1–2. táblázatai tartalmazzák.

A hiszterézis értékek nem tekinthetők valódi anyagjellemzőnek, mivel azt számtalan körülmény befolyásolja (pl.: faanyag előtörténete, az izotermák mérési eljárása, a mérés pontossága és időtartama, kiinduló fanedvesség, feszültségállapot, próbatest mérete, stb.). Jelen vizsgálatok során nagy hangsúlyt fektettem arra, hogy a tesztanyag előtörténete, próbatestek mérete, ill. a mérési körülmények állandók legyenek. Így a hiszterézis értékét már csak a gőzölés módosíthatja. A második hiszterézis hurok felvételénél 5 pontot mértem ki (ellentétben az első hurok 8 pontjával) az izotermán, PRICHANANDA (1966) szerint ez a különbség azonban csak néhány százados eltérést okozhat a hiszterézis értékében. A variancia % értékeket tekintve elmondhatjuk, hogy azok igen kedvezőek, így viszonylag kis eltérések is igazolhatók lesznek statisztikailag.

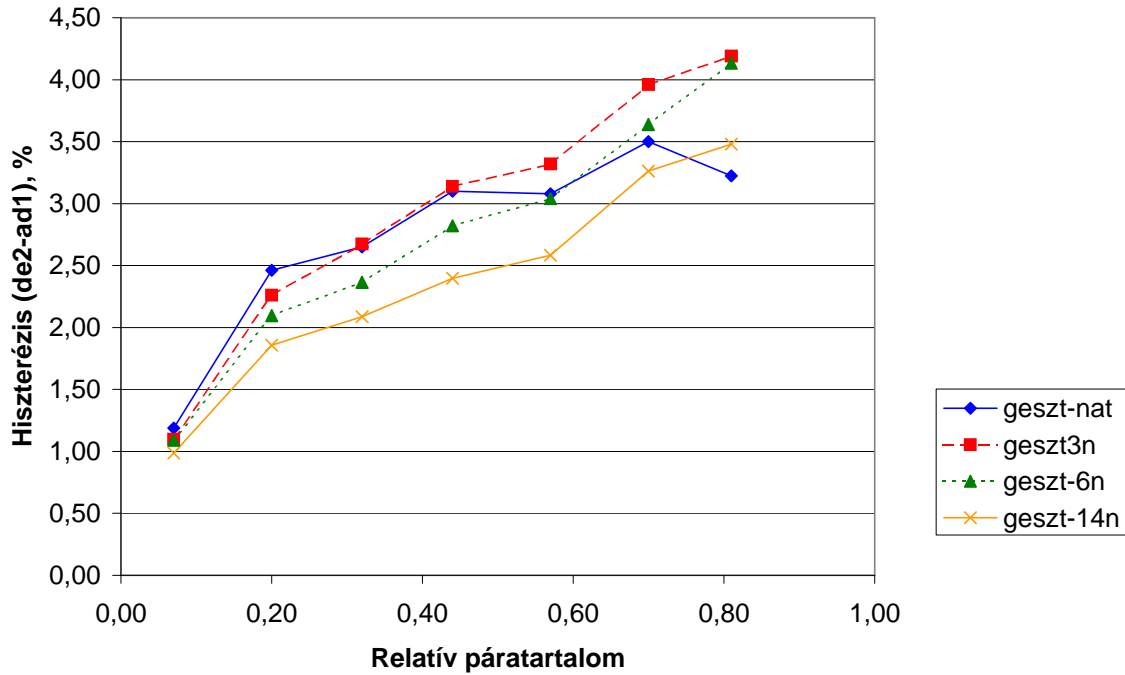
4.3.1. A gőzölési idő hatása a hiszterézis értékekre

Az *első ciklusra jellemző* hiszterézis értékeket a relatív páratartalom függvényében a VIII. 1–6. ábrák mutatják. (A VIII. 1–3. ábrák az abszolút hiszterézis értékeket, míg a VIII. 4–6. ábrák a natúr anyag értékeitől való eltéréseket mutatják). A hasonlóságok miatt a mellékletekben csak az első ciklus grafikonjait közlöm. A szignifikancia vizsgálatok eredményeit a CD-VIII. 1–6. táblázatokban foglaltam össze.

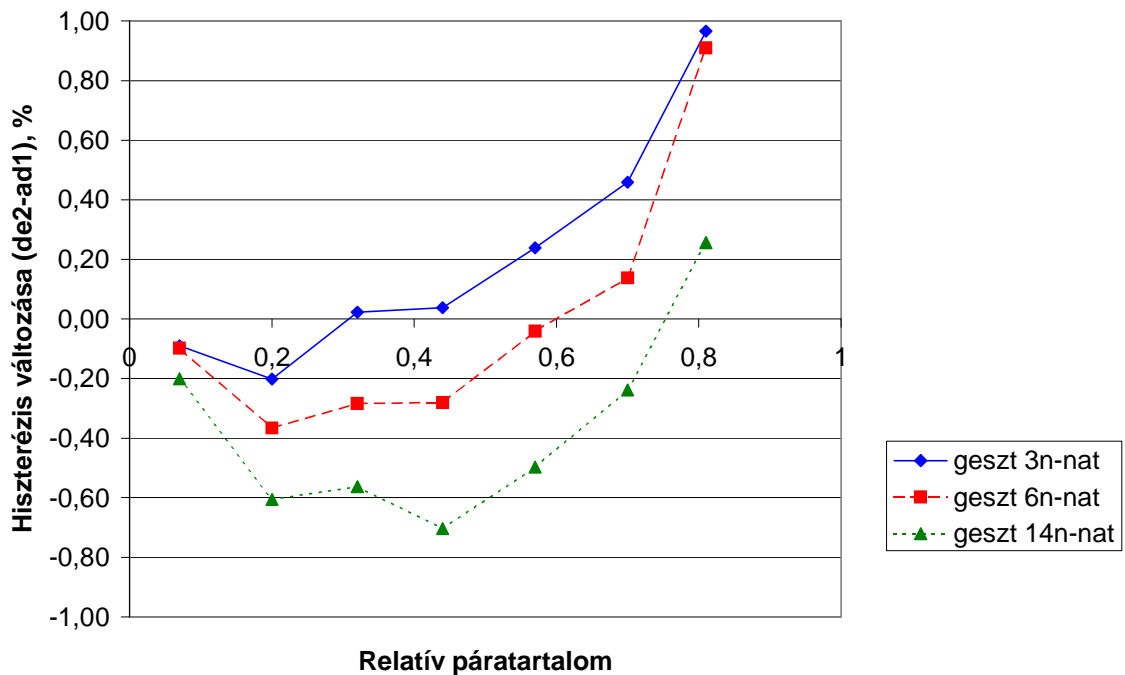
Maximális hiszterézis értékek – 1. ciklus			
Anyag	Max. %	Gőzölési idő	rel. páratartalom
Szijács	3,95	nat	81%
Geszt	3,96	3 nap	70%
Juvenilis	4,28	nat	81%

- ◆ *Szijácsnál* (VIII. 1., 4. ábra, CD-VIII. 1. táblázat) a gőzölés egyértelműen csökkentette a hiszterézis értékeket, ami 14 napos gőzölésnél szignifikánsan is megjelent.
- ◆ *Gesztnél* (VIII. 2, 5. ábra, CD-VIII. 2. táblázat) a hiszterézis értékek csökkenése és növekedése is megfigyelhető. A **3 és a 6 napos** gőzölésnél a görbe felső szakaszán inkább **nőtt** a hiszterézis. A **14 napos** gőzölésnél már inkább **csökkenések** figyelhetők meg (4.10., 4.11. ábra)
- ◆ *Juvenilis fánál* (VIII. 3., 6. ábra, CD-VIII. 3. táblázat) a hiszterézis értékek minden gőzölési fokozatnál szignifikánsan **csökkennek**.

Gőzölés hatása a hiszterézis értékekre – 1. Ciklus			
Anyag	Max. Δ/Δ , % (rel.)	Gőzölési idő	rel. páratartalom
Szijács	-0,78/21,25	14 nap	70%
Geszt	+0,97/+30,67	6 nap	81%
	-0,70/-22,25	14 nap	44%
Juvenilis	-1,19/-28,53	14 nap	70%

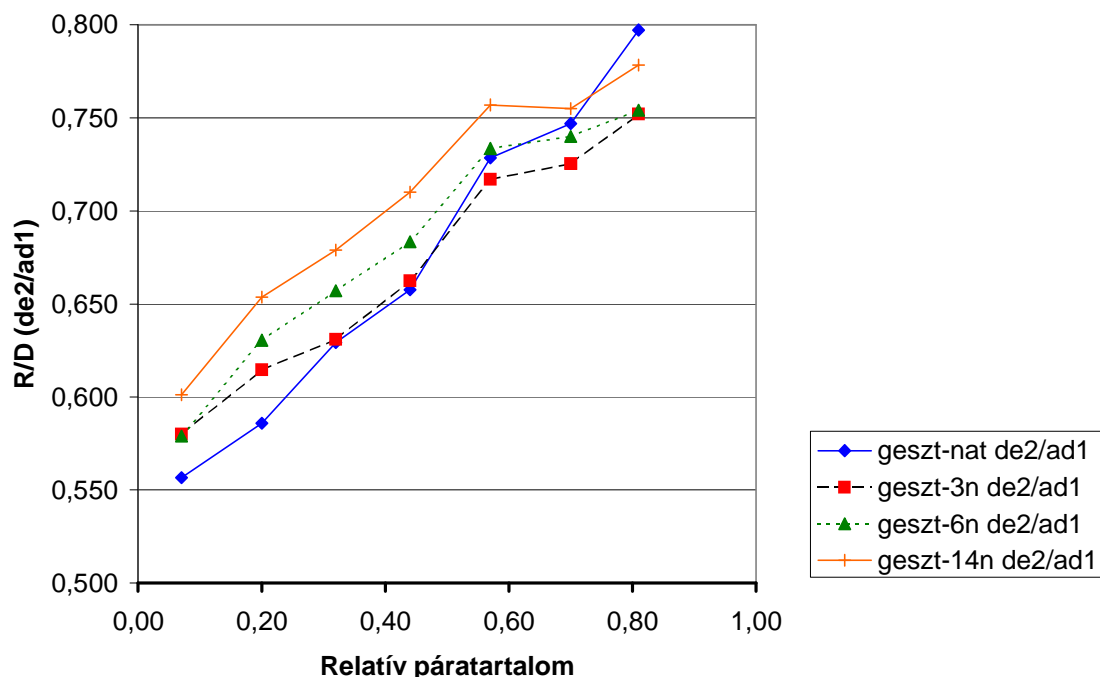


4.10. ábra. A gőzölés hatása a szorpciós hiszterézis értékeire geszt anyagnál első ciklusban



4.11. ábra. A gőzölés okozta hiszterézis különbségei geszt anyagnál első ciklusban

Az R/D értéket bemutató VIII. 7,8,9. ábrákon a legkisebb R/D hányadosokat – a legnagyobb relatív változásokat – a görbe alsó szakaszán figyelhetjük meg, vagyis csökkenő H értékekhez csökkenő R/D értékek, azaz nagyobb relatív hiszterézis változások tartoznak (4.12. ábra)



4.12. ábra. A gőzölés hatása az R/D hányadosra geszt anyagnál első ciklusban

A legnagyobb relatív változásokat szijácsnál, gesztnél és juvenilis fánál is a 14 napos gőzölés okozta.

A második ciklus jellemző görbéi hasonló lefutásúak, mint azt az első ciklusnál láttuk. A szignifikancia vizsgálatok eredményeit a CD-VIII. 4–6. táblázatokban foglaltam össze.

Maximális hiszterézis értékek – 2. ciklus			
Anyag	Max. %	Gőzölési idő	rel. páratartalom
Szijács	3,90	3 nap	81%
Geszt	3,66	3 nap	81%
Juvenilis	3,66	3 nap	81%

- ◆ Szijácsnál (CD-VIII. 4. táblázat) a 6 és a 14 napos gőzölés is okoz **szignifikáns hiszterézis csökkenést**.
- ◆ Gesztnél (CD-VIII. 5. táblázat) a görbe felső részén a hiszterézis értékek növekedése is megfigyelhető, míg **csökkenés** a görbe alsó részén.
- ◆ Juvenilis fánál (CD-VIII. 6. táblázat) a növekvő gőzölési idővel **csökkennek** a hiszterézis értékek.

A gőzölés hatása a hiszterézis értékekre – 2. Ciklus			
	Max. Δ/Δ , % (rel.)	Gőzölési idő	rel. páratartalom
Szijács	-0,40/-10,52%	14 nap	81%
Geszt	+0,66/+21,93%	3 nap	81%
	-0,64/-22,93%	14 nap	32%
Juvenilis	-0,63/-20,65%	14 nap	57%

A második ciklusnál a tendenciákat tekintve az első ciklushoz hasonló változásokat figyelhetünk meg az egyes szöveti részekben.

Mindkét ciklusra elmondható, hogy a szijácsnál és a juvenilis fánál a gőzölés szignifikánsan csökkentette a hiszterézis értékét, a növekvő gőzölés általában egyre nagyobb csökkenést eredményezett. A gesztnél a 3 és a 6 napos gőzölés emelkedést is hozott a hiszterézisben, míg a 14 napos kezelés az alacsonyabb H-knál egyértelmű csökkenést, $H=81\%$ -nál kis mértékű növekedést figyelhettünk meg.

A magasabb páratartalmak mellett ($H \geq 81\%$) a hiszterézis növekedését a gőzölés miatti kapilláris struktúra változással, konkrétan a mikrorepedések (kollapszus) miatti kapilláris térfogat növekedéssel lehet magyarázni. A jelenség magyarázatát lásd 2.2.3. fejezetben MC BAIN (IN: BARKAS, 1945). A lehetséges másik magyarázat a hidrofób anyagok kioldódása lehet, ami növeli az egyensúlyi nedvességtartalmat.

Az alacsonyabb relatív páratartalmak mellett ($H \leq 70\%$) az eltérések kémiai úton nem magyarázhatók, mivel a hemicellulózok az alacsonyabb relatív páratartalmi értékek mellett a fáéval közel azonos hiszterézist mutatnak (lásd 2.1. táblázat). A csökkenés sokkal inkább a mechanikai szilárdságok csökkenésével magyarázható a Barkas elméletnek megfelelően (2.2.3. fejezet), vagyis az anyag plasztikusabbá válik és így a zsugorodási-dagadási mozgások kevésbé korlátozottak.

A gőzölés hatására csökkenő hiszterézis-értékek a gyakorlat számára azt jelentik, hogy kevésbé fontos az, hogy ad- vagy deszorpcióval értük-e el az egyensúlyt. A gőzölés hatása ebből a szempontból kedvező.

4.3.2. A szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékekre

A szöveti jelleg (szijács, geszt, juvenilis fa) hatásának elemzéseit a CD-VIII. 7–8. táblázatok és a VIII. 10–15. ábrák mutatják be. A szöveti jelleg hatása az első és a második ciklusban hasonló tendenciákat követ, ezért grafikusan csak az első ciklus eredményeit mutatom be.

Az első ciklus során (CD-VIII. 7. táblázat):

Az eredményeket két relatív páratartalom tartományra bontva mutatom be:

I. A $H=7-70\%$ -os tartományban a legnagyobb hiszterézis értékekkel a geszt rendelkezik, majd ezt követi a juvenilis fa, végül a szijács (4.13. ábra).

A geszt-szijács különbség max. értéke: **0,70% (28,48% relatív/geszt %-ában)**, $H=20\%$, natúr anyagnál adódott.

A juvenilis fa-szijács különbség max. értéke: **0,50% (11,99% relatív/juvenilis fa %-ában)**, $H=70\%$, natúr anyagnál adódott.

A geszt-juvenilis fa különbség max. értéke: **0,49% (18,49% relatív/geszt %-ában)**, $H=44\%$, 3 napig gőzölt anyagnál adódott. A különbségek itt azonban nem olyan egyértelműek, találunk a gesztét meghaladó hiszterézis értékeket is.

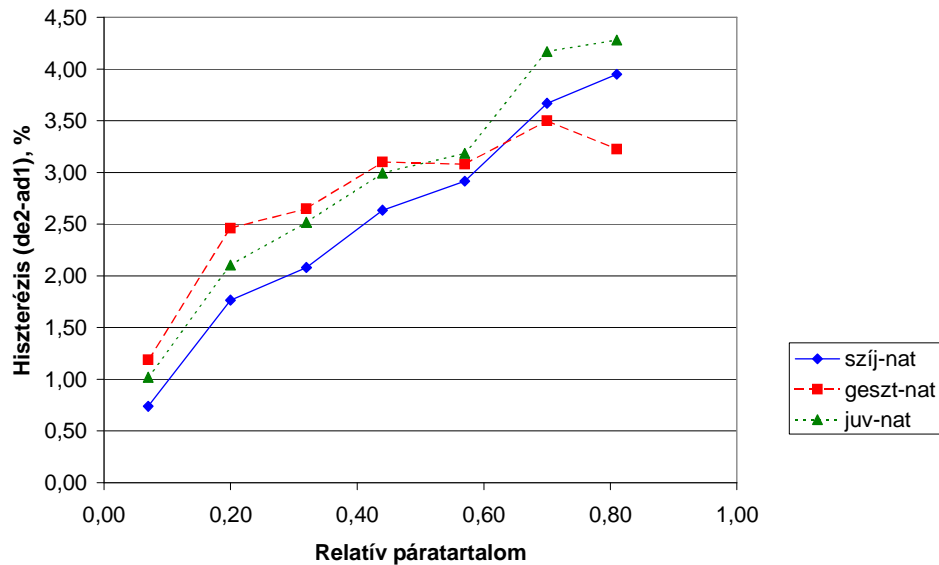
II. A $H=81\%$ -nál a tendencia natúr anyagnál megfordul: a legnagyobb hiszterézise a juvenilis fának van, aztán a szijács, végül a geszt következik (4.13. ábra). A gőzölteknél nem egyértelmű a tendencia

A geszt-szijács különbség max értéke: **-0,72% (-22,29% relatív/geszt %-ában)**, natúr anyagnál adódott.

A juvenilis fa-szijács különbség max. értéke: **-0,55% (-14,55% relatív/juvenilis fa %-ában)**, natúr anyagnál adódott.

A geszt-juvenilis fa különbség max. értéke: **-1,06% (-24,76% relatív/geszt %-ában)**, natúr anyagnál adódott.

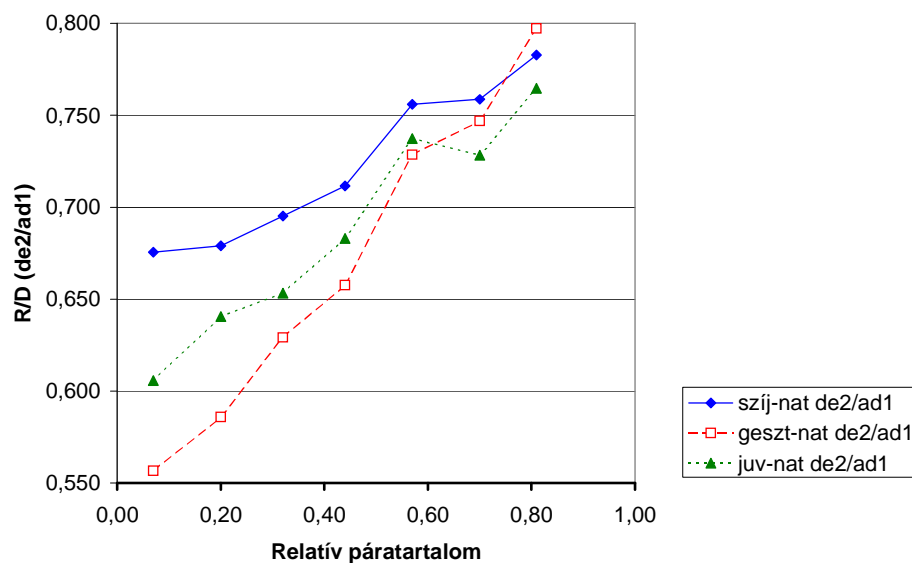
A gőzölés csökkenti a szöveti jellegből fakadó különbségeket.



4.13. ábra A szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékére natúr anyagnál, első ciklusban
Az előző oldalon olvasottakat a következő táblázatban összegzem:

Szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékére – 1. Ciklusban				
	H = 7–70%		H = 81%	
Gőzölési idő	Eltérés helye	Max. Δ %, rel.	Eltérés helye	Max. Δ %, rel.
natúr	G>Sz	28,48%	G<Sz	22,29%
natúr	J>Sz	11,99%	J<Sz	14,55%
3 nap	G>J	18,49%	G<J	24,76%

Az R/D értékeket VIII. 12–15. ábrákon figyelve H=7–57(70)%-ig a szijács rendelkezik a legnagyobb értékekkel, ezt követi a juvenilis fa, majd a geszt. A legnagyobb különbségeket az alacsonyabb H-k mellett figyelhetjük meg. **Azaz relatív értelemben is a geszt rendelkezik a legnagyobb hiszterézissel (alacsony R/D hányados), majd azt követi a juvenilis fa, végül a szijács következik (4.14. ábra)**



4.14. ábra. A szöveti jelleg hatása az R/D hányadosra natúr anyagnál első ciklusban

A második ciklus során (CD-VIII. 8. táblázat):

I. A H=7–70%-os tartományban a legnagyobb hiszterézis értékekkel a geszt rendelkezik, majd ezt követi a juvenilis fa, végül a szijács.

A *gestt-szijács különbség* max. értéke: **0,74%** (**36,1%** relatív/geszt %-ában), H=32%, natúr anyagnál adódott.

A *juvenilis fa-szijács különbség* max. értéke: **0,40%** (**16,32%**/juvenilis fa %-ában relatív), H=32%, natúr anyagnál adódott.

A *gestt-juvenilis fa különbség* max. értéke: **0,41%** (**16,73%** relatív/geszt %-ában) (a natúrnál 0,34%), H=32%, 3 napig gőzölt anyagnál adódott.

II. A H=81%-nál a tendencia natúr anyagnál megfordul: a legnagyobb hiszterézise a szijácsnak van, aztán a juvenilis fa, végül a geszt következik. A gőzölteknél nem egyértelmű a tendencia.

A *gestt-szijács különbség* max értéke: **-0,79%** (**-26,25%** relatív/geszt %-ában), natúr anyagnál adódott.

A *juvenilis fa-szijács különbség* max. értéke: **0,38%** (**-11,11%** relatív/juvenilis fa %-ában), natúr anyagnál adódott.

A *gestt-juvenilis fa különbség* max. értéke: **-0,42%** (**-13,62%** relatív/geszt %-ában), natúr anyagnál adódott.

Akárcsak az első ciklusnál, itt is csökkenti a gőzölés az anyag jellegéből fakadó különbségeket.

Az R/D értékeket illetően ugyanazt a tendenciát kaptam, mint az első ciklusnál. A különbségek azonban az alsó relatív páratartalmak mellett is csökkentek a gőzölés hatására.

Szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékére – 2. Ciklusban				
	rp. = 7–70%		rp. = 81%	
Gőzölési idő	Eltérés helye	Max. Δ %, rel.	Eltérés helye	Max. Δ %, rel.
natúr	G>Sz	36,1	G<Sz	26,25
natúr	J>Sz	16,32	J>Sz	11,11
3 nap	G>J	16,73	G<J	13,62

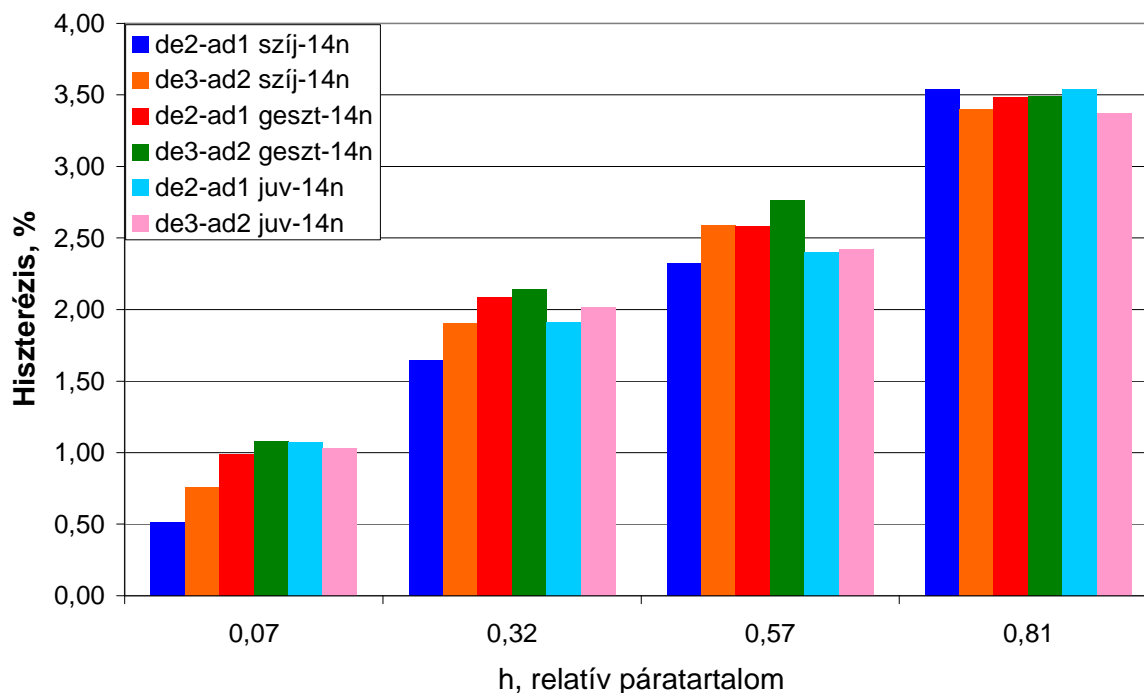
Mindkét ciklusra elmondható, hogy natúr anyagoknál a H=7–70%-os tartományban a geszt rendelkezik a legnagyobb hiszterézis értékekkel, majd ezt követi a juvenilis fa, végül a szijács. H=81%-nál a geszt rendelkezik a legkisebb hiszterézissel. A gőzölt anyagoknál a H=81%-nál a különbségek „összemosódnak”, azaz nem szignifikánsak.

A megfigyelt jelenség magyarázata a következő: a geszt magasabb rugalmassági modulusszal rendelkezik, mint a szijács, vagy a juvenilis fa, ennél fogva a zsugorodási-dagadási feszültségek nagyobbak lesznek. Így a Barkas modell szerint a hiszterézis értékek is magasabbak. A jelenség ezek szerint ott jelentkezik a legintenzívebben, ahol a méretváltozások a legjelentősebbek. KEYLWERTH (1964) szerint ez a tartomány a szorpciós izoterma középső 1/3-a, azaz esetünkben a H=32–70%-os szakaszra tehető. Az adatokat figyelve valóban itt kapjuk a maximális eltéréseket. A 81%-os relatív páratartalom (ill. a fölötti) mellett a méretváltozások nem olyan jelentősek, a különbségeket elsősorban a hidrofób gesztesítő anyagok jelenlétében kell keresnünk.

A geszt magasabb hiszterézis-értéke a gyakorlatban azt jelenti, hogy a többi szövethez képest fokozottan figyelni kell arra, hogy az egyensúlyt ad- vagy deszorpció útján értük-e el.

4.3.3. A ciklus hatása a hiszterézis értékekre

A két teljes hiszterézis hurok nem fedi egymást, mint azt a 4.1.3. fejezetben láttuk. Annak eldöntésére, hogy a hiszterézis értéke változik-e az ismétlés hatására, szignifikancia vizsgálatokra került sor. Az eredményeket a CD-VIII. 9–11. táblázatok és a VIII. 16–19. ábrák tartalmazzák. A különbségeket a $H=7/32/57/81\%$ -os helyeken, azaz a közös pontokon számítottam ki. Példaként a 14 napig gőzölt anyagok grafikonját mutatom be (4.15. ábra).



4.15. ábra. A ciklus hatása a 14 napig gőzölt (szijács, geszt, juv. fa) minták hiszterézisére az egyes relatív páratartalmaknál

- ◆ $H=7\%$ -nál az első ciklushoz képest szijácsnál, gesztnél és juvenilis fánál is nőtt a hiszterézis értéke. A maximális **növekedés: 0,25% (33,80% relatív/az első ciklus %-ában) 3 napig gőzölt szijácsnál** adódott.
- ◆ $H=32\%$ -nál minden szövetnél szignifikáns növekedések figyelhetők meg. A maximális **növekedés: 0,26% (15,85% relatív/ az első ciklus %-ában) 14 napig gőzölt szijácsnál** adódott.
- ◆ $H=57\%$ -nál. a maximális **növekedés: 0,27% (11,63% relatív/az első ciklus %-ában) 14 napig gőzölt szijácsnál** adódott. Gesztnél és juvenilis fánál növekedés és csökkenés is megfigyelhető. Növekvő gőzölési idővel növekszik a második ciklusban mért hiszterézisek értéke.
- ◆ $H=81\%$ -nál minden szövetnél szignifikáns csökkenések figyelhetők meg. A maximális **csökkenés: -0,86% (-25,90% relatív/az első ciklus %-ában) natúr juvenilis** anyagnál adódott.

A fentieket a következő táblázatban összegzem:

Ciklus hatása a hiszterézisre			
Relatív páratartalom, %	Szijács	Geszt	Juvenilis fa
7%	1. Cikl<2. Cikl.	1. Cikl<2. Cikl.	1. Cikl<2. Cikl.
32%	1. Cikl<2. Cikl.	1. Cikl<2. Cikl.	1. Cikl<2. Cikl.
57%	1. Cikl<2. Cikl.	1. Cikl<>2. Cikl.	1. Cikl<>2. Cikl.
81%	1. Cikl>2. Cikl.	1. Cikl>2. Cikl.	1. Cikl>2. Cikl.

A $H=7-57(70)$ %-os tartományra elmondható, hogy a megismételt ciklus szignifikánsan növeli a hiszterézis értékét mind a szijácsnál, mind a gesztnél, mind a juvenilis fánál. A gőzölt anyagoknál általában nagyobbak a különbségek, de a mérési határhoz közeli, gyakorlatilag nem jelentősek.

A $H=81\%$ -nál a hiszterézis érték csökkenését figyelhettük meg, ami arra utalhat, hogy az ismételt zsugorodási-dagadási ciklus során az anyag képlékenyebbé vált. Tehát a belső feszültségek egy részét relaxáció útján leépítette.

4.4. A SZORPCIÓS IZOTERMÁK LEÍRÁSA A KÜLÖNBÖZŐ SZORPCIÓS MODELLEKKEL ÉS A BELŐLÜK LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

A modellek együtthatóit a legkisebb négyzetek elvével határoztam meg, később felsorolva a korrelációs együtthatókat és a maradéktagokat.

A korrelációs együtthatók, ill. a görbék tanulmányozásával eldönthető, hogy mely H tartományokra alkalmasak az egyes modellek és azok közül is melyik illeszkedik a legjobban a pontokra. Az illeszkedés szorossága a mérési pontok közötti interpolálásakor fontos, pl. szárítási folyamatok modellezésénél. A korreláció szorosságán kívül az is nagyon fontos, hogy az eredmények magyarázhatók-e az elméletek alapjául szolgáló fizikai jelenségekkel.

A következőkben az egyes modellek elemzéseit mutatom be, követeve a 2.3. fejezetben alkalmazott sorrendet.

4.4.1. BET-modell

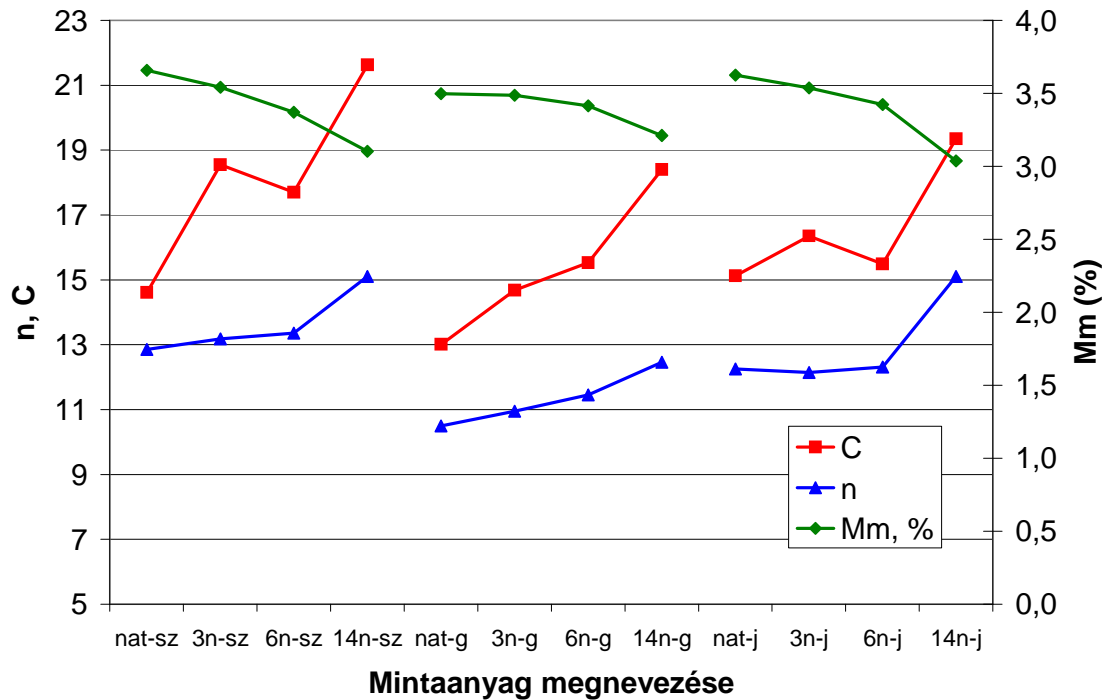
Az izoterma kimért pontjaira a 2.3. egyenletet illesztettem. A görbék együtthatóit, ill. a 2.3.1. fejezetben leírt mennyiségeket a IX. melléklet 1-2. táblázatai tartalmazzák. A IX. 1. táblázatban szorpciós folyamatokként figyelhetjük meg az együtthatókat és a számított mennyiségeket a korrelációs együtthatókkal, valamint az illesztés maradéktagjaival. Az együtthatóban bekövetkezett abszolút és relatív %-os változásokat a IX. 2. táblázat tartalmazza. A Δ a gőzölt-natúr különbséget jelöli, a Δ % jelölés a natúr anyag értékének %-ában kifejezett változást mutatja. A IX. 1-6. ábrákon a modell illeszkedését figyelhetjük meg a natúr és a 14 napig gőzölt anyagokra a szijácsnál, a gesztnél és a juvenilis fánál. A IX. 7-10. ábrákon a gőzölési időnek az együtthatókra és a számított mennyiségekre gyakorolt hatását figyelhetjük meg a második adszorpciós és a második deszorpciós folyamatban.

- ◆ M_m (%) – monomolekuláris réteg víztartalmának értékei és a gőzölés hatására bekövetkezett változások abszolút és %-os értéke (IX. 7-8. ábrák, 4.16. ábra)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
M_m (%) max.	5,95	de2 3n geszt	3,96	ad2 nat juv
M_m (%) min.	4,06	de1 14n szijács	2,75	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -tól	+0,54/+10,49%	de1 3n geszt	-0,01/-0,32%	ad2 3n szijács
Δ/Δ % -ig	-1,58/-27,99%	de1 14n szijács	-0,94/-25,64%	ad2 14n juv

Adszorpciós folyamatokra alacsonyabb értékeket kaptunk, mint deszorpcióra.

Mint azt a fenti táblázatból is kivehetjük a 3 napig gőzölt geszt kivételével mindenütt **csökkennek a monomolekuláris víztartalmi értékek a gőzölés hatására. A legnagyobb csökkenések a szijácsnál és a juvenilis fánál voltak tapasztalhatók.**



4.16. ábra. A C, n, M_m együttthatók változása a gőzölési idő függvényében **első adszorpciónál- BET7**

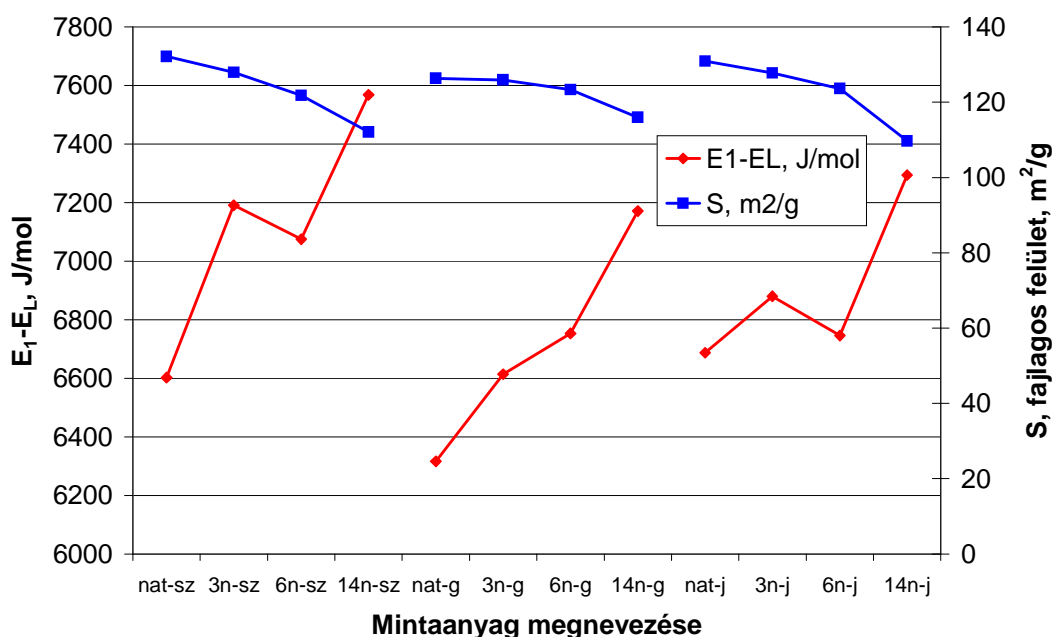
MATEJAK (1973) tölgyre 4,6%, bükkre 5,5%, erdeifenyő szijácsra 5,1%, erdeifenyő gesztre 5,9% monomolekuláris víztartalmat állapított meg adszorpció folyamat során. BARISKA (1974) nyír vízgőz-adszorpciójára 4,6–5,0%-os értékeket határozott meg. A saját vizsgálataimnál az akácra ennél alacsonyabb értékek adódtak, ez arra utal, hogy az akác sejtfalában kevésbé aktív, ill. kisebb számú elsődleges szorpció hely van. Gesztre az általam végzett kísérleteknél is magasabb M_m értékek adódtak, mint szijácsra. További vizsgálataim során Matejak hőkezelés hatására az M_m érték csökkenését figyelte meg, amit saját vizsgálataim is igazolnak. A csökkenést a mikrofibrillán belüli OH-hidas kötések számának növekedésével (szorpció hely blokkolódással) lehet magyarázni.

- ◆ S (m^2/g) fajlagos belső felület értékei és a gőzölés hatására bekövetkezett változások abszolút és %-os értéke (IX. 9–10. ábrák, 4.17. ábra)

	Deszorpció folyamat	Anyag	Adszorpció folyamat	Anyag
S max., m^2/g	214,78	de2 3n geszt	133,28	ad2 nat juv
S min., m^2/g	146,59	de1 14n szijács	99,35	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -tól	+19,49/+10,49%	de1 3n geszt	-0,41/-0,32%	ad2 3n szijács
Δ/Δ % -ig	-56,98/-27,99%	de1 14n szijács	-33,93/-17,37%	ad2 14n juv

Mint azt a 4.17. ábrán is megfigyelhetjük, a belső felület a gőzölés hatására csökken.

MATEJAK (1973) adszorpció folyamat során tölgyre és bükkre $198 m^2/g$, erdei fenyő szijácsra $214 m^2/g$ belső fajlagos felületet állapított meg, azaz jóval magasabbat, mint ami saját méréseimnél az akácra megállapítottam.



4.17. ábra. A szorpciós hő és a fajlagos felület változása a gőzölési idő függvényében **első adszorpciónál- BET**

Az M_m és az S értékek csökkenéséből arra következtethetünk, hogy a gőzölés hatására az elsődleges szorpciós helyek blokkolódnak. Az adszorpciós folyamatoknál alacsonyabb fajlagos felületet kaptunk, mint deszorpciónál ennek oka az lehet, hogy adszorpciónál az első vízmolekulák igen komoly nyomásnak vannak kitéve ($\rho > 1 \text{ g/cm}^3$), ezért itt még a későbbi nedvességfelvétel során (ahogy a fa dagad) is rakódhatnak be elsődlegesen kötött vízmolekulák, melyeket a modell már nem mint elsődleges vizet mutat. Ez okozhatja az alacsonyabb M_m és S értékeket.

◆ n – a vízrétegek száma (IX. 7–8. ábrák, 4.16. ábra)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
n max.	24,80	de1 14n szijács	15,10	ad1 14n szijács
n min.	5,63	de3 nat geszt	9,79	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól	-0,25/-2,82%	de1 3n geszt	-0,11/-0,91%	de1 3n juv
Δ/Δ % -ig	+14,18/+133,65%	de1 14n szijács	+3,97/+37,22%	ad2 14n juv

A gőzölés hatására általában nőtt a vízrétegek száma, ami arra utal, hogy a magasabb relatív páratartalmi tartományokhoz tartozó mikropórusokat tekintve a gőzölés lazította a fa szerkezetét. A lazulás oka lehet a vízoldható gesztesítő anyagok kioldódása, ill. a mikrorepedések megjelenése. Eltekintve az első deszorpciós görbétől a legnagyobb százalékos és abszolút növekedéseket a juvenilis fánál figyelhetjük meg (IX. 2. táblázat), a szijács és a geszt megközelítően azonos változásokat mutat. **Ebből arra következtethetünk, hogy a juvenilis fában kevésbé rögzültek a gesztesítő anyagok, ill. a közismerten nagyobb növekedési feszültségekkel rendelkező anyagban halmozottan jelentkeztek a mikrorepedések. Ez is alátámasztja azt a jólismert tény, hogy a juvenilis fa kevésbé tartós és szilárdsága is csekélyebb, mint a geszté.**

A IX. 12. ábrát figyelve egyértelműen látszik, hogy az n értéke a magasabb relatív páratartalmaknál van leginkább hatással az izoterma alakjára. Az alacsonyabb relatív páratartalmaknál a C együtthatóra a legérzékenyebb a modell (IX. 11. ábra).

◆ C - együttható értéke

A tételes elemzést mellőzve az alábbiakat állapíthatjuk meg: az első és a második deszorpció, ill. az első adszorpció esetén a 14napos gőzölés rendre nagyobb értékeket eredményezett, mint a natúr, az utolsó két szorpciós folyamatnál (ad2, de3) nincs egyértelmű összefüggés.

◆ E_1-E_L - tiszta szorpciós hő (C együtthatóból számítással)

Értékeit grafikusán a IX. 9–10. ábrák és a 4.17. ábra mutatják. Az első három szorpciós folyamatban (de1, ad1, de2) a 14 napos gőzölés rendre nagyobb értékeket eredményezett a natúrhoz képest. **Tehát ezen folyamatoknál a gőzölés növelte a szorpciós hőt.** Az utolsó két szorpciós folyamatnál (ad2, de3) nem mutatkozik egyértelmű összefüggés.

Mint azt a IX. 11, 12. ábrák is mutatják a együtthatók közül a C változására a legkevésbé érzékeny a modell, emiatt a belőle számolt E_1-E_L mennyiség is kevésbé megbízható. A növekvő szorpciós hő az elsődleges szorpciós helyek számának növekedését jelentené, ami az elsődleges víztartalom (M_m) növekedését feltételezi, ennek azonban épp az ellenkezőjét tapasztaljuk. Így tehát BET elméletből meghatározott szorpciós hőt csak tájékoztató jellegű értéként kezelhetjük.

A szorpciós hő értékeit és a gőzölés hatását (Δ) az alábbiakban összegzem:

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
E_1-E_L max. J/mól	10435,80	de1 14n szijács	7568,28	ad1 14n szijács
E_1-E_L min. J/mól	4855,35	de3 14n szijács	5119,47	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól	-1191/-15,77%	de1 3n geszt	-234/-4,16%	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -ig	+4032/62,97%	de1 14n szijács	+966/+14,63%	ad1 14n szijács

A BET-elméletnek megfelelően – elhagyva a további vízrétegek megkötődéséből származó hőt – 6000–10000 J energia szabadul föl egy mól víz megkötődésekor. A 2.3.7. fejezetben bemutatott –3–50 KJ/mól-os elsődleges kötési energiákból következik, hogy az elsődleges vízréteg megkötődésekor az akácnál is hidrogénhidas kötések játszik a döntő szerepet.

MATEJAK (1973) bükkre 5796 J/mól, tölgyre 4986 J/mól, erdeifenyő szijácsra 5796 J/mól, erdeifenyő gesztre 5544 J/mól tiszta adszorpciós hőt határozott meg. Az általam meghatározott értékek nagyságrendileg megfelelnek a tölgy és a bükk szorpciós hőjének.

Gyakorlati mérések szerint (KAJITA, 1976) az alacsony értékek a kevésbé higroszkópos fáknál adódtak, ill. azoknál, amelyek alacsonyabb rosttelítettségi ponttal rendelkeztek.

Adszorpciós folyamatoknál nagyobb szorpciós hőt figyelhetünk meg, mint deszorpciónál. Hasonló eredményre jutott BARISKA (1978) bükk faanyag NH_3 -val való kezelésénél.

A szöveti jelleg és a szorpciós hő között nem mutatkozik egyértelmű összefüggés.

◆ Illeszkedésvizsgálat

A IX. 1. táblázat utolsó két oszlopában az R^2 -et és az illesztés maradéktagját figyelhetjük meg.

Az R^2 értéke deszorpciónál: 0,98905 (de1 6n szijács)–0,99998 (de3 nat juv)
adszorpciónál: 0,98855 (ad1 14n szijács)–0,99696 (ad2 nat geszt).

A maradéktag deszorpciónál: 0,005 (de3 nat juv)–15,818 (de1 14n szijács)
adszorpciónál: 0,744 (ad2 nat geszt)–4,894 (ad1 14n szijács).

A korreláció tehát igen szorosnak mondható. A IX. 1.,2. táblázatokból kivehető, hogy a legnagyobb maradéktag értékeket a 14 napos gőzölés adja, ez főleg az első deszorpció folyamatra igaz. A modell a 70% relatív páratartalom fölötti hirtelen ENT emelkedést csak „késve” követi, így $H=81\%$ -nál viszonylag nagy eltérés adódik.

A IX. 1–6. ábrákat figyelve megállapíthatjuk, **hogy a $H=20\text{--}70\%$ -os tartományban a szorpció folyamatától függetlenül minden anyagmintára jól alkalmazható a BET-modell.** A szárítási folyamatoknál fontos első deszorpció görbék felső szakaszán kevésbé jól illeszkedik a modell.

Az adszorpció folyamatoknál alacsonyabb maradéktagok adódtak, azaz a modell jobban illeszkedik a pontokra, mint deszorpciónál.

A kísérletsorozat azt is megerősítette, hogy a 70% relatív páratartalom fölött jelentkező kapilláris kondenzáció hatását a BET-modell nem képes maradéktalanul leírni.

4.4.2. DENT-modell

A Dent modellt részletesen a 2.3.2. fejezetben tárgyaltuk. A mért pontokra a 2.6. egyenletet illesztettem. A kapott görbéket az I. melléklet 1–12. ábrái tartalmazzák. A X. 1-2. táblázatban a szorpció izotermák együtthatóit, a belőlük számolt mennyiségeket, valamint a görbeillesztés korrelációját és a maradéktagot figyelhetjük meg. A X.2. táblázat a X.1. táblázatban felsorolt mennyiségekben a gőzölés hatására bekövetkezett változásokat mutatja, a natúr anyaghoz képest abszolút (Δ), ill. relatív %-os ($\Delta\%$) értelemben.

A X. 1–12 ábrák a 2.3.2. fejezetben bemutatott M_1 és M_2 elsődleges és másodlagos víztartalmak alakulását mutatják a gőzölés függvényében első adszorpció és második deszorpció során.

A X. 13–24. ábrák az M_1 és M_2 nedvességtartalmakban a gőzölés hatására beállt relatív (natúr százalékában kifejezett) változásait mutatják.

A X. 25–36. ábrákon az M_1 és M_2 nedvességtartalmak ciklusonkénti változásait figyelhetjük meg, míg a X. 37–42. ábrákon a szöveti jelleg hatását figyelhetjük meg. Helytakarékoság céljából a mellékletekben csak az első adszorpció és a második deszorpció folyamatok grafikonjait mutatom be.

◆ M_0 (%) – monomolekuláris réteg nedvességtartalma (X. 43, 44. ábrák)

	Deszorpció folyamat	Anyag	Adszorpció folyamat	Anyag
M_0 max., %	13,10	de3 3n geszt	6,79	ad2 nat juv
M_0 min., %	5,21	de1 14n szijács	4,46	ad2 14n juv
Δ/Δ % -tól	+2,46/+23,10%	de3 3n geszt	-0,07/-1,26%	ad2 3n szijács
Δ/Δ % -ig	-4,71/-38,21%	de3 14n juv	-2,27/-33,75%	ad2 14n juv

A X. 43,44. ábrákon megfigyelhetjük, hogy a **gőzölés hatására az M_0 értéke csökken** (akárcsak a BET-modellnél), ez alól csak a 3 napig gőzölt geszt harmadik deszorpciós folyamata kivétel.

A szöveti jelleg szerint a juvenilis fánál és a szijácsnál (X.2. táblázat) figyelhetjük meg a legnagyobb csökkenéseket (akárcsak BET-nél). Mivel a szijács és a geszt sejtes felépítése közel azonos, feltételezhető, hogy a juvenilis fánál tapasztalt nagyobb csökkenés okát a sejtfal szerkezetében kell keresni. **A gesztelő anyagok ugyanis nem játszanak szerepet a kémiai szorpcióban.**

WANG ÉS CHO (1993) 6 fafajra nézve 4,98–9,33%-os M_0 értékeket határozott meg. A mérések természetes fa első adszorpciójára és második deszorpciójára vonatkoztak. Ezt figyelembe véve saját méréseimnél 5,21–11,13%-os M_0 értékek adódnak, ami hasonló tartományt mutat.

OKOH ÉS SKAAR (1980) 10 fafaj átlagában 5,91–8,70%-ot kapott, SKAAR (1988) 6,8–9,0%-os értékeket sorol fel faanyagra. Az akácot azonban egyik kutató sem vizsgálta, így a 11,13%-os maximális értéket elfogadhatjuk.

Meg kell jegyezni, hogy a Dent-modell az M_0 értékeket a teljes izotermáról határozza meg. Ugyanakkor tapasztalataim szerint értéke nagyban függ a legfelső (itt $H=98\%$) ENT értéktől. Mégpedig az itt mért alacsonyabb ENT magasabb M_0 -t eredményez. Ezen okok miatt a $H \geq 98\%$ -os tartományban kis mérési (H) pontatlanság is nagy hibát okoz az M_0 -ban. A modell ezen tulajdonságát a szakirodalomban nem említik. A harmadik deszorpciós folyamatban a gőzölt geszt mintáknál a $H=98\%$ -nál mért alacsony ENT miatt lett látszólag magas az M_0 . A valóságban azonban nem valószínű, hogy ilyen mértékű változás következne be a kémiaileg kötött víztartalomban. Mint minden modellnél, itt is érvényes az a megállapítás, hogy az izotermákon megfigyelt jelenségek felülbírálják a modelltől számított eredményeket.

◆ **S** (m^2/g) – fajlagos belső felület (IX. 45, 46. ábrák)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
S max., m^2/g	473,00	de3 3n geszt	243,23	ad2 nat juv
S min., m^2/g	188,28	de1 14n szijács	161,24	ad2 14n juv
Δ/Δ % -tól	+88,70/+23,10%	de3 3n geszt	-2,67/-0,79%	ad2 3n szijács
Δ/Δ % -ig	-170,21/-38,21%	de3 14n juv	-82,09/-33,75%	ad2 14n juv

WANG ÉS CHO (1993) 179–271 m^2/g értékeket közöl. Mivel S -t M_0 -ból határozzuk meg, az ott leírt megállapítások itt is érvényesek.

A gőzölés tehát a vízmolekulák számára hozzáférhető belső felület csökkenését okozza. Amennyiben a csökkenés valóban létezik, úgy annak meg kell jelenni a párafelvételi görbéken is. E dolgozat keretében ezen mérésekre nem került sor, de a Faipari Kutatóintézetben számos értékes, ilyen jellegű vizsgálatot folytattak, amelyekből az alacsonyabb affinitásra következtethetünk (BARLAI ÉS TSAI, 1966). A belső felület csökkenését tényként elfogadhatjuk.

◆ **b₁** és **b₂** együtthatók (X. 43, 44. ábrák)

b₁

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
b₁ max.	18,11	de1 14n szijács	6,95	ad1 14n szijács
b₁ min.	1,95	de3 nat szij	2,54	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól	-3,25/-48,52%	de1 3n geszt	-0,22/-6,55%	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -ig	+14,19/+361,58%	de1 14n szijács	+2,32/+50,33%	ad1 14n szijács

b₂

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
b₂ max.	0,91	de1 14n szijács	0,83	ad1 14n szijács
b₂ min.	0,46	de3 3n geszt	0,70	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól	-0,05/-9,49%	de3 3n geszt	0,00/0,00%	ad1 3n juv
Δ/Δ % -ig	+0,17/+23,16%	de1 14n szijács	+0,09/+12,07%	ad2 14n juv

A b_1 és a b_2 értékek a 14 napos gőzölés hatására növekednek (kivételesen ez alól ad2 szijács és de3 geszt). Ugyanakkor a közbenső gőzölési időknél csökkenések is megfigyelhetők.

WANG ÉS CHO (1993) $b_1 = 2,90-6,21$, $b_2 = 0,68-0,82$ értékeket határozott meg. BABIAK, CUNDERLIK ÉS KURJATKO (2000) $b_1 = 3,21-5,38$, $b_2 = 0,70-0,75$ értékeket állapított meg akác gesztjére vonatkozóan. Juvenilis fát és szijácsot azonban nem vizsgáltak és csak egy szorpciós ágat mértek ki.

♦ ΔG_1 és ΔG_2 – szabadenergia változások (X. 45, 46. ábrák)

 ΔG_1

		Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
ΔG_1	max. , J/mól	-7132	de1 14n szijács	-4773	ad1 14n szijács
ΔG_1	min. , J/mól	-1641	de3 nat szijács	-2290	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól		+1509/+31,26%	de1 3n geszt	+167/+5,56%	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -ig		-3766/-112%	de1 14n szijács	-999/-26,47%	ad1 14n szijács

 ΔG_2

		Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
ΔG_2	max. , J/mól	+1924,95	de1 3n geszt	+839,97	ad2 nat geszt
ΔG_2	min. , J/mól	+230,59	de1 14n szijács	+447,77	ad1 14n szijács
Δ/Δ % -tól		+245/+14,62%	de3 3n geszt	+0,06/+0,03%	ad1 3n juv
Δ/Δ % -ig		-639/-39,84%	de3 14n juv	-280/-35,09%	ad2 14n juv

WANG ÉS CHO (1993) – eredetiben csak b_1 és b_2 értékeket közöl – $\Delta G_1 = -2621,52 - -4496,36$ J/mól és $\Delta G_2 = +488,62 - +949,57$ J/mól értékeket ad meg 6 különböző fafajra vonatkozóan. BABIAK, CUNDERLIK ÉS KURJATKO (2000) $\Delta G_1 = -2871 - -4143,10$ J/mól és $\Delta G_2 = +708,33 - +878,20$ J/mól értékeket adott meg akácfa gesztjére vonatkozóan.

A 14 napos gőzölés a szabadenergia változásokat általában csökkentette, kivétel ez alól a második adszorpció és a harmadik deszorpció (akárcsak a BET szorpciós hőnél).

Az adszorpciós folyamatoknál alacsonyabb ΔG_1 és ΔG_2 értékek adódtak, mint deszorpciónál.
A 14 napos gőzölés a juvenilis fában okozza a legnagyobb ΔG_{1-2} változásokat.

A szorpciós hő meghatározásához a Dent-modellnél két különböző hőmérsékleten kimért izotermára lenne szükség. E mérésekre, ill. számításokra itt nem került sor, a megfelelő értékeket a 4.4.1. fejezetben a BET-modellből határoztam meg.

A X. 45, 46. ábrákról leolvasható, hogy a legnagyobb ΔG_2 értékek a gesztnél figyelhetők meg. A ΔG_1 -re vonatkozóan nem tapasztalunk különbséget szöveti részek között.

A X. 47, 48. ábrák az együtthatók változásának hatását mutatják a natúr szijács anyag első adszorpciós folyamatának példáján. A Dent-modell a b_2 -re reagál a legérzékenyebben, hatása a magasabb H-k esetén szembetűnő, a b_1 együttható csak az alsó H tartományban okoz számottevő változást.

A X. 1. táblázat utolsó két oszlopában a korrelációs együttható négyzetei és a maradéktagok figyelhetők meg.

◆ Illeszkedésvizsgálat

Az R^2 értéke deszorpciónál: 0,99698 (de2 6n geszt)–1,00000 (de3 14n szijács)
adszorpciónál: 0,99836 (ad1 14n szijács)–0,99992 (ad2 nat geszt).

A maradéktag deszorpciónál: 0,003 (de3 14n szijács)–3,553 (de1 14n szijács)
adszorpciónál: 0,018 (ad2 nat geszt)–0,704 (ad1 14n szijács).

A korreláció tehát igen szorosnak mondható és a BET-modellel ellentétben az első deszorpciós folyamatokat is igen jól közelíti. A legnagyobb maradéktag – akárcsak a BET-modellnél itt is a 14 napig gőzölt szijács első deszorpciós görbéjénél adódik (de jóval alacsonyabb érték).

Az elsődleges (M_1) és a másodlagos (M_2) víztartalom vizsgálata:

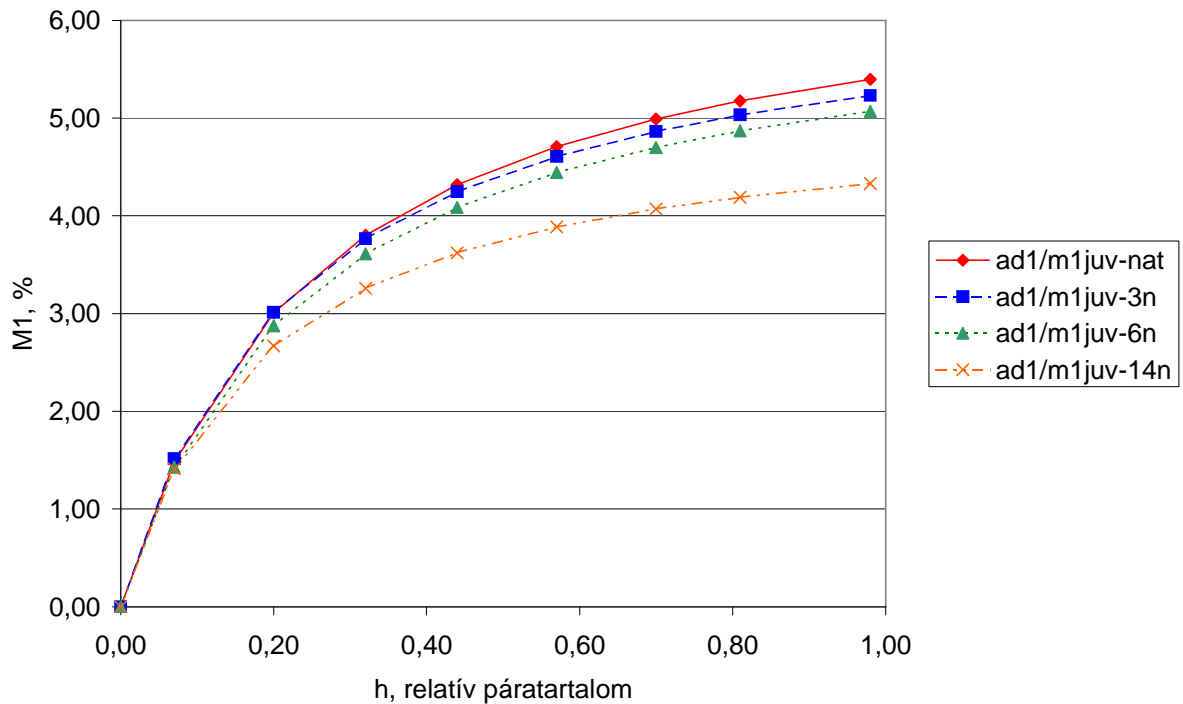
Az M_1 és az M_2 gőzölési időtől, szöveti jellegtől, és ciklusoktól való függését mutatják a X. 1–42. ábrák. A görbék vizsgálatával el lehet dönteni, hogy az izotermán tapasztalt ENT-változás az elsődleges vagy a másodlagos víztartalomban jelenik-e meg, azaz a kémiai vagy a fizikai szorpcióban következik-e be változás.

◆ Gőzölési idő hatása M_1 -re és M_2 -re (X. 1–12 és 13–24. ábrák)

A görbék futását a X. 1–12 ábrák, míg a gőzölés okozta relatív %-os változásokat a X. 13–24. ábrák mutatják ciklusonkénti bontásban.

M_1

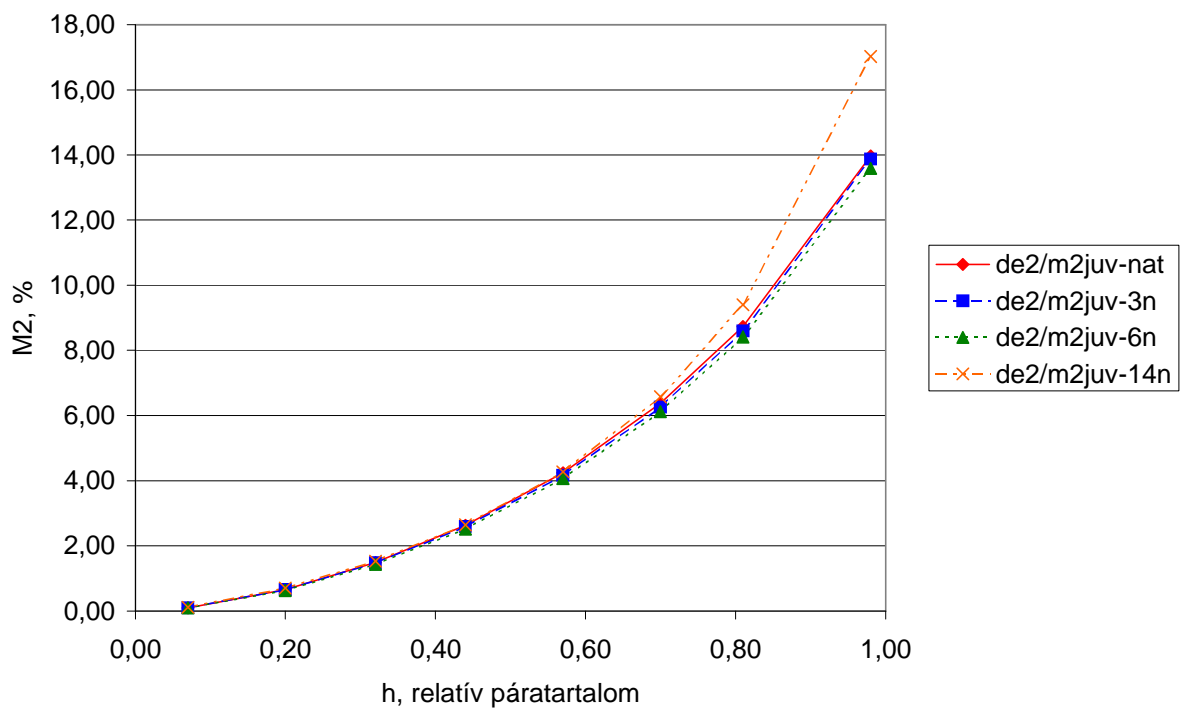
A szijácsnál (X. 1–2. ábrák) és a juvenilis fánál (X. 5–6. ábrák, 4.18. ábra) is megfigyelhető, hogy a bemutatott szorpciós folyamatoknál a natúr anyag görbéje fut a legmagasabban, alatta a sorrendben a 3/6/14 napos gőzölésnek kitett anyagok görbéi (megjegyzem, hogy ugyanezt tapasztaltam az itt nem részletezett – de1, ad2, de3 –szorpciós folyamatokra is). Gesztnél különbséget kell tenni a deszorpció és az adszorpció között. Adszorpciós folyamatoknál a geszt a szijácsnál és a juvenilis fánál tapasztalt jelenséget mutatja. A deszorpciós folyamatoknál a sorrend: 3/natur-6/14 napig gőzölt anyag, tehát a 3 napig gőzölt anyag éri el a legmagasabb monomolekuláris víztartalmat. A jelenség magyarázatához vizsgáljuk meg a III. 8. ábrát (deszorpció) és a III. 11. ábrát (adszorpció). A deszorpciós görbéken a 3 és a 6 napos kezeléssel átesett anyagok ENT értékei a kezdeti csökkenés után növekedést mutatnak, míg az adszorpciós folyamatoknál végig növekedés tapasztalható az ENT-ban. Ezek a különbségek mint azt a 4.2.1. fejezetben láttuk, csekélyek és csak egyes esetekben szignifikánsak. Ezért az M_1 érték növekedése a 3 és a 6 napig gőzölt geszt adszorpciójánál megkérdőjelezhető. A jelenség azonban mindhárom deszorpciós folyamatnál megfigyelhető, így nem lehet véletlenszerű. Magyarázatul szolgálhat, hogy a csekély mértékű gőzölés csökkentheti a fa belső feszültségeit, így a deszorpciós folyamatban nagyobb mennyiségű elsődleges víz maradhat a sejtfalban.



4.18. ábra. A **juvenilis fa** elsődleges víztartalom értékei a gőzölés és a relatív páratartalom függvényében **első adszorpciónál**- Dent

M_2

Szijaácsnál, gesztnél és juvenilis fánál is elmondható, hogy a 14 napig gőzölt anyagok görbéi futnak a legmagasabban (4.19. ábra, X. 7-12. ábra).



4.19. ábra. A **juvenilis fa** másodlagos víztartalom értékei a gőzölés és a relatív páratartalom függvényében **második deszorpciónál**- Dent

A Dent-modellel adható magyarázat szerint tehát a gőzölés csökkenti az elsődleges víztartalmat és növeli a másodlagos víztartalmat. A magyarázat szerint a csökkenő ENT tehát fokozottan csökkenő M_1 -et jelent (mivel M_2 nő). A növekvő másodlagos víztartalom a nagyobb méretű szorpciós tér jelenlétére utal. Így a fiatalítás további nemesítési lehetőséget tartogat, mivel BARISKA (1979) vizsgálatai alapján e vegyület éppen a másodlagos víztartalom csökkenését okozza.

A X. 13–24. ábrák az M_1 és az M_2 nedvességtartalmak relatív (natúrhoz viszonyított) változásait mutatják. Megfigyelhetjük, hogy a relatív értelemben is a 14 napos gőzölés okozza M_1 -ben a legnagyobb csökkenést, míg M_2 -ben a legnagyobb növekedést.

◆ **A ciklus (ismétlés) hatása M_1 -re és M_2 -re (X. 25–36. ábrák)**

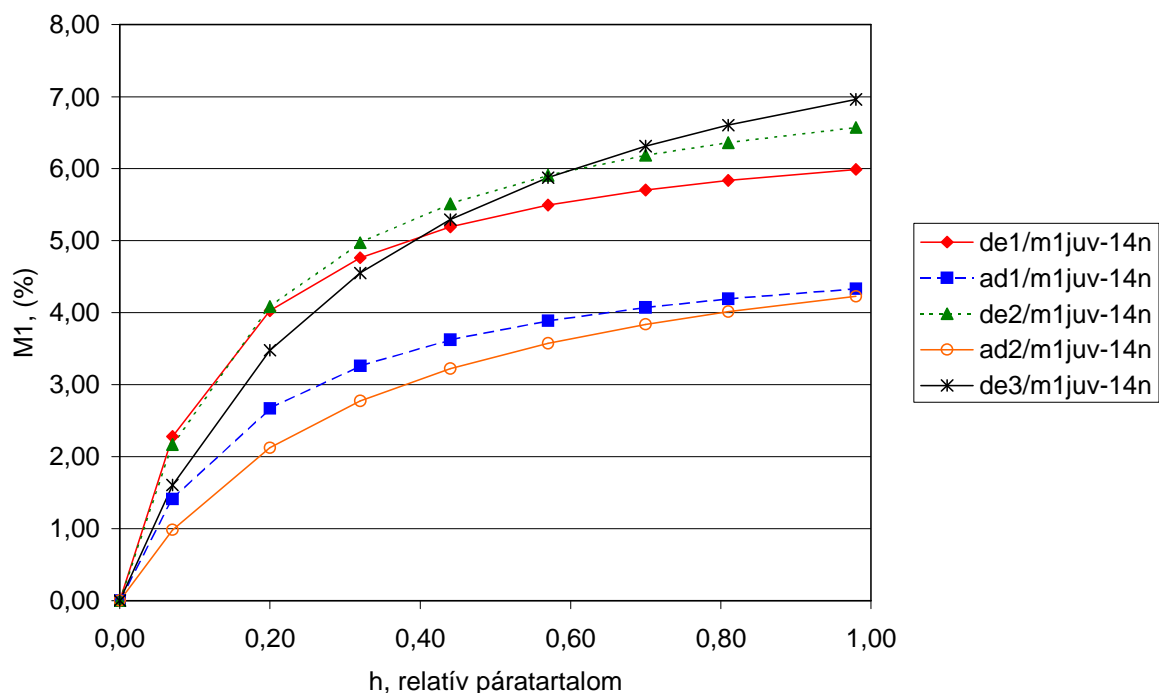
M_1

A X. 25–30. ábrákról leolvasható, hogy:

- deszorpciós folyamatoknál adódnak a legnagyobb M_1 értékek.
- A szorpciós ciklus ismétlése
 - a magasabb H mellett növeli M_1 értékét, a növekvő sorrend: de1/de2/de3, míg
 - alacsonyabb H mellett csökkentett, különösen a gőzölt anyagoknál figyelhető meg a de1/de2/de3 csökkenő sorrend;
- adszorpciós folyamatoknál adódnak a legkisebb M_1 értékek. Megfigyelhetjük továbbá, hogy:
 - a natúr, a 3 és 6 napig gőzölt anyagoknál $H \geq 50\%$ -nál az ismétlés növelte, míg $H \leq 50\%$ -nál az ismétlés csökkentette M_1 értékét (X. 25–27),
 - a 14 napig gőzölt anyagoknál az ismétlés a teljes H tartományban csökkentette az M_1 értékét (4. 20. ábra).

Az adszorpciós folyamatban megfigyelt változások nagyságrenddel elmaradnak a deszorpciós tapasztaltakkal szemben.

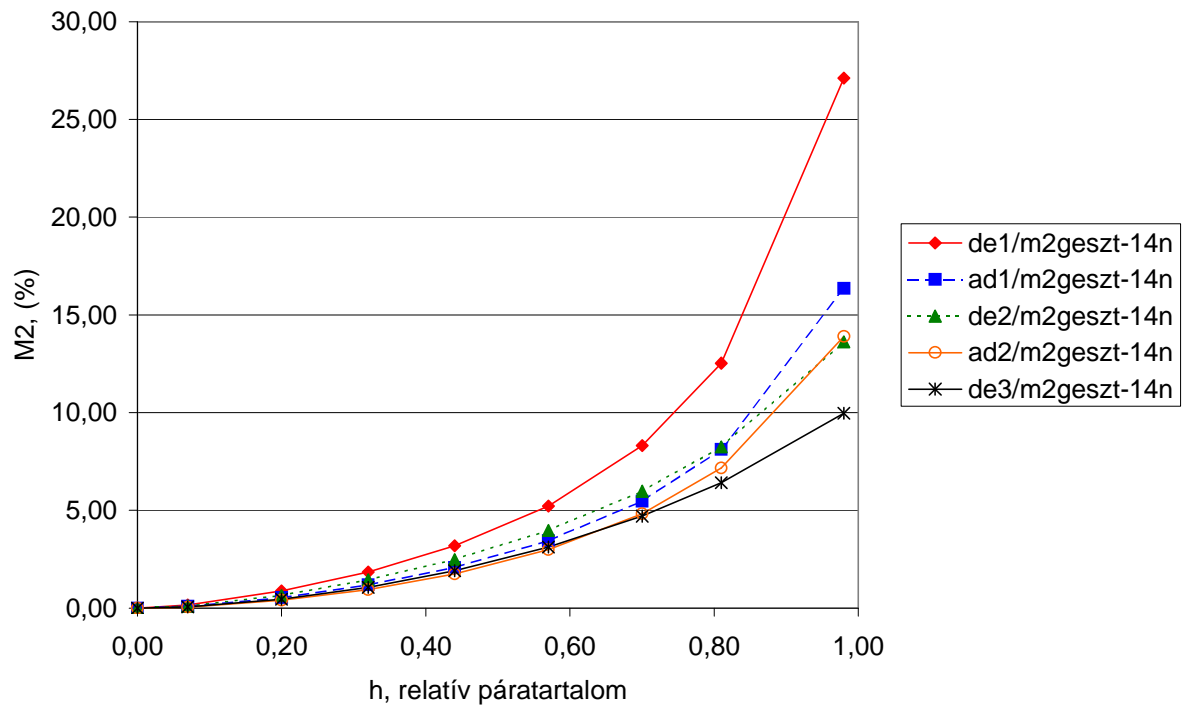
Mind adszorpciós, mind deszorpciós megfigyelhetjük, hogy a ciklus ismétlése alacsonyabb H mellett csökkentette, magasabb H mellett növelte az M_1 értékét, példaként a 14 napig gőzölt juvenilis fa értékeit mutatom be a 4.20. ábrán.



4.20. ábra. A ciklus hatása az elsődleges víztartalomra 14 napig gőzölt juvenilis fa anyagnál

M₂

A X. 31–36. ábrákon megfigyelhetjük, hogy az egymást követő ciklusok fokozatosan csökkentik az M_2 értékeit. Legmagasabban az első deszorpciós folyamat görbéje fut, a csökkenő sorrend: $de1/ad1/de2/ad2/de3$.



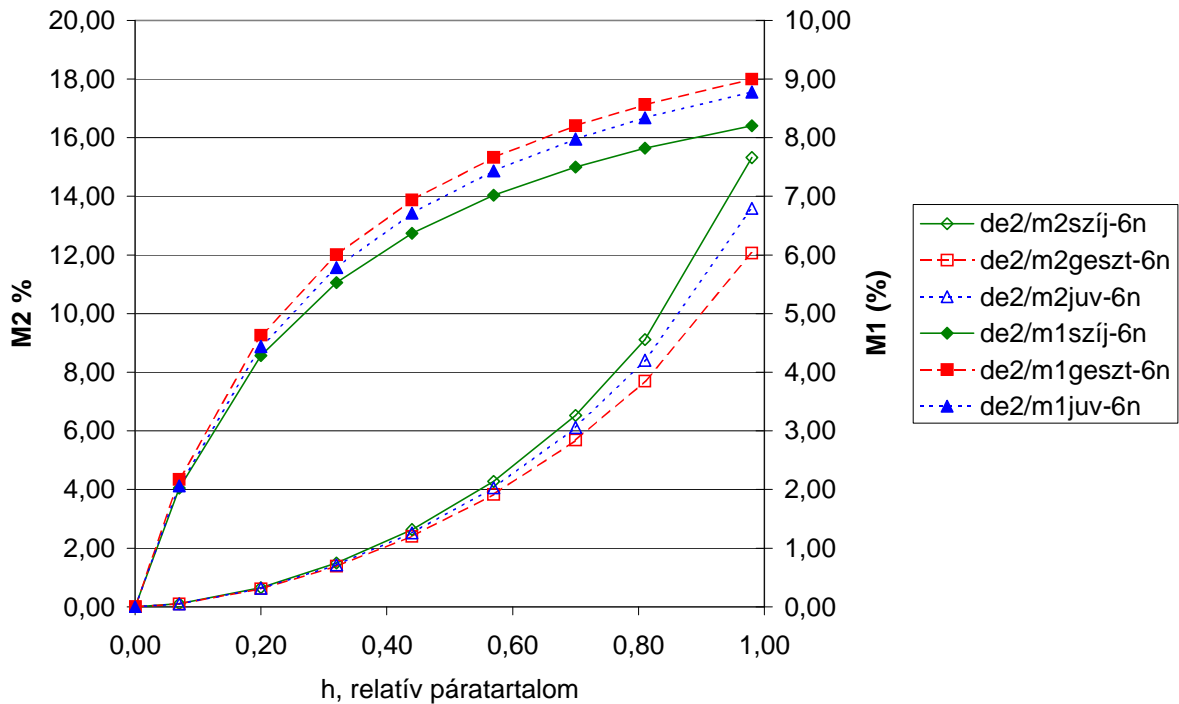
4.21. ábra. A ciklus hatása a másodlagos víztartalomra **14 napig gőzölt geszt** anyagnál

A ciklusok ismétlése (szárítás, újranedvesítés) tehát csökkenti a másodlagos víztartalmat (4.21. ábra). Ennek oka az lehet, hogy a zsugorodási-dagadási folyamatban a mikropillárisok száma, ill. mérete csökken a fa viszkoelasztikus jellege miatt.

A ciklusok ismétlésének eredményeként a fában átrendeződik a víztartalom, az elsődleges víztartalom nő, ami csökkenő szilárdságot feltételez. A klimatikus kezelések hatására (gyajkorlati tartósság) ez valóban be is következik, ami az elmélet helyességét látszik igazolni. (A klímakezeléseknél azonban a kapilláris kondenzáció max. pórusátmérőjét meghaladó, a szilárdságot csökkentő repedések is előfordulhatnak, amit a szorpciós izoterma nem tud kimutatni.)

◆ **A szöveti jelleg hatása M_1 -re és M_2 -re (X. 37–42. ábrák)**

A szöveti jelleg az M_2 -ben jelenik meg egyértelműen minden kezelésnél. **A szijács rendelkezik a legnagyobb másodlagos víztartalommal azt követi a juvenilis fa, majd a geszt (4.22. ábra).**



4.22. ábra. A szöveti jelleg hatása az elsődleges és a másodlagos víztartalomra 6 napig gőzölt anyagoknál második deszorpciós folyamatban

Az M_1 értékekben csak a 14 napos gőzölésnél figyelhetünk meg egyértelmű különbségeket. Itt a geszt rendelkezik a legnagyobb elsődleges víztartalommal. Ezt a megfigyelést (csekély eltérések) látszik alátámasztani az a tény, miszerint a különböző fafajok szorpciós izotermáinak kezdeti szakasza ($H \leq 50\%$ -os tartományban) általában közel fedik egymást. Azaz kezeletlen faanyagoknál a különbségek nem a sejtfa anyagában, hanem a gesztesítő anyagok jelenlétében, ill. a porozitásban keresendők.

A szijács gesztnél magasabb M_2 nedvességtartalma az alacsonyabb mennyiségű hidrofób gesztesítő anyagra, ill. a nagyobb porozitásra utal (mikrokapillárisok).

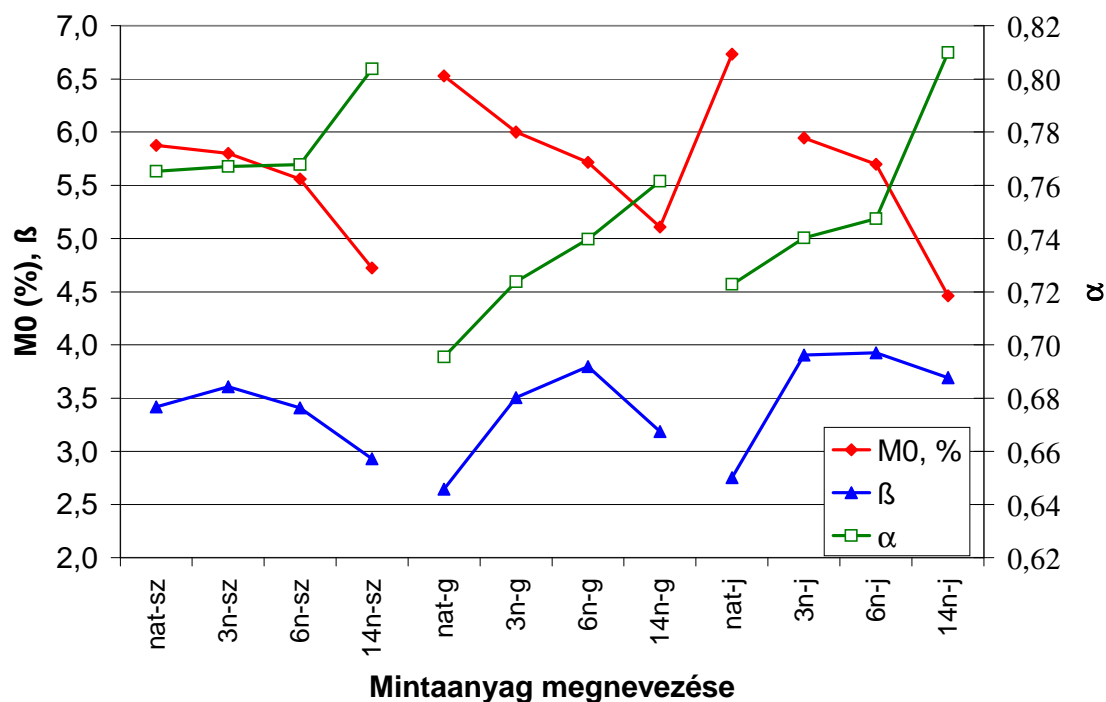
Összefoglalva megállapítható, hogy:

- A Dent-modell kiválóan illeszkedik a mérési pontokra, így alkalmas az izotermák 3 együtthatóval való „tárolására” $H = 0-98\%$ -ig.
- Az elsődleges, ill. a másodlagos víztartalomra adott információk fizikai úton magyarázhatók.

4.4.3. HH-modell

A mért pontokra a 2.20. egyenletet illesztettem. A szorpciós modell együtthatóit, a segítségükkel számolt mennyiségeket és az R^2 , valamint a maradéktag értékeket a XI. 1. táblázat tartalmazza. A XI. 2. táblázatban az előbbieken felsorolt mennyiségekben a gőzölés hatására bekövetkezett változásokat mutatom be abszolút (Δ) ill. relatív ($\Delta\%$), értelemben.

A XI. 1–4. ábrákon a modell együtthatóinak gőzölési időtől való függését figyelhetjük meg (itt nem került ábrázolásra az M_p , az S , mivel ezek M_0 -ból közvetlenül számíthatók, így tendenciájuk megegyezik). Példaként itt a második adszorpciós folyamat együtthatóinak változását mutatom be a 4.23. ábrán.



4.23. ábra. A HH-modell együtthatói a gőzölési idő függvényében **második adszorpciónál**

- ◆ M_0 (%) – monomolekuláris réteg nedvességtartalma, S (m^2/g) (XI. 1–2., 4.23. ábrák)

Az értékek és a változások teljes egészében megegyeznek a 4.4.2. fejezetben a Dent-modellnél leírtakkal.

- ◆ α és β (XI. 1–2., 4.23. ábrák)

Az α egyensúlyi állandó megegyezik a Dent-modell b_2 együtthatójával, így az ott leírtak az α -ra is érvényesek.

β értékei:

	Deszorpció folyamat	Anyag	Adszorpció folyamat	Anyag
β max.	18,89	de1 14n szijács	7,33	ad2 nat geszt
β min.	2,59	de3 nat szijács	2,65	ad1 14n szijács
β és b_1 %-os különbségei				
$(\beta - b_1) / b_1 \cdot 100$ max.	75,81	de3 3n geszt	10,86	ad1 3n geszt
$(\beta - b_1) / b_1 \cdot 100$ min.	4,30	de1 14n szijács	-7,23	ad2 14n szijács

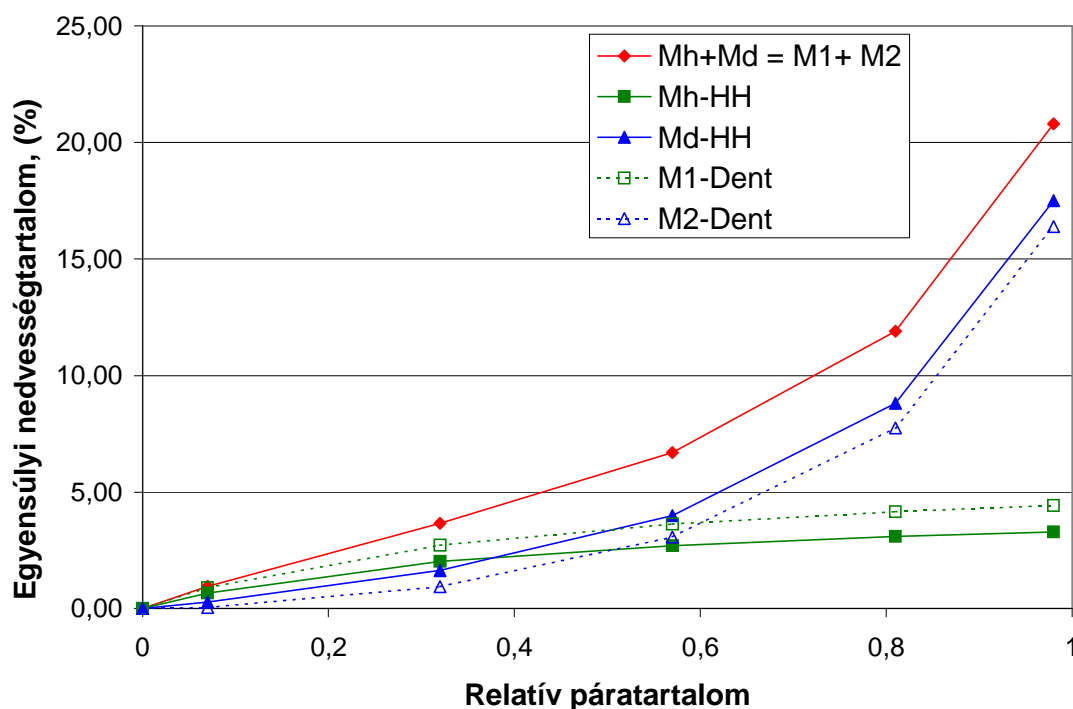
A b_1 (Dent) és a β egyensúlyi állandók adszorpció folyamatoknál közel azonos értékeket vesznek fel, deszorpciónál az értékek nagyobb eltérést mutatnak, a gőzölés hatására azonban a b_2 -nél leírtaknak megfelelő növekvő tendenciát tapasztalunk.

Adszorpciónál tehát b_1 -nél kisebb β értékek is előfordulnak, míg deszorpciónál a β mindig nagyobb, mint a b_1 .

A XI. 7–9., 4.24. ábrákon a HH ill. a Dent elméletekkel meghatározott hidratált (M_h), oldott (M_d), ill. elsődleges (M_1), másodlagos (M_2), nedvességtartalmakat (Dent) láthatjuk. Az

ábrákon a legnagyobb eltéréseket mutató szorpciós folyamatokat mutatom be. Érdekes megfigyelni, hogy a $\beta - b_1$ különbségtől függetlenül az M_1 az M_h fölött, az M_2 az M_d alatt fut, tehát az elsődleges víztartalom némileg meghaladja a hidratált víztartalmat, a másodlagos víztartalom kisebb, mint az oldott víz.

A XI. 9. ábrán látható de3 3n geszt esetén a modell alkalmazhatósága kérdéses, mivel az elsődleges és másodlagos víztartalmakra közel azonos értékek adódtak.



4.24. ábra. A HH modellel meghatározott hidratált (M_h) és oldott (M_d) víztartalom, valamint a Dent modellel meghatározott elsődleges (M_1) és másodlagos (M_2) víztartalom összehasonlítása, 14 napig gőzölt szíjács második adszorpciója

SPALT (1958) a HH elméletet alkalmazta több fafajra, M_0 -ra 5,79–8,22%-ot, α -ra 0,659–0,830-et, β -ra 5,17–11,02-t kapott. HARTLEY ÉS SCHNEIDER (1993) α -ra 2,86-ot, β -ra 0,79-ot állapított meg ezüstjuhar fafajra. Az akácra általam közölt értékek az említett szerzők által meghatározott értékekkel közel azonos tartományba esnek, kivételt az első deszorpciós folyamat jelent.

◆ M_P (g/mól) - polimeregység moláris tömege (XI. 1., 2. táblázat)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
M_P max., g/mól	345,31	de1 14n szíjács	403,48	ad2 14n juv
M_P min., g/mól	137,45 ??	de3 3n geszt	267,30	ad2 nat juv
Δ/Δ % -tól	-47,19/-20,87%	de1 3n geszt	+3,90/+1,27%	ad2 3n szíjács
Δ/Δ % -ig	+153,99/+80,49%	de1 14n szíjács	+136,17/+50,94%	ad2 14n juv

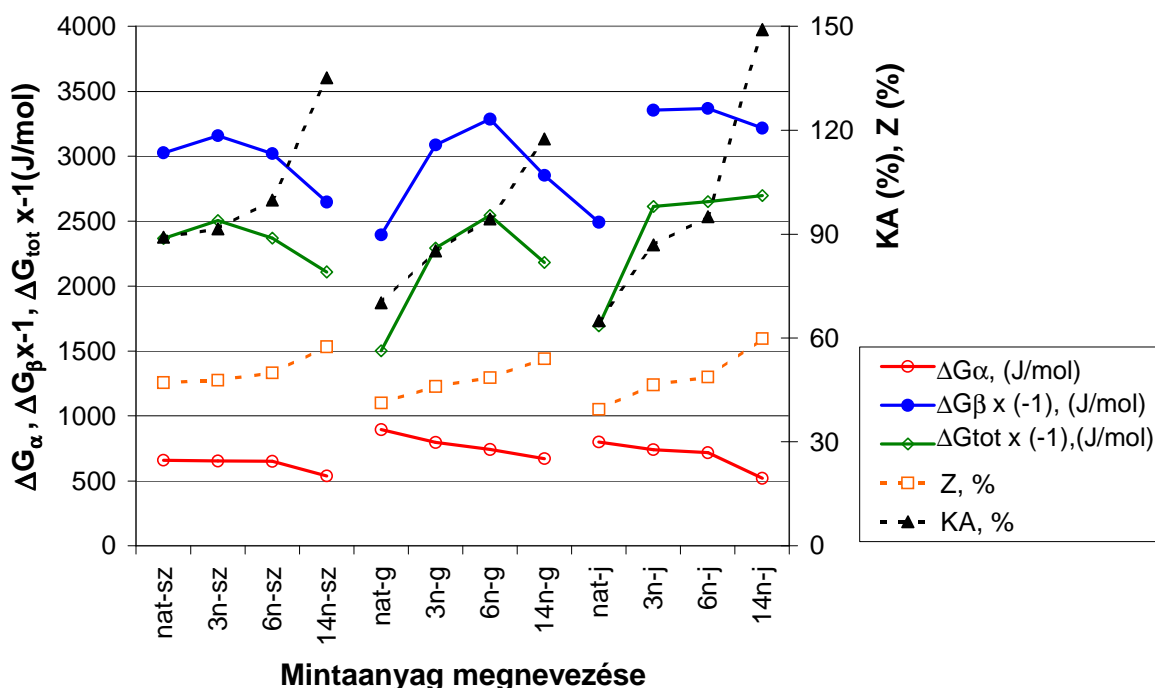
M_P értéke ($=1800/M_0$), M_0 -val fordítottan változik. Ennek megfelelően M_P értéke a gőzölési idővel nő, azaz 1 mól víz egyre nagyobb mennyiségű fa-polimer egységet képes oldatba vinni. A polimerizáció átlagos értéke tehát nő a gőzöléssel, ami a fa-fa kapcsolatok számának növekedésére utal. A kezelés során megnövelt energiájú szorpciós helyek egymással, ill. a bomlástermékekkel lépnek reakcióba.

Deszorpciónál alacsonyabb M_p értékeket kaptunk, mint adszorpciónál, vagyis a nedvesség leadásakor a fa molekuláris szerkezete nyitottabb, így magyarázható a hiszterézis jelensége is. A legnagyobb változásokat a szijácsnál és a juvenilis fánál figyelhetjük meg. A geszt mutatkozik a legstabilabbnak. HARTLEY ÉS SCHNEIDER (1993) 376,7 g/mól-t, BARISKA (1974) 357 g/mól-t határozott meg nyírfára vonatkozóan. Akácra ilyen jellegű vizsgálatot még nem végeztek. Az általam bemutatott értékek nagyságrendileg megfelelnek az irodalomban fellelhető adatoknak.

- ◆ Z (%) – kristályos százalék (%-os hozzáférhetlenség) XI. 3–4., 4.25. ábrák
- ◆ K_A (%) – kristályos-amorf arány XI. 3–4., 4.25. ábrák

Z (%)

	Deszorpció folyamat	Anyag	Adszorpció folyamat	Anyag
Z max., %	53,09	de1 14n szijács	59,85	ad2 14n juv
Z min., %	3,50 -17,86 ??	de2 nat juv de3 3n geszt	39,40	ad2 nat juv
Δ/Δ % -tól	+37,76/+246,38%	de1 14n szijács	+20,45/51,92%	ad2 14n juv
Δ/Δ % -ig	-18,53/-62,60%	de1 3n geszt	+0,67/+1,41%	ad2 3n szijács



4.25. ábra. A HH-modell együtthatóiból számolt mennyiségek a gőzölési idő függvényében **második adszorpciónál**

A XI. 3–4., 4.25. ábrák jól mutatják, hogy a gőzölés növeli a kristályos százalékot („kristályosságot”), vagyis a víz számára egyre kevésbé hozzáférhetőek az elsődleges szorpció helyek.

A 3 napos és a 6 napos gőzölésnek kitett geszt minták esetén a második deszorpciós folyamatban nem alkalmazható a modell, a pontokra matematikailag nem illeszthető a görbe. A harmadik deszorpciós folyamatban negatív Z értékeket is kapunk, ami a ciklusok ismétlése miatt egyre csökkenő M_p értékekre vezethető vissza. A negatív érték azt jelenti, hogy a fa polimer-egységének moláris tömege a glükóz anhidrid moláris tömege alá csökken. Ez azt jelentené, hogy molekuláris szinten „darabolódik” a fa. Mivel a jelenséget fa szétesése nem kíséri, a negatív Z értékek esetén kérdéses a modell alkalmazhatósága. HAILWOOD ÉS HORROBIN (1946) adszorpcióra vezette le és arra is tesztelte modelljét, így a deszorpciós folyamatokra kapott eredmények csak tájékoztató jellegűek lehetnek.

A K_A -ra (kristályos-amorf arányra) nézve elmondhatjuk, hogy értéke a **gőzöléssel** – csakúgy, mint Z értéke – nő (XI. 3–4., 4.25. ábrák), azaz **a faanyag egyre inkább kristályos jelleget ölt**. A deszorpciós folyamatokra kapott értékek a modell alkalmazhatóságának hiányosságai miatt kérdésesek.

ΔG_α , ΔG_β , ΔG_{tot} – szabadenergia változások (XI. 3–4., 4.25. ábrák)

ΔG_α – az oldatképződéshez tartozó szabadenergia változás értékei $\alpha = b_2$ (Dent) miatt megegyezik a ΔG_2 -vel azaz a másodlagos kötöttvíz felvételéhez tartozó szabadenergia változással.

ΔG_β – a monohidrát képződéséhez tartozó szabadenergia változás adszorpciós folyamatoknál a ΔG_1 -hez – Dent - elsődleges kötöttvíz felvételéhez tartozó szabadenergia változáshoz – közeli értékeket vesz fel (eltérés: +7,06 – -6,53%), deszorpciónál nagyobb eltérések is mutatkoznak (eltérés: +1,45–+29,07%, itt a harmadik deszorpciós folyamat figyelmen kívül hagyva).

Bár a két elmélet más-más elméleti megfontolás alapján született, a szabadenergia változását illetően hasonló magyarázatot adnak a szorpciós folyamatokra.

ΔG_{tot} – a teljes szabadenergia változás értékét nagysága miatt a ΔG_β határozza meg, értéke mindenütt negatív. Az első deszorpció, az első adszorpció és a második deszorpció folyamatánál a **gőzölés** az anyag szöveti jellegétől függetlenül **csökkentette** ΔG_{tot} -ot (abszolút értékben növelte), a második adszorpció és a harmadik deszorpció folyamatnál a juvenilis fánál csökkentette (abszolút értékben növelte) ΔG_{tot} -ot.

◆ Illeszkedésvizsgálat

Az R^2 értéke deszorpciónál: 0,99754 (de2 6n juv) – 1,00000 (de3 14n szijács)
adszorpciónál: 0,99836 (ad1 14n szijács) – 0,99992 (ad2 nat geszt). (=Dent)

A maradéktag deszorpciónál: 0,003 (de3 14n szijács) – 3,552 (de1 14n szijács) (=Dent)
adszorpciónál: 0,018 (ad2 nat geszt) – 0,704 (ad1 14n szijács). (=Dent)

Az R^2 és a maradéktag értéke a Dent-modellnél bemutatott értékekkel szinte azonosak (XI. 1., 2. táblázat)

A XI. 5, 6. ábrákon a HH-modell együtthatóktól való függését láthatjuk. A modell a β együttható változására reagál a legérzékenyebben, míg az α együtthatónak a H = 0–20%-os tartományban van jelentős hatása.

A HH-modell akác fafajra való alkalmazhatóságát tekintve a következőket állapítottam meg:

- Adszorpciós folyamatokra a Dent-modellhez hasonlóan magas korrelációs együtthatókkal és alacsony maradéktaggal igen jól illeszthető az izotermák pontjaira.
- Deszorpciós folyamatoknál azonban főleg geszt anyagoknál irreális értékeket is ad, így alkalmazása csak adszorpciós folyamatoknál látszik célszerűnek.
- A gőzölés hatására megnövekedett kristályossági fok nagyobb mechanikai szilárdságot feltételezne, ennek azonban az ellenkezőjét tapasztaljuk. E látszólagos ellentmondás magyarázata abban rejlik, hogy a gőzöléssel az elemi rostok, mikrofibrillák közötti kapcsolatok lazulnak, mikrorepedések, kollapszusok keletkeznek a fában. E jelenséget a szorpciós izoterma csak a legfelső szakaszán (Kelvin-egyenletnek megfelelően) tudná leírni. Így végeredményben szilárdságcsökkenés lép fel.

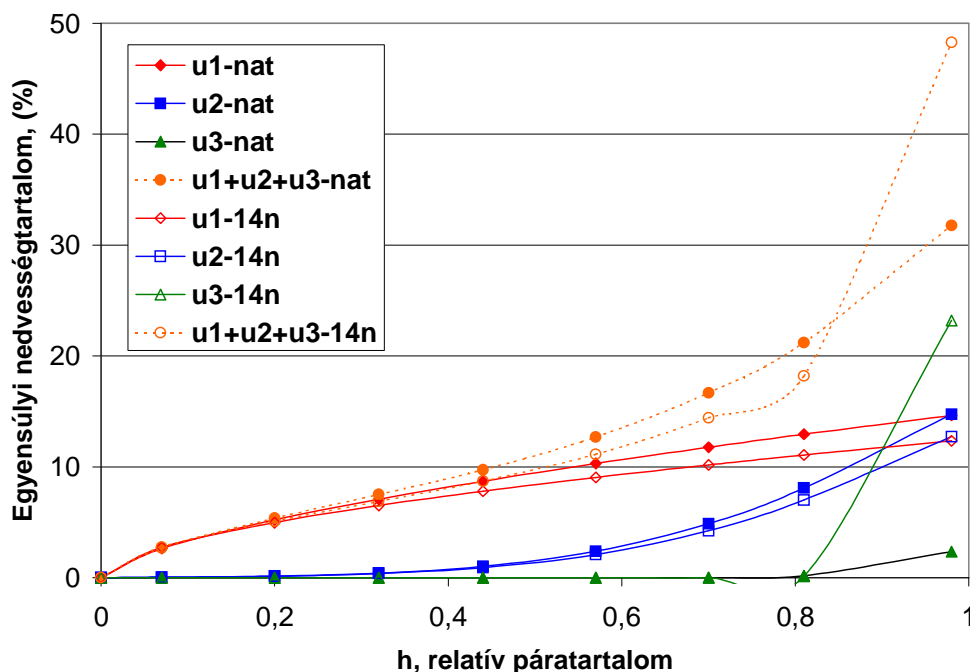
4.4.4. Kollmann-modell

Az izoterma pontjaira a 2.27. egyenletet illesztettem. A modell összesen 6 együtthatót tartalmaz, melyeknek nincs konkrét fizikai jelentése. A 2.28. képlet segítségével azonban lehetőség van monomolekuláris szorpció (u_1), a szubmikroszkopikus (u_2), és a mikroszkopikus kapilláris kondenzáció (u_3) szétválasztására.

A nagyszámú együttható miatt itt nem elegendő az R^2 és a maradéktag vizsgálata az illeszkedés jóságának eldöntésére, mivel előfordulhat, hogy a görbe hullámvonalat leírva minden pontot érint, de a valóságot mégsem írja le.

A görbék vizsgálata után arra a következtetésre jutottam, hogy a Kollmann-moddellel az akácfánál csak az első deszorpciós folyamatokat lehet leírni, ott is csak a szijácsot és a juvenilis fát.

A XII. 1–2., 4.26. ábrák a natúr és a 14 napig gőzölt anyagok számított u_1 , u_2 , u_3 görbéit mutatják be.



4.26. ábra. A 14 napig gőzölt és a natúr szijács első deszorpciós izotermájának modellezése a Kollmann elmélettel

A 4.26. ábrán a szijács görbéit figyelhetjük meg, azt látjuk, hogy a gőzölés mind az u_1 -ben, mind az u_2 -ben csökkenést eredményezett, míg az u_3 -ban lényeges emelkedést. E megállapítás egybeesik a BET/Dent/HH elméleteknél tapasztaltakkal, azaz a gőzölés hatására a mikropillárisok telítődnek vízzel.

A XII. 1. ábrán a geszt görbéit mutatom be. Itt a natúr anyagoknál a modellel nem lehet szétválasztania az egyes nedvességtartalmakat, bár az izoterma pontjaira viszonylag jól illeszkedik a görbe. A 14 napig gőzölt gesztanyag nedvességtartalmait fizikailag is magyarázható mennyiségekre szét lehet választani.

A XII. 2. ábrán a juvenilis fa görbéit láthatjuk. Az u_1 -ben egyértelmű csökkenést figyelhetünk meg a gőzölés hatására. Akárcsak szijácsnál, itt is lényeges növekedés figyelhető meg az u_3 -ban a mikrokapillárisok telítődése miatt.

Az első deszorpciós folyamatban mért izotermák együtthatóit az alábbiakban foglalom össze:

	a	n	c_1	b_1	c_2	b_2
de1szij nat	0,14847	0,64997	0,25744	2,74741	0,04616	8,06583
de1geszt nat	0,13789	0,57831	0,15311	2,62311	0,09582	32,48867
de1juv nat	0,13951	0,60633	0,23017	2,59404	0,07574	32,41099
de1szij 14n	0,12482	0,57193	0,22195	2,72864	0,51234	12,93695
de1geszt 14n	0,12548	0,55699	0,24299	2,94483	0,14358	9,27464
de1juv 14n	0,11336	0,54221	0,27963	3,03888	0,12288	10,26055

A Kollmann-modell, mint azt a 2.3.4. fejezetben már említettem, nem veszi figyelembe az extraktanyagokat, így az ilyen anyagokat nagy %-ban tartalmazó fafajok szorpciós folyamatainak leírására csak korlátozottan használható. Valójában minden viszonylag alacsony rosttelítettségi nedvességtartalommal rendelkező fafajra – az akác példáján – várhatóan nehézségekbe ütközik a Kollmann-modell alkalmazása. Az élőnedves deszorpciós folyamatok leírására azonban még az akác szijácsára és juvenilis fájára is alkalmazható, előzetes illeszkedési és görbefutási vizsgálatok után a száradás folyamata a Kollmann-modellel leírható.

A Kollmann-modell alkalmazásával az első deszorpciós folyamat jól jellemezhető szijácsra és juvenilis fára vonatkozóan. A gőzölés nedvességtartalom növelő hatása a növekvő kapilláris kondenzációval magyarázható.

A folyamatok általános jellemzésére a Kollmann-modell azonban nem javasolható.

4.4.5. Malmquist-modell

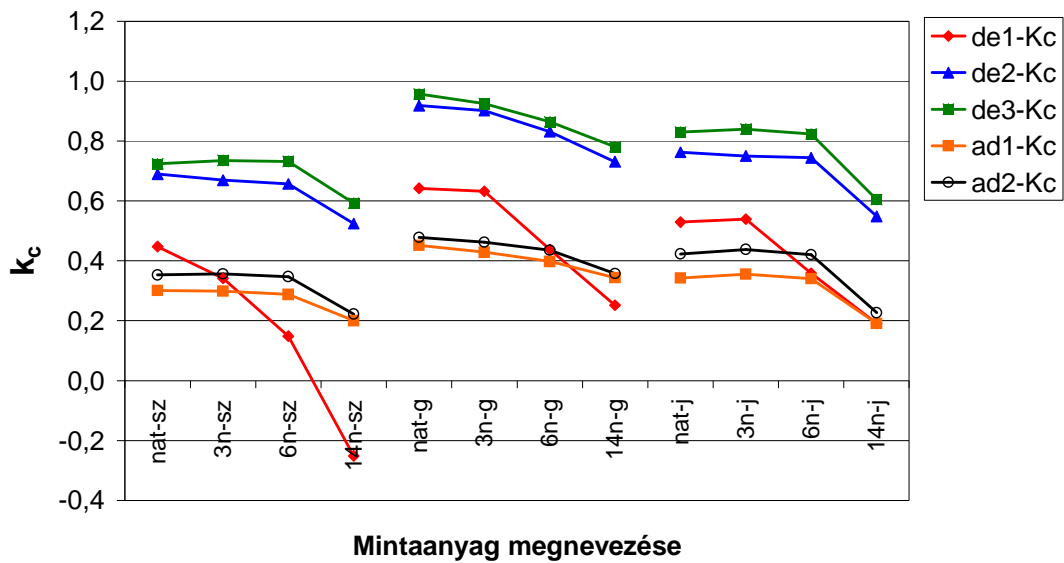
Az izoterma pontjaira a 2.29. egyenletet illesztettem a modell k_c együtthatóját az R^2 és a maradéktag értékét a XIII. 1. táblázat mutatja.

A 4.27. ábrán a k_c együttható gőzölési időtől való függését mutatom be szijácsnál, gesztnél és juvenilis fánál, mind az 5 szorpciós ágra vonatkozóan.

A 4.27. ábráról leolvashatjuk, hogy a kohéziós faktor (k_c) csökken a gőzölés hatására. A szélső értékeket deszorpciós és adszorpciós folyamatokra vonatkozóan az alábbiakban foglalom össze:

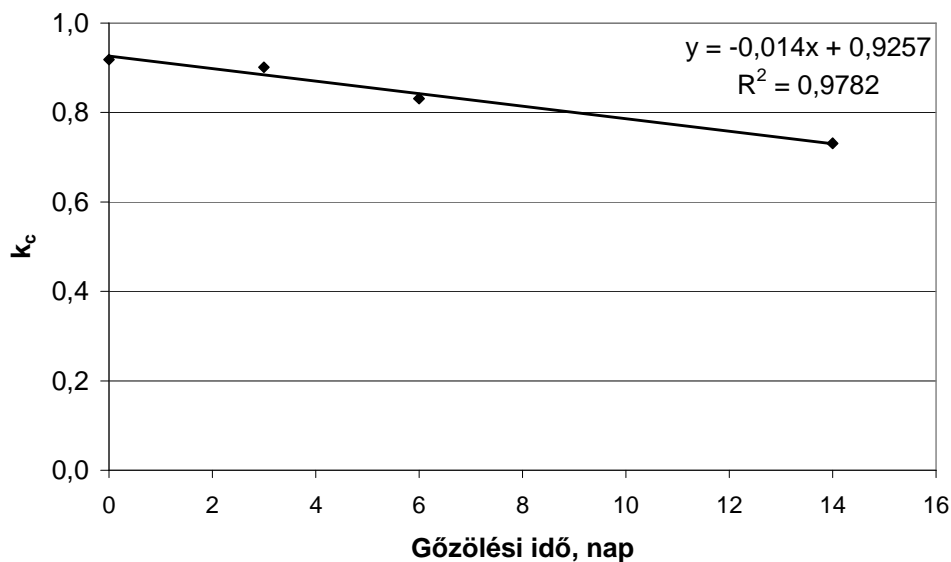
k_c

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
k_c max.	0,957	de3 nat geszt	0,478	ad2 nat geszt
k_c min.	0,149	de1 6n szijács	0,191	ad1 14n juv
Δ/Δ % -tól	+0,011/+0,196%	de3 nat szijács	+0,015/+3,55%	ad2 3n juv
Δ/Δ % -ig	-0,390/-60,79%	de1 14n geszt	-0,196/-46,42%	ad2 14n juv



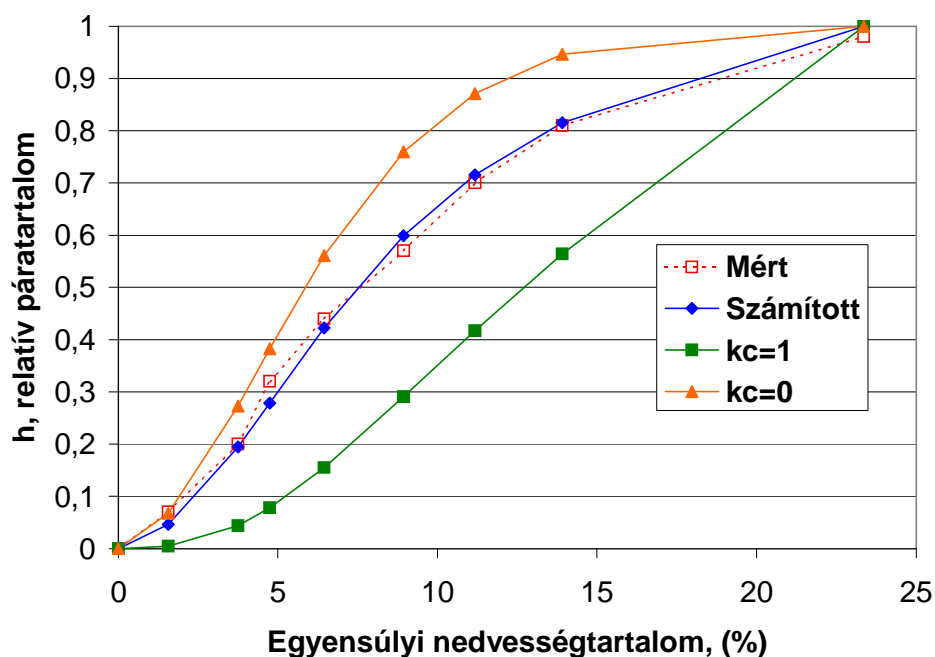
4.27. ábra. A kohéziós faktor változás a gőzölés hatására az egyes szöveti részeknél szorpciós ciklusonként

A kohéziós faktor a szorpciós helyek közti vonzóerőt fejezi ki. Ha értéke csökken, abból a kölcsönhatás csökkenésére, azaz a fa szerkezetének lazulására következtethetünk, ami alacsonyabb szilárdságot feltételez.



4.28. ábra. A kohéziós faktor és a gőzölési idő függvénykapcsolata a geszt második deszorpciójánál

A XIII. 1–15., 4.28. ábrákon a k_c gőzölési időtől való függését mutatom be léptékhelyes ábrán, az illesztett egyenes egyenletével és az R^2 értékével. A kohéziós faktor tehát jó közelítéssel lineárisan csökken a gőzölési idővel. Ezt az összefüggést felhasználva az elmélet szerint tehát a $H=98\%$ -hoz tartozó ENT meghatározásával a gőzletlentől a 14 napig gőzölt anyagig tetszőleges gőzölési időhöz meghatározható a szorpciós izoterma.



4.29. ábra. A Malmquist modell illesztése a 14 napig gőzölt juvenilis fa első adszorpciójánál

A XIII. 16-27., 4. 29. ábrákon a mért pontokra illesztett izotermákat, illetve a 2.30. és a 2.31. egyenletekkel $k_c=0$ és $k_c=1$ helyettesítéssel kapott görbéket figyelhetjük meg ($k_c=1$ maximális kohézió, $k_c=0$ korlátlan dagadás). A tapasztalt hasonlóságok miatt a mellékletekben csak az első adszorpció és a második deszorpció folyamatok jellemző görbéit mutatom be.

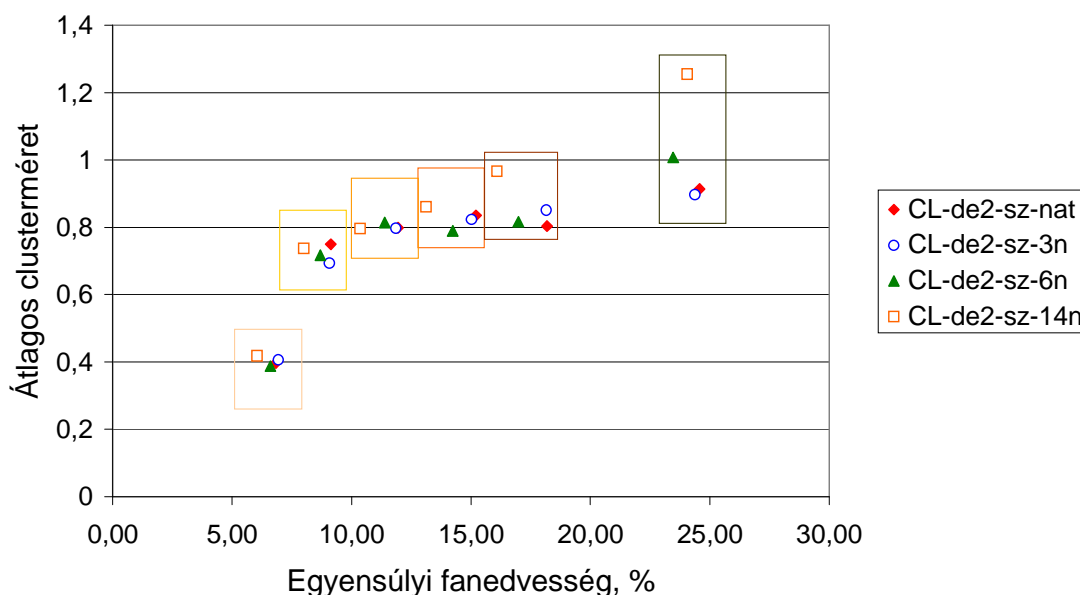
Minden anyagnál megfigyelhetjük, hogy a gőzölés a szorpció izotermát relatíve a $k_c=0$ görbe felé tolja el. A $k_c=1$ görbéket a gesztanyag görbéi közelítik meg leginkább, így ettől az anyagtól várhatjuk a legnagyobb mechanikai szilárdságot.

A Malmquist modell szinte minden mérési pontsorra jól illeszkedik. A 14 napig gőzölt szijács első deszorpció folyamatára azonban negatív k_c adódik, ami korlátlanul dagadó anyagot jelentene. E feltevés azonban nyilvánvalóan téves, ezért itt a modell a fizikai folyamat leírására nem alkalmas.

A deszorpció folyamatokra rendre nagyobb k_c értékek adódnak az adszorpció izotermákhoz képest, ami a száradás során nagyobb összetartó erőt feltételez a szorpció helyek között. Ez fizikailag nehezen magyarázható. Mint azt a 2.3.5. fejezetben láttuk, a modell elsősorban a deszorpció folyamatok leírására alkalmas. A különbségeket tehát fenntartással kell fogadnunk.

4.4.6. Cluster elmélet

A cluster-méret (molekulaszámok a csoportokban) kiszámításához a 2.3.6. fejezet képleteit használtam. A cluster méreteit a XIV. melléklet 1–10., 4.30. ábrán és a XIV. 1. táblázatban mutatom be. A vízszintes tengelyen rendre a 32, 44, 57, 70, 81 és 98%-os relatív páratartalomhoz tartozó egyensúlyi nedvességek láthatók.



4.30. ábra. A gőzölés hatása az átlagos molekulaszámra a clusterben szijács második deszorpciójánál

A XVI. 1–3. ábrákon az első adszorpciós folyamatnál számított értékeket figyelhetjük meg szijácsra, gesztre és juvenilis fára vonatkozóan, a különböző gőzölési fokozatoknál. A XIV. 4–6. ábrákon az előzőhöz hasonlóan láthatjuk a clusterok méretét a második deszorpciós folyamatban. A 4.30. ábrát figyelve megállapíthatjuk, hogy a felső nedvességi tartományban (RH=98%) a 14 napos gőzölésnél adódnak a legnagyobb cluster-méret, azaz a gőzölés hatásár a vízmolekulák egy része lazábban kötődik a fához, melyek nagyobb csoportokat képesek alkotni. Az említett hatás főleg a szijácsnál és a juvenilis fánál mutatkozik meg, a gesztnél kisebb a növekedés. A XIV. 1–3. és 4–6. ábrákat összevetve azt is láthatjuk, hogy az adszorpciós folyamatban nagyobb molekulacsoportok képződnek, mint a deszorpciós folyamatban, hasonló eredményt kapott HARTLEY ÉS AVRAMIDIS (1993) is.

A XIV. 7–10. ábrákon a szöveti jellegnek a cluster-méretre gyakorolt hatását láthatjuk a natúr és a 14 napig gőzölt anyagoknál. Az ábrákról megállapíthatjuk, hogy a 98%-os relatív páratartalomnál beállt egyensúly esetén a szijács és a juvenilis fa magasabb értékeket ér el, mint a geszt, azaz a szijácsban és a juvenilis fában nagyobb számban vannak lazábban kötött vízmolekulák.

A XIV. 1. táblázatból is jól kivehető, hogy az adszorpciós folyamatoknál anyagtól függetlenül a 70%-os relatív páratartalmú tartományban visszaesés figyelhető meg a cluster-méretben. Ezen jelenség arra enged következtetni, hogy 10%-os egyensúlyi nedvességtartalom körül véletlen szerűen kezdenek kötődni a molekulák a meglévő vízmolekula kapcsolatokhoz. Deszorpciós folyamatoknál a clusterok mérete fokozatosan csökken a relatív páratartalommal. A XIV. 1–10. ábrákat a következőképpen értelmezhetjük:

- ◆ adszorpciónál az első szakaszban 0–10% fanedvességig, ahol $CL < 1$, a molekulák véletlen szerűen kapcsolódnak a szorpciós helyekhez; 10%-os fanedvesség fölött nő az átlagos csoportméret, de a 2-t alig haladja meg,
- ◆ deszorpciónál az átlagos cluster-méreték igen alacsonyok, ami a molekulák sokkal kevésbé rendezett eloszlására utal.

Tekintve az akác igen alacsony rosttelítettségi nedvességtartalmát a HARTLEY ÉS AVRAMIDIS (1993) által bemutatott 10 és a fölötti átlagos cluster-méreték nem alakultak ki. Természetesen ez a megállapítás csak az átlagos méretekre igaz, a mikrokapillárisokban az akácnál is kialakulhatnak nagyobb clusterok, de jóval kisebb számban. Így a 2.3.6.-ban bemutatott hármas felosztásból csak az első kettőt figyelhettük meg az akácnál.

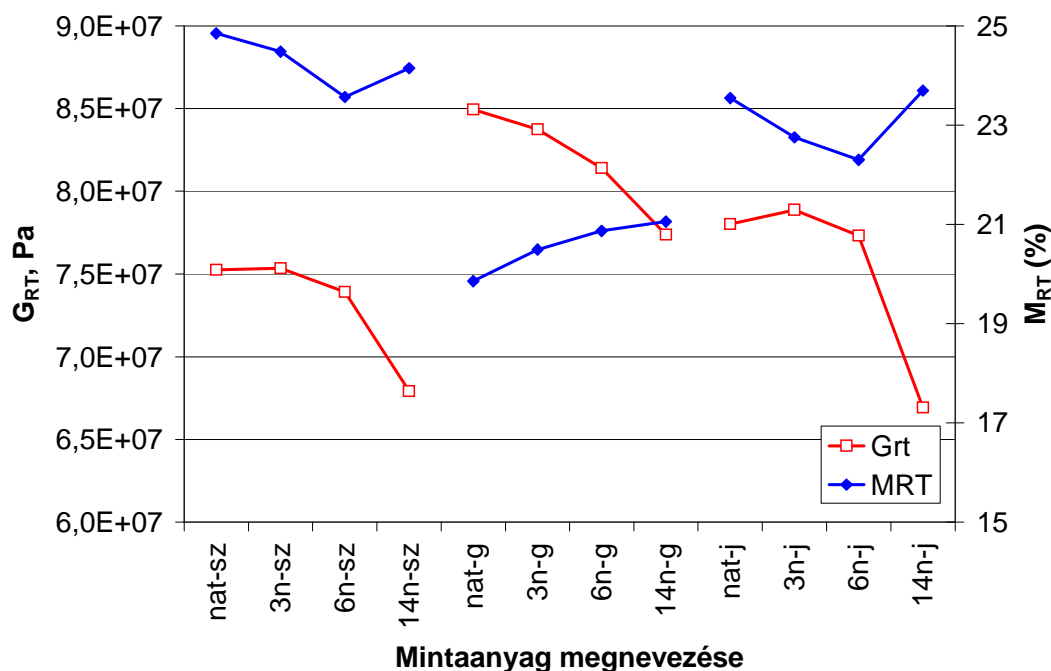
4.4.7. Hunter-elmélet

A mért pontokra a 2.35. egyenletet illesztettem, azzal a különbséggel, hogy α -t nem egynek vettem, mivel mind a radiális-tangenciális irányok által meghatározott síkban érvényes nyíró rugalmassági modulus (G_{RT}), mind a rosttelítettségi nedvességtartalom (M_{RT}) fafajonként eltérő értékeket vesz fel, valamint a gőzölés is nyilvánvalóan megváltoztathatja ezt a viszonyt. Előbbit látszik alátámasztani, hogy HUNTER (1996) munkájával ellentétben $\alpha=1$ helyettesítésre nagyon gyenge illeszkedés adódott, ill. a modell lényegesen túlbecsülte a rosttelítettségi nedvességtartalmat.

Megjegyzem, hogy a nullával való osztás miatt $h=0$ helyett $h=0,0001$ -t helyettesítettem a 2.35. egyenletbe.

A XV. 1. táblázatában a nyíró rugalmassági modulus (G_{RT}) és a rosttelítettségi nedvességtartalom M_{RT} értékét mutatom be az R^2 és a maradéktag értékkel. XV.2. táblázatban az abszolút (Δ) és a natúr %-ában kifejezett relatív ($\Delta\%$) változásokat figyelhetjük meg.

A XV. 1–5., 4.31. ábrákon a G_{RT} és M_{RT} értékek gőzölési időtől való függését mutatom be szorpciós folyamatokként a különböző anyagokra.



4.31. ábra. A gőzölés hatása a Hunter-modell együtthatóira első adszorpciós folyamatban

A rosttelítettségi nedvességtartalom és a nyíró rugalmassági modulus szélső értékeit az alábbiakban foglalom össze:

M_{RT}

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
M_{RT} max., %	51,04	de1 14n szijács	24,58	ad1 nat geszt
M_{RT} min., %	19,00	de3 nat geszt	18,74	ad2 nat geszt
Δ/Δ % -tól	+18,47%/+56,73%	de1 14n szijács	+1,20/+6,02%	ad1 14n geszt
Δ/Δ % -ig	-5,53%/-16,99%	de1 3n geszt	-1,28%/-5,15%	ad1 6n geszt

A rosttelítettségi nedvességtartalom értéke itt ténylegesen azt a nedvességtartalmat jelenti, amíg a G_{RT} értéke változik. Első deszorpciós folyamat során nem beszélhetünk egyértelmű rosttelítettségről, mivel itt a kezelés (gőzölés) növeli a fa nedvességtartalmát, akár a rosttelítettségi állapot fölé is, illetve kezeletlen anyag élőnedves deszorpciójánál a kiindulási nedvességtartalom is rosttelítetség fölé van. Így M_{RT} meghatározására az első adszorpciós folyamattól kezdve van lehetőségünk.

Az M_{RT} értéke az alábbiak szerint változik a **14 napos gőzölés hatására**:

	szijács	geszt	juvenilis fa
ad1	↓	↑	↑?
de2	↓	↑	↓
ad2	↓	↑	↓
de3	↓	↑	↓

A modell szerint tehát szijácsnál és juvenilis fánál a gőzölés csökkentette, míg gesztnél növelte az M_{RT} (rosttelítettségi nedvességtartalom) értékét.

A 4.1. fejezetben az izotermák futását tanulmányozva már megállapítottuk, hogy a gesztnél a magasabb relatív páratartalmaknál egyensúlyi nedvességtartalom növekedést okozott a gőzölés. A modell tehát jól visszaadja a megfigyelt jelenséget. ($H=98\%$ -hoz tartozó ENT-változások).

G_{RT}

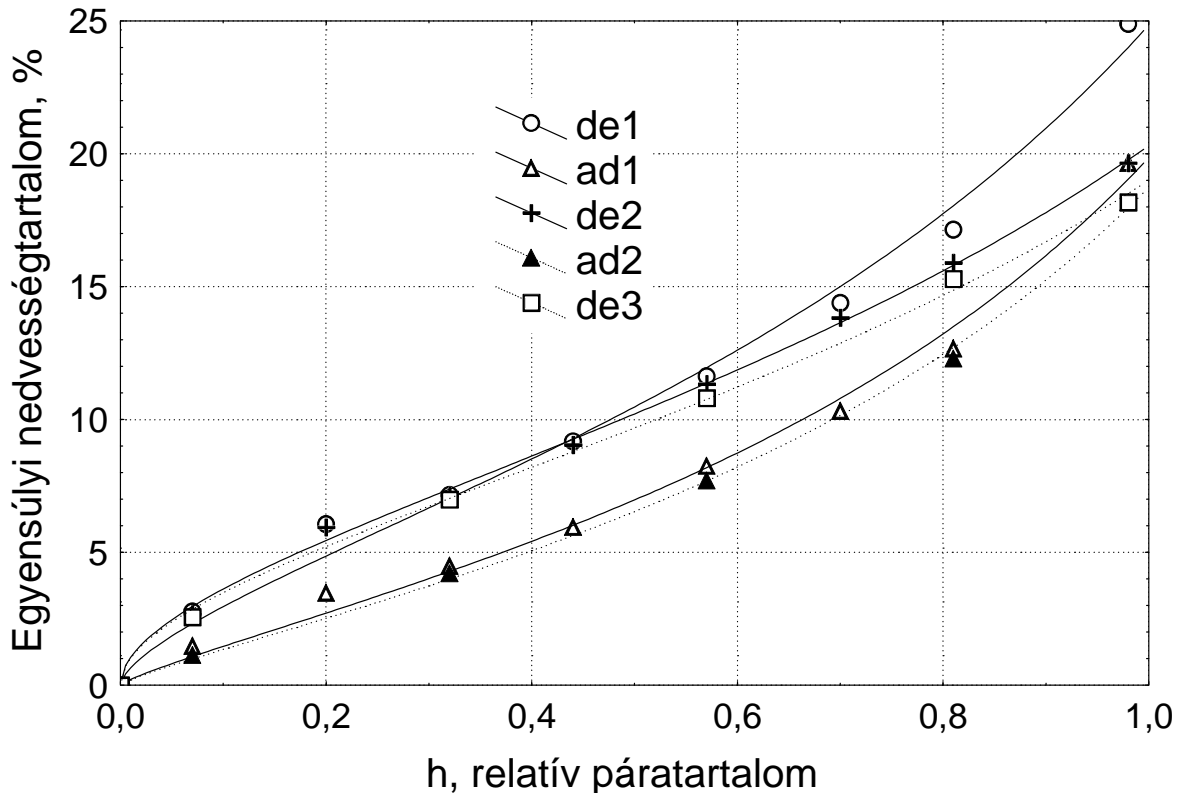
	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
G_{RT} max., Pa	$1,346 \cdot 10^8$	de3 nat geszt	$8,495 \cdot 10^7$	ad1 nat geszt
G_{RT} min., Pa	$5,165 \cdot 10^7$	de1 14n szijács	$6,395 \cdot 10^7$	ad2 14n szijács
Δ/Δ % -tól	$-3,993 \cdot 10^7/-43,60\%$	de1 14n szijács	$-1,616 \cdot 10^7/-20,04\%$	ad2 14n juv
Δ/Δ % -ig	$+1,452 \cdot 10^7/+15,85\%$	de1 3n geszt	$+1,090 \cdot 10^6/+1,35\%$	ad2 3n juv

A G_{RT} értéke minden anyagnál csökken a 14 napos gőzölés hatására. A gesztnél a csökkenés minden gőzölési fokozatnál megfigyelhető. A csökkenésből arra következtethetünk, hogy a mechanikai jellemzők általában csökkennek, ezt a már említett vizsgálatok (MOLNÁR ÉS TSAI 1994) szintén alátámasztják. MEREDITH (1953) szerint 80%-os G_{RT} -növekedés tapasztalható, ha a fát rosttelítettségtől abszolút száraz állapotig szárítjuk. BODIG (1982) szerint vöröstölgyre 12%-os nedvességtartalomnál $G_{RT}=248$ MPa jellemző. A nedvességtartalom és a nyíró rugalmassági modulus között (MEREDITH 1953) lineáris kapcsolatot feltételezve $248 \cdot [1-(30-12)/30 \cdot 0,8] \approx 160$ MPa. A Hunter modell 134,6 MPa maximális értéket ad akárca, ami jó közelítésnek tekinthető, ha elfogadjuk, hogy az akác a tölgyéhez hasonló rugalmas tulajdonságokkal rendelkezik.

◆ Illeszkedésvizsgálat

Az R^2 értéke deszorpciónál: 0,95652 (de1 14n szijács) – 0,99988 (de3 6n szijács)
adszorpciónál: 0,97502 (ad1 14n szijács) – 0,99882 (ad2 nat geszt).

A maradéktag deszorpciónál: 0,041 (de3 6n szijács) – 72,543 (de1 14n szijács)
adszorpciónál: 0,290 (ad2 nat geszt) – 10,684 (ad1 14n szijács).



4.32. ábra. A Hunter-modell illesztése a natúr geszt izotermáinak mérési pontjaira

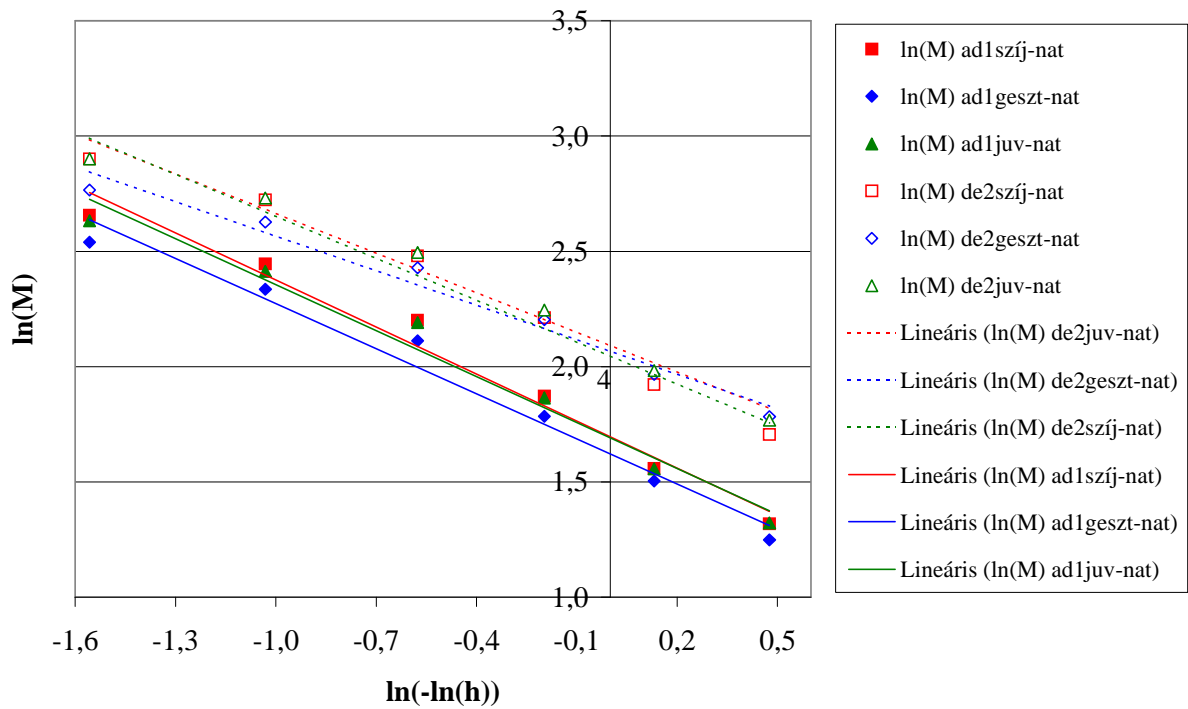
Az R^2 és a maradéktag értékeit figyelve elmondhatjuk, hogy a modell jobban illeszthető adszorpciós folyamat során, mint deszorpció esetén. HUNTER (1996) cikkében nem írja, hogy adszorpciós vagy deszorpciós folyamatot vizsgált-e. Az itt bemutatott vizsgálatok alapján megállapíthatjuk, hogy a Hunter-modell jól illeszthető minden bemutatott izotermára, példaként a natúr gesztanyag izotermáira való illesztést mutatom be a 4.32. ábrán. A Hunter-modell elfogadható értékeket ad G_{RT} és M_{RT} értékét illetően. A G_{RT} ilyen jellegű meghatározásával az irodalomban nem találkoztam, de saját elemzéseim szerint jó közelítést ad a modell. Érdekes megfigyelni a XIII. 1. ábrát (Malmquist k_c), ahol a gőzölés szintén csökkenő értékeket eredményez, amiből a gyakorlat által is igazolt csökkenő szilárdságra következtethetünk.

4.4.8. Fraktál modell

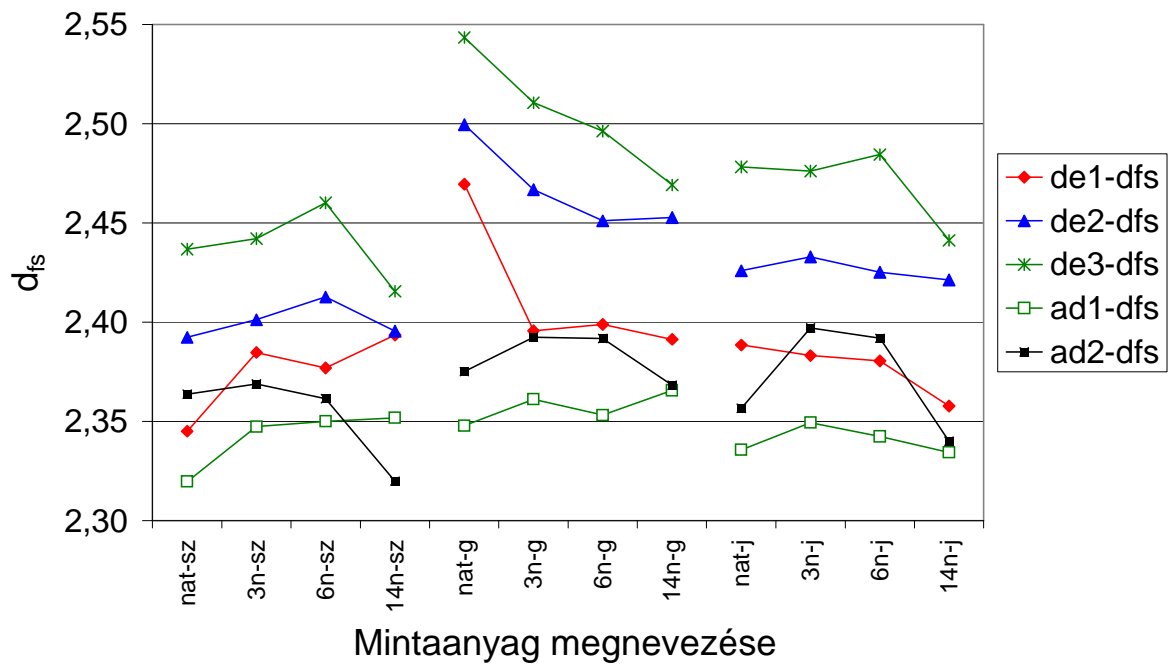
A 2.3.9. fejezetben leírt eljárás szerint a 2.38. egyenletet használtam a fraktálméret számításához. $\ln(-\ln(h))$ függvényében az $\ln(M)$ -et koordináta-rendszerben ábrázolva a pontokra egyenest illeszthetünk, melynek meredeksége adja a 2.38. egyenletben szereplő összeg második tagját. A 4.33. ábrán példát láthatunk a lineáris illesztésre. A 4.34. ábrán a fraktálméret gőzölési időtől való függését figyelhetjük meg.

A XVI. 1. táblázatban a fraktálméret értékeit és az említett egyenesre az R^2 értékét mutatom be.

A XVI. 1. táblázat adatai szerint a deszorpciós folyamatokban nagyobb fraktálméretet kaptunk (2,43/de2–2,47/de3), mint adszorpciónál (2,34/ad1–2,36/ad2). Az eltérést a deszorpciós és az adszorpciós izotermák különbsége okozhatja, elsősorban a kapilláris kondenzáció tartományában. De- és adszorpciós folyamatokra ugyanis csak ideális fraktál-felületek esetén kaphatunk azonos fraktálméret értéket (FAN ÉS TSAI 1999).



4.33. ábra. A lineáris illesztések a 2.38. egyletnek megfelelően



4.34. ábra. A fraktálméret változása a gőzölési idő függvényében

A XVI. 1. táblázatból a szöveti jellegek hatására is következtethetünk. A szijács és a juvenilis fa (2,38–2,39) tendenciózusan alacsonyabb fraktálméret mutat, mint a geszt (2,42). FAN ÉS TSAI (1999) szerint a geszt nagyobb fraktálméretét a magasabb extraktanyag tartalom okozza. A 4.33. ábrát figyelve megállapíthatjuk, hogy a 14 napos gőzölés a deszorpciós folyamatoknál a gesztanyagoknál csökkenti legnagyobb mértékben a fraktálméretet, amiből az előzőek szerint az extraktanyagok kioldódására következtethetünk. A szijácsnál és a juvenilis fánál nem ilyen egyértelmű az összefüggés, valószínűleg az alacsonyabb extraktanyag tartalom miatt.

A gőzölés hatását vizsgálva a következő átlagértékeket kapjuk a fraktálméretre:

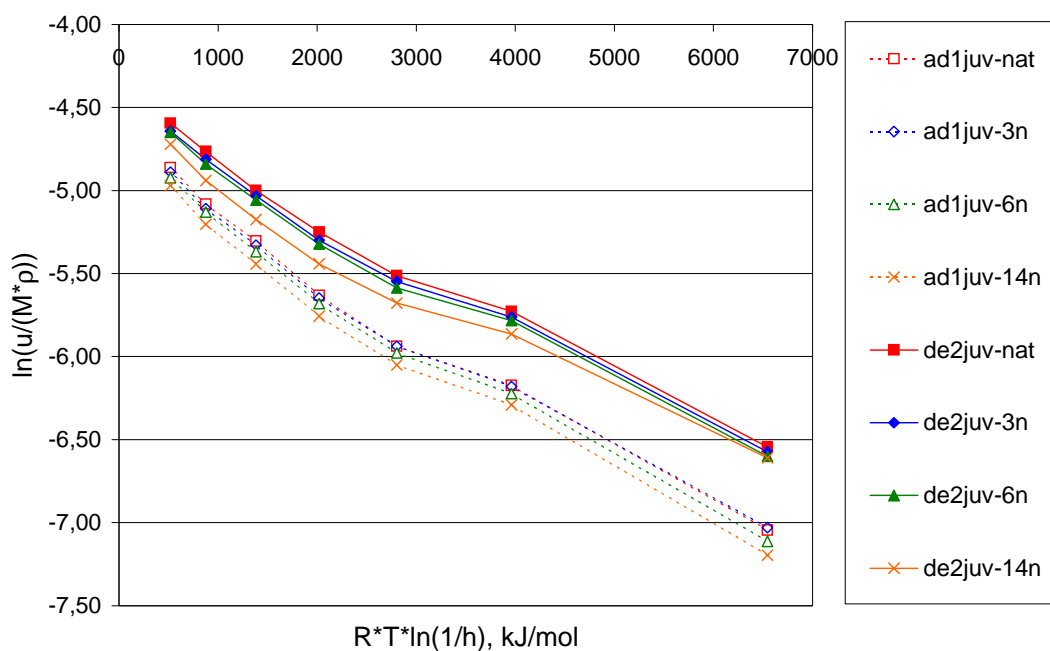
	natúr	3 napos gőzölés	6 napos gőzölés	14 napos gőzölés
d_{fs} átlag	2,4052	2,4073	2,4051	2,3879
d_{fs} min.	2,3197	2,3474	2,3424	2,3199
d_{fs} max.	2,5434	2,5105	2,4962	2,4691

A fraktálméretre a 14 napos gőzölés volt csökkentő hatással.

Az FHH-egyenlettel történt elemzés eredményeit összefoglalva elmondhatjuk, hogy a fraktál modell alkalmazható az akác fájának jellemzésére. A gőzölés hatására (14 napos) csökkent a fraktálméret, ami jól egybecseng az egyensúlyi nedvességtartalom gőzölés hatására bekövetkezett csökkenésével. A farktalitás csökkenésével egyúttal jól magyarázható a fajlagos belső felület csökkenés is (Dent, HH és BET).

4.4.9. Polányi-modell

A XVII. 1–2, 4.35. ábrákon a szijács, a geszt és a juvenilis fa első adszorpciós és második deszorpciós izotermáiból számolt karakterisztikus görbéket figyelhetjük meg. Egyértelmű, hogy az akácfára vonatkozóan a görbék nem fedik egymást, ahogy ezt az elmélettől várnánk. A görbék azonban többé-kevésbé párhuzamosan futnak, vagyis a $dG/d(\ln(V))$ konstansnak vehető, azaz a szorpciós folyamat bizonyos értelemben jellemezhető a potenciálmérettel.



4.35. ábra. A juvenilis fa karakterisztikus görbéje
 u – nettó fanedvességtartalom, M – víz moláris tömege, ρ – folyadékvíz sűrűsége

Mint azt a 4.35. ábrán láthatjuk az adszorpciós és a deszorpciós görbék határozottan elkülönülnek egymástól, amiből arra következtethetünk, hogy a vízmolekulák közti interakció a szorpciós folyamat irányának is függvénye. Megfigyelhetjük továbbá, hogy a gőzölés hatására egyre lejjebb tolódnak a görbék. A jelenségre vonatkozó vizsgálat nem található a szakirodalomban. BARISKA (1974) ammóniával kezelt nyírfamintákat és a fajlagos belső felület csökkenése mellett a karakterisztikus görbék lejjebb tolódásáról is beszámol. Feltehetően a két jelenség hasonló fizikai alapokon nyugszik. Ezt támasztja alá, hogy saját eredményeim szerint is a gőzölés szintén csökkenti a fajlagos belső felületet.

A molekulák közti interakciót a Cluster-elmélettel kapott eredmények szintén alátámasztották (4.4.6). A kötött víz molekulák közti interakció mellett a víz sűrűségének a szorpciós felületen való növekedése, ill. az esetleges kollapszus is indokolja, hogy a görbék nem fedik egymást.

4.4.10. Polarizációs elmélet

Az izoterma kimért pontjaira a 2.41. egyenletet illesztettem. A görbék együtthatóit, ill. a 2.3.11. fejezetben leírt mennyiségeket a XVIII. melléklet 1. táblázata tartalmazza. A XVIII. 1. táblázatban szorpciós folyamatonként figyelhetjük meg az együtthatókat és a számított mennyiségeket a korrelációs együtthatókkal, valamint az illesztés maradéktagjaival. A XVIII. 1–5. ábrákon a gőzölési időnek az együtthatókra és az azokból számított mennyiségekre gyakorolt hatását figyelhetjük meg.

- ♦ $-100/B = M_m$ (%) – monomolekuláris réteg víztartalmának értékei (XVIII. 1. táblázat)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
M_m max., %	7,27	de1 nat szijács	5,19	ad1 nat szijács
M_m min., %	4,54	de3 nat geszt	4,21	ad2 14n geszt

- ♦ S – (m^2/g) fajlagos belső felület értékei (XVIII. 1. táblázat)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
S max., m^2/g	262,57	de1 nat szijács	133,28	ad1 nat szijács
S min., m^2/g	165,10	de3 nat geszt	99,35	ad2 14n geszt

- ♦ $A*18/1000$ – ($kJ/mól$) szabadenergia változás (XVIII. 1. táblázat)

	Deszorpciós folyamat	Anyag	Adszorpciós folyamat	Anyag
Értéke max., $kJ/mól$	13,24	de3 nat geszt	8,27	ad1 14n geszt
Értéke min., $kJ/mól$	8,17	de1 nat szijács	6,77	ad2 14n szijács

A XVIII. 1. táblázat és a XVIII. 1–5. ábrákat figyelve megállapíthatjuk, hogy adszorpciós folyamatokra alacsonyabb szabadenergia-változásokat és alacsonyabb fajlagos felületeket kaptunk, mint deszorpcióra. Hasonló tendenciát mutatnak a BET elmélettel meghatározott hasonló mennyiségek is.

A gőzölés hatására a fajlagos felület a szijácsnál és a juvenilis fánál csökkent a gesztnél nem. A monomolekuláris víztartalom szintén hasonlóan alakul. A BET elméletnél leírt magyarázat (4.4.1. fejezet) itt is érvényes.

- ♦ **Illeszkedésvizsgálat**

A XVIII. 1. táblázat utolsó két oszlopában az R^2 és az illesztés maradéktagját figyelhetjük meg.

Az R^2 értéke deszorpciónál: 0,98460 (de3 3n geszt)–0,99682 (de2 14n szijács)
adszorpciónál: 0,99483 (ad2 14n geszt)–0,99822 (ad1 nat szijács).

A maradéktag deszorpciónál: 0,0020 (de3 14n juv)–0,0083 (de3 3n geszt)
adszorpciónál: 0,0010 (ad2 14n geszt)–0,0035 (ad1 nat szijács).

A korreláció tehát igen szorosnak mondható. Az adatokból kitűnik, hogy a modell magas korrelációs értékekkel és alacsony maradéktagokkal jól illeszkedik a mérési pontokra.

Az adszorpciós folyamatokra némileg magasabb korrelációs együtthatók és alacsonyabb maradéktagok adódtak, az adszorpciós folyamatokat tehát nagyobb pontossággal írja le a modell.

A 2.3.11-ben leírtakkal ellentétben a modell tehát akárcra jól alkalmazható a teljes relatív páratartalmi tartományban.

5. A KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA ÉS GYAKORLATI HASZNOSÍTÁSUK LEHETŐSÉGEI

I. A gőzölési időnek az egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatására vonatkozó új eredmények.

Elsőként határoztam meg a gőzölt szijács, geszt és juvenilis fa szorpciós izotermáit.

Megállapítottam, hogy a gőzölés a szijácsnál és a juvenilis fánál a teljes relatív páratartalmi tartományban csökkenti az egyensúlyi nedvességtartalmat, míg a gesztnél a magasabb páratartalmaknál növekedés figyelhető meg.

A magasabb páratartalmú környezetben tehát a természetes állapotúnál magasabb egyensúlyi nedvességek is előfordulnak, ami a gőzölés kilúgozó hatása mellett tovább csökkenti a gombaállóságot, ill. csökkenti a szilárdsági értékeket is.

Alacsonyabb relatív páratartalmaknál azonban megbízhatóan csökken az egyensúlyi fanedvesség, ami az adott klimatikus körülmények mellett kedvezőbb szilárdságot feltételez. (2%-os ENT csökkenés 8–10%-os szilárdságnövekedést eredményez.)

II. A rosttelítettségi nedvességtartalomra vonatkozó új eredmények

A rosttelítettségi nedvességtartalmat (M_{RT}) elsőként határoztam meg akácra a Hunter-moddal. Kimutattam, hogy a modell jól alkalmazható az izotermák leírására. Az eredményeket támasztja alá az a megfigyelés, hogy a 98%-os relatív páratartalomnál (H) kapott egyensúlyi nedvességtartalmak (ENT) is az M_{RT} -vel megegyezően változnak a gőzölés hatására.

III. Új eredmények a szöveti jellegnek az egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatásáról

Megállapítottam, hogy minden egyes ciklusban a szijács vette fel a legmagasabb ENT értékeket, majd ezt követte a juvenilis fa, majd a geszt. A különbségeket összevetve megállapíthatjuk, hogy a szijács és a juvenilis fa közti eltérések voltak a legkisebbek. A szöveti jelleg hatása csak az 57% fölötti relatív páratartalmi értékeknél jelent meg. A gőzölés mintegy „összemosztá” a különbségeket, minél hosszabb ideig tartott a gőzölés, annál kisebbek lettek a különbségek. Ez utóbbi megfigyelés hasznos lehet abból a szempontból, hogy a juvenilis fát is tartalmazó gőzölt fűrészárú nedvességeloszlása homogénebbé tehető a gőzöléssel. Valamint a szárítási folyamatoknál a szárítási intenzitásra (TG) közel azonos értékeket kapunk gesztnél és juvenilis fánál, azaz a gőzölt anyag a szárítóból kivéve várhatóan homogénebb nedvességeloszlással rendelkezik mint a gőzöletlen.

A szijács tartalmazza a legkevesebb gesztesítő anyagot, ezért itt adódtak a legnagyobb egyensúlyi nedvességtartalmak. Figyelemmel a szijács magasabb egyensúlyi nedvességtartalmára és az egyébként is csekély tartósságára, a termék élettartamát csökkenti az ilyen szövetű anyag (gombakárosítások). Gőzöléssel az ENT értékek közti különbségek csökkennek.

IV. Új eredmények a ciklus ismétlésének egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatásáról

A ciklusok ismétlésével igazoltam, hogy a gőzöléssel elért ENT csökkenés a klimatikus körülmények hatására sem változik meg (nedvesedés, száradás).

Az ismétlések során alacsonyabb ENT értékek adódtak mind ad-, mind deszorpciós esetben. A jelenséget a faanyag száradása során bekövetkező szorpciós hely blokkolódással lehet magyarázni.

V. A hiszterézisre vonatkozó új eredmények**A gőzölés hatása a szorpciós hiszterézisre**

A gőzölés hatását illetően megállapítottam, hogy a szijácsnál és a juvenilis fánál a kezelés szignifikánsan csökkentette a hiszterézis értékét, a növekvő gőzölés általában egyre nagyobb csökkenést eredményezett. A gesztnél tapasztalt hiszterézis növekedését a gőzölés miatti kapilláris struktúra változással, konkrétan a mikrorepedések (kollapszus) miatti kapilláris térfogat növekedéssel lehet magyarázni.

A szöveti jelleg hatása a szorpciós hiszterézisre

A szöveti jelleget tekintve igazoltam, hogy natúr anyagoknál 7–70% közötti relatív páratartalmi tartományban a geszt rendelkezik a legnagyobb hiszterézis értékekkel, majd ezt követi a juvenilis fa, végül a szijács. 81% körüli relatív páratartalomnál a geszt rendelkezik a legkisebb hiszterézissel.

A gőzölt anyagoknál a különbségek csökkennek, 81% körüli relatív páratartalomnál nem szignifikánsak.

A ciklus ismétlésének hatása a szorpciós hiszterézisre

A 7–57(70) %-os relatív páratartalmi tartományra megállapítottam, hogy a megismételt ciklus szignifikánsan növeli a hiszterézis értékét mind a szijácsnál, mind a gesztnél, mind a juvenilis fánál. A gőzölés egy anyagon belül általában növeli a különbségeket.

A 81% körüli relatív páratartalmi tartományban minden vizsgált anyagnál a hiszterézis érték csökkenését figyelhettük meg, ami arra utalhat, hogy az ismételt zsugorodási-dagadási ciklus során az anyag képlékenyebbé vált. Az ismétlések hatására a faanyag a belső feszültségek egy részét relaxáció útján leépítette.

VI. A szorpciós elméletekből levezetett új tudományos eredmények

A különféle elméletekkel elsőként határoztam meg az akác szorpciós izotermáinak együtthatóit.

A felhasznált modellek alkalmazhatóságát mutatom be az alábbiakban:

Modell	BET	Dent*	HH*	Malmquist*	Cluster	Hunter*	Fraktál	Polányi	Polarizációs*
Relatív párat. %	20-70	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100
Adsorp.	✓	✓	✓	?	✓	✓	✓	✓	✓
Deszorp.	✓	✓	?	✓	✓	✓	✓	✓	✓

* az izoterma tárolására alkalmas

A következőkben az együtthatók fizikai értelmezését, ill. a belőlük levonható új következtetéseket mutatom be:

- **monomolekuláris víztartalom**, fajlagos belső felület (Dent, BET, HH, Polarizációs)
- A monomolekuláris víztartalom csökken a gőzölés hatására. A szorpciós helyek egy része végérvényesen blokkolódik, emiatt csökken a fajlagos belső felület.
- **polimolekuláris víztartalom** (Dent, HH, Kollmann)
- Kimutattam, hogy a Dent elmélet szerint a gőzölés növeli a polimolekuláris víztartalmat, amit fizikai úton a kilúgozódó extraktanyagokkal, ill. a sejtfalban megjelenő szubmikroszkopikus repedésekkel magyarázhatunk.
- Megállapítottam, hogy a szöveti jelleget tekintve a szijács rendelkezik a legmagasabb **polimolekuláris víztartalommal**, ami kisebb mennyiségű gesztesítő anyagnak, ill. a nagyobb porozitásnak köszönhető.
- **Méréseimmel igazoltam, hogy a ciklusok ismétlése** (szárítás, újranedvesítés) átrendezi a fában a nedvességtartalmat, az elsődleges víztartalom nő, ami lazább fa-fa kapcsolatokat, vagyis csökkenő szilárdságot feltételez. Ez utóbbit gyakorlati tapasztalatok is alátámasztják.
- **A mechanikai szilárdságok a gőzölés hatására** közismerten **csökkennek**, ezt a jelenséget méréseim szerint jól visszaadja a két mechanikai úton levezetett elmélet, a Hunter-modell G_{RT} és a Malmquist modell k_c együtthatója is.
- **Igazoltam a kohéziós faktor (Malmquist - k_c) és a gőzölési idő lineáris kapcsolatát.** Így a 98%-os relatív páratartalomhoz tartozó ENT meghatározásával a gőzöletlentől a 14 napig gőzölt anyagig tetszőleges gőzölési időhöz meghatározható a szorpciós izoterma az akác fafaj bármely szöveti részére.
- Kimutattam, hogy a vízmolekula **clusterek mérete növekszik a gőzölés hatására**, ami a fa vízzel szembeni affinitásának csökkenését jelenti.
- Megállapítottam, hogy a **fa felületének fraktálmérete csökken a gőzölés hatására**, ami jól visszaadja az egyensúlyi nedvességtartalom csökkenését. Az akác fraktálméretét elsőként határoztam meg, értéke: 2,3197–2,5434.
- A Polányi-modellel sikerült igazolni a kötöttvíz-molekulák közti interakciót

A KUTATÁSI EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA

A bemutatott elemzésekkel sikerült feltárni az akác szijácsának, gesztjének és juvenilis fájának szorpciós sajátosságait. A tárgyalt elméletekkel több szemszögből is elemeztem a szorpciós folyamatokat. A gyakorlati tapasztalatokat, kísérleti megfigyeléseket elméleti úton is sikerült alátámasztani.

A kimért izotermák alapul szolgálhatnak a szárítóberendezések menetrendjeinek összeállításához, ill. információt adnak a felhasználás helyén várható egyensúlyi nedvességtartalomról.

A beépített faanyagra jellemző klimatikus viszonyok mellett a gőzöléssel megbízhatóan csökkenthető a faanyag egyensúlyi nedvességtartalma, ami az adott klíma mellett jobb gombaállóságot és magasabb szilárdságot eredményez. „Nedves környezetben” a gőzölt gesztanyag várhatóan magasabb egyensúlyi nedvességet ér el, mint a gőzöletlen. Kültéri felhasználásnál éppen ezért fokozott figyelem ajánlott a gőzölt geszt esetén.

A gőzölés elsősorban a szijácsnál és a juvenilis fánál csökkentette az egyensúlyi nedvességtartalmat. A szijács, a geszt és a juvenilis fa adott klíma melletti egyensúlyi nedvességtartalmi értékei közelebb kerültek egymáshoz. A kis alapanyag-átmérőket tekintve az akác fűrészárukban nagyon gyakori a juvenilis fa. Az ilyen gőzölt faanyagok a szárítóból kivéve homogénebb nedvesség-eloszlásúak lesznek, ami javítja az alaktartást.

Az ismételt szárítás és nedvesítés (klimatikus kitettség) esetén is megmarad az alacsonyabb egyensúlyi nedvességtartalom.

A szijács rendelkezik a legmagasabb egyensúlyi nedvességtartalommal, ezért (és magas egyszerű cukor tartalma miatt) gombákkal szemben kevésbé ellenálló, emiatt a termékekbe ne kerüljön.

A gőzölés csökkentette a hiszterézis értékét. A gőzölt anyagoknál kevésbé fontos, hogy nedvesség leadás vagy felvétel útján érték-e el az egyensúlyt.

Az akác szorpciós izotermáinak tárolására leginkább a Dent- és Hunter-modellek alkalmasak. Ezen egyenletek és együtthatóik ajánlhatók leginkább a számítógépes vezérlésű szárítóberendezések üzemeltetéséhez.

A dolgozat írója reméli, hogy munkájával sikerült olyan új tudományos eredményeket feltárnia, melyek a gyakorlat számára is kézzelfogható eredményeket hoz a jövőben.

6. IRODALOMJEGYZÉK

ANDERSON NT, MCCARTHY JL 1963: Two parameter isotherms equation for fiber-water systems. *Ind.Eng.Chem.Process. Design. Dev.* 2:103-105.

BABIAK M, NÉMETH R. 1998: Effect of steaming on the sorption isotherms of black locust wood. *Environment and Wood Science, Acta Facultatis Ligniensis, Sopron*, 64-68.

BABIAK M., KÚDELA J. 1988: Rozlúsenie viazonej a volnej vody v dreve pri nasiakani. *Drevarsky vyskum* 117: 1-11.

BABIAK M., KÚDELA J. 1995: A contribution to the definition of the fiber saturation point. *Wood Sci. Technol.* 29: 217-226.

BABIAK M., NÉMETH R. 2000: Evaluation of steaming effect on the wood-water system of Black locust wood by sorption theories. *Cost Action E15, 2nd Workshop on Quality Drying of Hardwood, Paper 14th*. University of West Hungary, Sopron

BANKS W. H., BARKAS W. 1946: Collapse of capillaries in the drying of porous gels. *Nature* 158:341-342.

BARISKA M. 1979: Die Methoden der Dimensionstabilisierung bei Vollholzprodukten, ihr derzeitiger Stand und ihre Einsatzmöglichkeiten. *Holzforschung und Holzverwertung* (31) 2, 28-32.

BARISKA M. (1988): A szorpció hiszterézise és okai, előadás a Nyugat-Magyarországi Egyetemen, Sopron, kézirat.

BARKAS WW. 1945: Swelling stresses in gels. *Gt. Brit. Dept. Sci. Ind. Res. For. Prod. Spec. Rpt. No. 6*. London

BARKAS WW. 1949: The swelling of wood under stress. *Dep. Sci. Ind. Pres. For. Prod. Res GB.* 99.

BODIG J., JAYNE A. B. 1982: *Mechanics of Wood and Wood Composites*, Van Nostrand Reinhold Company Inc, 685.

BURMESTER A. 1970: Veränderungen des Sorptions- und Quellungsvermögens verschiedener Holzarten durch Alterung. *Materialprüfung* (12) 4, 132-133.

CHRISTENSEN G. N., KELSEY K. E. 1959: Die Geschwindigkeit der Wasserdampfsorption durch Holz. *HRW* (17) 5, 178-188

CHRISTENSEN G. N., KELSEY K. E. 1959: Die Srption von Wasserdampf durch die chemischen Bestandteile des Holzes. *HRW* (17) 5, 189-202.

CLAMPITT B. H., GERMAN D. E. 1958: Heats of Vaporisation of Molecules at Lignin-Vapour Interfaces. *J. Phys. Chem.* 62: 438-440.

CLOUTIER A., FORTIN Y. 1991: Moisture content - water potential relationship of wood from saturated to dry conditions. *Wood Science and Technology*, 25: 263-280

COOPER D. N. E. , ASHPOLE D. K. 1959: *J Text Inst* 50, T-223.

DENT R. W. 1977: A multilayer theory for gas sorption. Part I. Sorption of a single gas. *Textile Research Journal*, 47: 145-152.

ECKLUND B. A. 1961: The fiber saturation point of wood as deterrmind with radio isothopes. *MS. Thesis, Univ. cal. Berkeley CA.*

- ERDÉLYI GY., DESEWFFY I., MOLNÁR T., KAJLI L. 1966: Különböző fafajok fizikai és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata változó hőfokú időtartamú hőkezelés után. A Faipari Kutatóintézet közleményei. Faipari Kutatások (2), 153-185.
- FAN K., HATZIKIRIAKOS S. G., AVRAMIDIS S. 1999: Determination of the surface fractal dimension from sorption isotherms of five softwoods. Wood Sci Technol. 33:139-149.
- FEIST W. C., TARKOW H. 1967: A new procedure for measuring fiber saturation points. Forest Prod. J. (17) 10, 65.
- FREUNDLICH H. 1926: Colloid and Capillari Chemistry. London
- FREY A. 1928: Über die Intermicellarräume der Zellwände. Ber. Dt. Ges. (46) 7, 444/56.
- FRÜHWALD A. 1973: Sorptionsverhalten feuchtigkeitsbehandelter Hölzer, Sonderdruck aus der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (93) 239-245.
- GREUBEL G., DREWES H. 1987: Ermittlung der Sorptionsisothermen von Holzwerkstoffen bei verschiedenen Temperaturen mit einem neuen Messverfahren. HRW 45:289-295
- HAILWOOD A. J. , HORROBIN S. 1946: Absorption by water of polymers. Analysis in terms of a simple model. Trans Faraday Soc 42B:84-92, 94-102.
- HART C. A. 1984: Relative humidity, EMC, and collapse Shrinkage in wood. Forest Products Journal (34) 11/12, 45-54.
- HARTLEY I. D., KAMKE F. A. PEEMOELLER H. 1992: Cluester theory for water sorption in wood. Wood Sci. Technol. 26: 83-99.
- HATZIKIRIAKOS S. G., AVRAMIDIS S. 1994: Fractal dimension of wood surfaces from sorption isotherms. Wood Sci. Technol. 28: 275-284.
- HEIZMANN P. 1970: Die Bewegung von flüssigem Wasser in Kapillarporösen Körpern unter dem Einfluß von Zentrifugalen Kräften. Diss. TH. München. HRW 28:294-309.
- HUNTER A. J. 1991: A complete theoretical isotherm for wood based on capillary condensation. Wood Sci. Technol. 30:127-131.
- HUNTER A. J. 1995: Equilibrium moisture content and the movement of water through wood above fibre saturation. Wodd Sci. Technol. 29:129-135.
- HUNTER A. J. 1996: A complete theoretical isotherm for wood, based on capillary condensation. Wood Sci. Technol. 30:127-131.
- HUNTER A. J. 1997: Application of the capillary isotherm. Wood Sci. Technol. 31:317-330.
- KELSEY E. K. 1956: The sorption of water vapour by wood. Aust. J. of Appl. Sci. 8:42-54
- KELSEY K. E. 1957: The sorption of water vapour by wood. Aust. J. of Appl. Sci. 8:42-54.
- KELSEY K. E., CLARKE L. N. 1956: The heat of Sorption of Water by Wood. Austr. J. of Appl. Sci. 7:160-175.
- KERESZTESI B. 1984: Az akác, Akadémiai kiadó Bp.
- KEYLWERTH R. 1964: Untersuchungen über die freie und behinderte Quellung 4. Untersuchungen über den Quellungsverlauf und die Feuchtigkeitsabhängigkeit der Rohdichte von Hölzern. HRW 22, 255-258.

- KLASNJA B., KOPITOVIC S. 1994: Some changes of chemical composition of Robinia wood during hydrothermal treatment, Drevarsky vyskum, 1-2, 1-7.
- KOLLMANN F. 1939: Vorgänge und Änderungen von Holzigenschaften beim Dämpfen. Holz als Roh- und Werkstoff (2) 1, 1-11.
- KOLLMANN F. 1951: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Erster Band. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-JF. Bergmann-München, 391.
- KOLLMANN F. 1959: Über die Sorption von Holz und ihre exakte Bestimmung. HRW (17) 5, 165-170.
- KOLLMANN F. 1963: Zur Theorie der Sorption. Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens. (29) 2, 33-41.
- KOLLMANN F. 1987: Poren und Porigkeiten in Hölzern. HRW 45, 1-9.
- KOLLMANN F., FENGEL D. 1965: Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. HRW (23) 12, 461-467.
- KOLLMANN F., SCHMIDT E., KUFNER M., FENGEL D., SCHNEIDER A. 1969: Gefüge und Eigenschaftsänderungen im Holz durch mechanische und thermische Beanspruchung. Holz als Roh- und Werkstoff 27(11), 407-425.
- KOLLMANN F., SCHNEIDER A. 1958: Einrichtungen zur praxisnahen und wissenschaftlich exakten Messung von Sorptionseigenschaften von Holz und Holzwerkstoffen.
- KOLOSZOVSZKAJA E. A., LOSZKUTOV SZ. R., CSUDINOV B. SZ. 1989: Fiziceszskije osnovü vzaimo-deisztvija drevestinü sz vodoj. Nauka Novoszibirszk. In Molnár S. 1999: Faanyagismerettan. Mezőgazdasági Szaktudás, Bp. 193.
- KURATOV V. V., KATS B. M. 1993: Determination of the fractal dimension of ion-exchange fibers from adsorption data. Russ. J. Phys. Chem. 67: 1854-1856.
- KURTOGLU A. 1983: Sorptionsverhalten von altem Fichtenholz, Holzforschung und Holzverwertung (35) 6, 125-126.
- LABUZA T. P. 1984: Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurements in use. American Assc. Cerals Chemists, St P, MN, 77.
- LANGMUIR I. 1918: The adsorption of gases on plain surfaces of glass, mica and platinum. J. Am Chem. Soc. 40:1361-1403.
- LYKOW A. W. 1958: Transporterscheinungen in Kapillarporösen Körpern. Berlin Akademie Verlag.
- MALMQUIST L 1967: Untersuchungen zur empirisch-mathematischen Analyse der Sorption von Wasserdampf durch Holz. HRW 25:45-62.
- MALMQUIST L. 1958: Sorption as deformation in space. Kyltekn Tidskr4:1-11.
- MALMQUIST L. 1959: Die Sorption von Wasserdampf vom Standpunkt einer neuen Sorptionstheorie. HRW (17) 5, 171-178.
- MALMQUIST L. 1995: Sorption equilibrium in relation to the spatial distribution of molecules. Holzforschung, (49) 6, 555-564.
- MALMQUIST L. MEICHSNER H. 1962: Study of the influence on lumber quality of dielectric drying of three inch soft wood at moderate temperature under controlled air humidity conditions. Előadás a First technical Session-ban, International Wood Pesearch Society, 19. Juli 1962. FAO/WTP/62

- MASSON O., RICHARDS E. S. 1906: Proc Roy. Soc., Ser A, 78,412. In Venkateswaran A.1970: Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose. Chemical Reviews (70) 6, 619-637.
- MATEJAK M. 1983: Primäre Sorptionsisothermen von Holz. *Holzforschung und Holzverwertung* (35) 1, 1-6.
- MATEJAK M. 1988: Kapillarkondensation im Holz. *Holzforschung und Holzverwertung* (40) 6, 125-126.
- MAYER J. E., MAYER M. G. 1940: *Statistical mechanics*. New York, John Wiley.
- MELCER I. 1976: Chemische und physikalisch-chemische Veränderungen bei hydrothermisch vorbehandeltem Laubholz der Zerreiche und Stieleiche. *Cell. Chem. Technol.* 10,5,617-625.
- MEREDITH R. 1953: *Mechanical properties of wood and paper* Amsterdam: North Holland.
- MOLNÁR S, PESZLEN I., NÉMETH R., FEHÉR S. 1999,a: Determination of Selected Strength Properties, Inco Copernicus Project Sub-task 6.1 Testing of Static Strength Properties
- MOLNÁR S. 1988: A korszerű akácgazdálkodás és a faanyagminőség kapcsolata. Akadémiai Doktori Értekezés. Soproni Egyetem.
- MOLNÁR S. 1999: *Faanyagismerettan. Mezőgazdasági Szaktudás*, Budapest, 97
- Molnár S., Komoróczy I., Peszeln I., Varga F-né, Szóják P-né, Horváth L., Fehér S., Horváth I. 1994: Az akácfa hidrotermikus nemesítése atmoszférikus könnyűszerkezetes gőzölőkamrában, *Kutatási Jelentés*, EFE, Sopron.
- MOLNÁR S., PESZLEN I., RICHTER H.G., TOLVAJ L., VARGA F. 1998a : Influence of steaming on selected wood properties of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.). *Environment and Wood Science, Acta facultatis Ligniensis*, Sopron, 38-45.
- MOLNÁR S., PESZLEN I., NÉMETH R. 1998b : Die Verwendung des Robinienholzes zu Hochqualitätsprodukten, *Internationaler Holzmarkt*, 1998/6
- MOLNÁR S., VARGA F-NÉ, FEHÉR S., NÉMETH R. 2000: A faanyag műszaki tulajdonságai, *Faipari Kézikönyv I.*, Faipari Tudományos Alapítvány, Sopron, 59-83.
- NELSON R. M. 1983: A model for sorption of water vapor by cellulosic materials. *Wood and Fiber Science* (15) 1, 8-22.
- NEMETHY G., SCHERAGA H. A. 1962: Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. *J.Chem phys.* 36:3382-4000.
- NIEMARK A. V. 1990: Determination of the fractal surface dimensionality from the results of an adsorption experiment. *Russ. J. Phys. Chem.* 64: 2593-2605.
- NOACK D. 1966: Über Heisswasserbehandlung von Rotbuchenholz im Temperaturbereich von 100 bis 180°C, *Holzforschung und Holzverwertung*, 5, 1-7.
- OKOH K. I. A., SKAAR C. 1980: Moisture sorption isotherms of the wood and inner bark of ten southern US. Hardwoods. *Wood and Fiber*, (12) 2, 98-111.
- PATHERIA R. K. 1988: *Statistical mechanics*. Oxford: Pergamon Press.
- PATON J. M., ÉS HEARMON R. F. S. 1957: Effect of exposure to gamma-rays on the hygroscopicity of Sitka spruce wood. *Nature* 180:651. In: Siau J. F. 1984: *Transport processes in wood*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 31.
- PERALTA P. N. 1995: Sorption of moisture by wood within a limited range of relative humidities. *Wood and Fiber Science* (27) 1, 13-21.

- PEREM E. 1954: Determination of the fiber saturation point of wood by centrifuging. *J. For. Prod. Res. Soc.*:77-81.
- PFERFER P. AVMIR D. 1983: Chemistry in noninteger dimensions between two and tree I. Fractal theory of heterogenous surfaces. *J Chem. Phys.* 79:3558-3565
- PIZZI A., BARISKA M., EATON N. J. 1987: Theoretical water sorption energies by conformation analysis. Part 2. Amorphous Cellulose and the sorption isotherm. *Wood Sci. Technol.* 21:317-327.
- PIZZI A., EATON N. J. BARISKA M., 1987: Theoretical water sorption energies by conformation analysis. Part 1. Crystalline cellulose I. *Wood Sci. Technol.* 21:235-248.
- PLATH E., PLATH L. 1957: Mikroskopische Untersuchungen über das Dämpfen von Rotbuche. *HRW* (15) 2, 80-86.
- POLÁNYI M. 1932: III - Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. *Trans Faraday Soc.* 28:316-333.
- PRICHANADA C. 1966: A study on some aspects of moisture sorption dynamics in wood. PhD Thesis, Suny Coll. For., Syracuse NY, 153. IN: SIAU J. F. 1984: Transport processes in wood. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 27.
- RUSS J. C. 1994: Fractal surfaces. Plenum Press, New York, 309.
- SCHMIDT K. 1982: Auswirkungen verschiedener Parameter beim Dämpfen von Rotbuchenholz Teil 1. *Holzforschung und Holzverwertung* (34) 3, 47-51.
- SCHMIDT K. 1982: Auswirkungen verschiedener Parameter beim Dämpfen von Rotbuchenholz Teil 2. *Holzforschung und Holzverwertung* (34) 4, 65-69.
- SCHNEIDER A. 1965: Bedeutung und Einfluss des Arbeitens im Luft-Vakuum auf die Sorptionserscheinungen (am Beispiel von Holz). *Vakuumtechnik* 1:13-20.
- SCHNEIDER A., RUSCHE H. 1973: Sorptionsverhalten von Buchen- und Fichtenholz nach Wärmeeinwirkung in Luft und Vakuum, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 31,313-319.
- SEBORG R. M. 1932: IN: STAMM A. J. 1971: Review of nine methods for determining the fiber saturation points of wood and wood products. *Wood Science* (4) 2, 114-128.
- SEIFERT J. 1972: Zur Sorption und Quellung von Holz und Holzwerkstoffen. II. Mitteilung. Das Quellungsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen. *HRW* 30:294-303.
- SIAU J. F. 1984: Transport processes in wood. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 48-60.
- SIMPSON L. A., BARTON A. F. M. 1991: determination of the fiber saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry. *Wood Sci. Technol.* 25: 301-308
- Simpson W. T. 1973: Predicting equilibrium moisture content of wood by mathematical models. *Wood Fiber*, (5) 1, 41-49.
- SKAAR C., SIMPSON W. 1968: Thermodynamics of water Sorption by wood. *Forest Products Journal* (18) 7,49-57.
- Spalt H. A. 1957: The sorption of water vapor by domestic and tropical woods. *For. Prod. J.* 7(10):331-335.

- SPALT H. A. 1958: The fundamentals of water vapor sorption by wood. *For. Prod. J.* 8:288-295.
- STAMM A. J. 1938: Calculation of the void volume in Wood. *Industr. Engng. Chem* (30) 11, 1280/81
- Stamm A. J. 1964/a: *Wood and Cellulose Science*. Ronald New York, 549.
- STAMM A. J. 1964/b: Chapter 12. Thermodynamics of adsorption. *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press Co., New york.
- STAMM A. J. 1964/c: Chapter 13. Shrinking and swelling of wood. *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press Co., New york.
- STAMM A. J. 1964/d: Chapter 21. Electrical properties. *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press Co., New york.
- STAMM A. J. 1971: Review of nine methods for determining the fiber saturation points of wood and wood products. *Wood Science* (4) 2, 114-128.
- STONE J. C., SCALLAN A. M. 1967: Effect of component removal upon the porous structure of the cell walls of wood, swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi* (50) 10, 496.
- TARKOW H., FEIST W. C., SOUTHERLAND C. F. 1966: Interaction of wood and polymer materials: penetration versus molecular size. *Forest Prod. J.* (16) 10, 61.
- TEICHGRÄBER R. 1966: Eigenschaftsänderungen des Holzes beim Dämpfen, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 24(11), 548-550.
- TOLVAJ L. 1994: A faanyag optikai tulajdonságai. In: *Faipari műveletek elmélete* (szerk: Sitkei Gy.). Mezőgazdasági Kiadó Bp. 87-103.
- Tolvaj L. 1997: Colour change of Black locust during steaming. *Forest-Wood-Environment '97. Conf.* 8-11. Sept. Zvolen. Poster.
- TOLVAJ L., FAIX O. 1996: Modification of wood colour by steaming. *ICWSF '96 Conference*. Sopron April 10-12. 1996.
- TRENDELLENBUG R., MAYER-WEGELIN H. 1955: *Das Holz als Rohstoff*. Hanser Verlag, München.
- TSUOMIS G. 1995: The beginning of the wood science, *J. Inst. Wood Science* 13(6): 535-538.
- URQUHART A. R., 1960: Sorption Isotherms. Chap 3. In: Hearle J. W. S. and Peters R. H. Peters eds. *Moisture in Textiles*. Textile Book Publishers, Inc. New York.
- URQUHART A. R., WILLIAMS A. M. 1924: The Moisture Relation of Cotton: The taking up of water by raw and sodaboiled cotton at 20°C. *J. Text. Inst. Bd.* 15 138-148.
- VAN DEN BERG ÉS BRUIN 1981: Water activity and estimation in food systems. Theoretical aspects. In: Rockland L. B , Stewart G. F. *Water activity. Influence on food quality*. Academic Press, New York, London 1-61.
- VENKATESWARAN A. 1970: Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose. *CHEMICAL REVIEWS* (70) 6, 619-637.
- VORREITER L. 1958: *Holztechnologisches Handbuch Band 2.*, Wien, 468-476.

- WADSÖ L. 1993: Measurement of water vapour sorption in wood. *Wood Sci Technol.* 27:396-400.
- WANG S. Y., CHO C. L. 1993: Equilibrium moisture content of six wood species and their influences. *Mokuzai Gakkashi*, (39) 2, 126-137.
- WANGAARD F.F., GRANDOS L. A. 1967: *Wood Science and Technology* , (3) 1, 253. In: VENKATESWARAN A. 1970: Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose. *Chemical Reviews* (70) 6, 619-637
- WEICHERT L. 1963: Sorptionsverhalten von Fichte, Buche und Preßvollholz. *HRW* (21) 8, 290-300.
- WILSON T. R. C. 1932: Strength-moistuer relations of wood. U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 282.
- WOLF W., SPIESS W. L. L., JUNG G. 1985: Sorption isotherms and water activity of food materials. Science and Technology Publ. Ltd, Hornchurch, Essex, GB, 239.
- YOSHIMURA M. 1961: A new technique for determining fiber saturation point from decay tests. *Fac. Agr. Mie. Univ. Bull.* (24) 297-309.
- ZIMM B. H. 1953: Simplified relation between thermodynamics and molecular distribution functions for a mixture. *J. Chem Phys.* 21 (5): 934-935.
- ZIMM B. H. LUNDBERG J. L. 1959: Sorption of vapours by high polymers. *J. Phys. Chem.* 60:425-428.
- ZOBEL J. B., VAN BUIJTENEN J. P. 1989: *Wood Variation Its Causes and Control*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 99-100.
- ZSIGMONDY R. 1911: Über die Struktur des Gels der Kieselsäure, Theorie der Entwässerung, *Z. allg. anorg. Chem.* Bd 71, 356.

7. A TÉMÁBAN MEGJELENT TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

Könyvfejezet

1. NÉMETH RÓBERT 2000: A faanyagok fizikai tulajdonságai, Faipari Kézikönyv I. Szerk. Molnár S., Faipari Tudományos Alapítvány, Sopron, 59-73pp.

Cikk szerkesztett könyvben

1. BABIAK M., NÉMETH R.: Effect of steaming on the sorption isotherms of black locust wood. Acta Facultatis Ligniensis, Soproni Egyetem, 1998, 64-68.

Külföldön megjelent idegen nyelvű folyóiratcikkek

1. MOLNÁR S., PESZLEN I., NÉMETH R. 1998: Die Verwendung des Robinienholzes zu Hochqualitätsprodukten, Internationaler Holzmarkt (Ausztria), 6/1998, 14-15.
2. NÉMETH R. 1998: Report from the 13th International Dendroecological Field Week, Iowa Journal (USA), Vol. 19(4),
3. MOLNÁR, S NEMETH, R., FEHÉR, S, APOSTOL, T., TOLVAJ, L., PAPP, GY., VARGA F. 2001: Technical and technological properties of Hungarian beech wood consider the red heart. Drevarsky Vyskum (Szlovákia), 46/1 21–29

Nemzetközi konferencia kiadványban megjelent idegen nyelvű előadás

1. BABIAK M., NÉMETH R. 1997: Sorption properties of Black Locust wood on theoretical basis. Zólyomi Műszaki Egyetem. "International Scientific Conference Forest-Wood-Enviroment 97" c. konferencia Zólyom.
2. NÉMETH R., BABIAK M., MOLNÁR S. 2000: Evaluation of the effect of steaming on the wood-water system of Black locust wood by sorption theories. 2nd Workshop of COST Action E15 on „Quality Drying of Hardwood” c. nemzetközi konferencia, Sopron,

Poszter:

1. PESZLEN I., SZOJÁK P-NÉ, PAUKÓ A., NÉMETH R. 2000: Wood Properties in Picea Abies Clones: FPS 54th Annual Meeting, South Lake Tahoe, Nevada, USA

Magyar nyelvű folyóiratcikkek

1. NÉMETH RÓBERT 1994: Néhány kutatási eredmény a PVAC vizes diszperziós ragasztók faipari felhasználhatóságáról, Faipar, 1994/9, 151.
2. NÉMETH RÓBERT 1995: Fa-víz kapcsolatok a kutatás középpontjában Faipar, 1995/9, 148-149.o.
3. NÉMETH RÓBERT 1998: Hengeres faanyagok száradása, Faipar, 1998/2, 30-31.o.

4. NÉMETH RÓBERT 1998: A parafa - Quercus suber, néhány kísérleti eredmény a felhasználás tükrében, Faipar, 1998/1, 25-27. o.
5. NÉMETH RÓBERT 2001: A Hunter-modell alkalmazása az akác szorpciós izotermáinak jellemzésére. Faipar, 2001 – kiadásra elfogadva
6. SZÁNTÓ DEZSŐ, NÉMETH RÓBERT 2001: Farostlemezek szorpciós vizsgálatai. Faipar 2001/2-3 13–16.

Magyar nyelvű konferencia-előadás

1. TAKÁTS P., NÉMETH R 2001: Faanyag vákuumszárítása. 4. Magyar Szárítási Szimpózium Mosonmagyaróvár 2001. október 18-19.
2. NÉMETH R. 2001: A nyíró rugalmassági modulusz becslése a faanyag szorpciós izotermájából. A Magyar Tudomány Napja, Alkalmazott Matematika és Mechanika Tudományos Konferencia, NyME Sopron.

Elektronikus publikáció :

1. Technology for HQ products from Black Locust c. INCO Copernicus zárójelentés, 15+13 oldal, angol nyelven, elérhetőség:<http://www.dainet.de/bfh/inst4/41>. Kereseő: Netscape, kulcsszó: Robinia pseudoacacia

Csak kivonatban megjelent, ill. szóban elhangzott előadások

1. NÉMETH R. 1997: Az akácfa szorpciós tulajdonságai. Soproni Egyetem 1997.08.28 "Új tudományos és gyakorlati eredmények a faiparban" c. konferencia Sopron.
2. NÉMETH R. 1997: Der Einfluss der hydrothermischen Behandlung auf die Sorptions-eigenschaften von Robinienholz. ETH Zürich Professur für Holzwissenschaften.
3. NÉMETH R.. 1998: Die Dauerhaftigkeit der Hölzer unter besonderer Berücksichtigung des Robinienholzes, Georg August Universität Göttingen, 1998.07.15.
4. VARGÁNÉ F. H., NÉMETH R., CSEREKLYEI M. 1998: A parafa - Quercus suber, néhány kísérleti eredmény a felhasználás tükrében, Új Tudományos és Gyakorlati eredmények a Faiparban c. konferencia, Soproni Egyetem, 1998.8.27.
5. NÉMETH R. 1999: Die Verwendung des Robinienholzes zu Hochqualitätsprodukten. Pannonischer Holzbautag, 15.04.1999 Eisenstadt
6. KURJATKO S., BABIAK M., CUNDERLIK I., NÉMETH R. 2000: Physical Properties of black locust wood in relation to moisture movement and dimensional stability. Technology for High Quality Products from Black Locust, c. nemzetközi konferencia Bugac, Hungary
7. NÉMETH R., MOLNÁRNÉ POSCH P., MOLNÁR S. 2000: Comparison of different Pre-fab flooring components. Technology for High Quality Products from Black Locust, c. nemzetközi konferencia, Bugac, Hungary

8. MOLNÁR, S., NÉMETH, R., FEHÉR, S., APOSTOL, T., VÁRALLYAY, Cs. 2001: Modelling the Wood Processing Chain for Red Heart Beech. COST ACTION E10 Workshop in Bordeaux, Franciaország, 7–9 March 2000 Wood Properties for Industrial Use
9. PESZLEN, I. – MOLNÁR, S. – NÉMETH, R., – VARGA M., – TAKÁTS P. 2001: Industrial distribution of wood resources in Hungary COST E 5th Workshop, Oslo, Norvégia: 21–22. October 2001

Könyvtárban el nem helyezett kutatási zárójelentés

1. Technology for High Quality Products from Black Locust (*Robinia pseudoacacia*) – Copernicus Project, NYME, Faanyagtudományi Intézet 2000
2. Oszlopok természetes és mesterséges vízvesztése OMFB, NYME, Faanyagtudományi Intézet 1999
3. A magyarországi akácfa állományok faanyagának minőségi és mennyiségi értékelése – FAKI, NYME, Faanyagtudományi Intézet 1999
4. A hidrotermikus kezelés hatása az akác szorpciós tulajdonságaira – OTKA, NYME, Faanyagtudományi Intézet 2000
5. A faanyagminőség genetikai javítása – OMFB-PHARE, NYME, Faanyagtudományi Intézet 2000
6. Fehérnyár hibridek faanyagminőségének változékonysága és javítási lehetőségei –OTKA, NYME, Faanyagtudományi Intézet 1999
7. Kísérleti technológia létrehozása az álgesztes bükk fűrészáru továbbfeldolgozására – OMFB, NYME, Faanyagtudományi Intézet 2000
8. Farostlemezek szorpciós vizsgálatai – MOFA, NYME, Faanyagtudományi Intézet 2000

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőmnek Molnár Sándor professzor úrnak, hogy szakmai munkámat mindenben messzemenően támogatta. Külön köszönöm, hogy lehetőséget biztosított nemzetközi tudományos fórumokon való szereplésekre, és hogy doktori bozottságomba nemzetközi szaktekintélyeket is bevont.

Köszönöm Bariska Mihály professzor úrnak, hogy a mérőberendezést rendelkezésemre bocsátotta és konzultációkkal, tanulmányúttal nagyban segítette a dolgozatom megírását.

Marian Babiak professzor úrnak is hálával tartozom, amiért közös kutatómunkákkal, tanulmányúttal és publikációkkal segítette munkámat.

Tolvaj László professzor úrhoz is bármikor fordulhattam segítségért, mindig talált időt arra, hogy meghallgasson és ötleteket, tanácsokat adjon.

Nem feledkezhetem meg természetesen a közvetlen kollégáimról és doktorandus társaimról sem, akik a kezdő kutató első szárnypróbálgatásait támogatták. Rangsorolás nélkül szeretném megemlíteni Szoják Péternét, aki az olykor felmerülő problémákon mindig átsegített, bátorító tanácsokkal látott el. Peszlen Ilona professzornő lelkesítő szavai és hozzáállása nélkül ma minden bizonnyal egy sokkal szerényebb publikációs jegyzékkel állhatnék csak elő.

Hálával tartozom szüleimnek, hogy a diploma megszerzésén túl a doktori képzésemet is mind anyagilag, mind lelkileg támogatták.

A legnagyobb köszönettel mégis feleségemnek, Zsófiának tartozom, akinek bátorítására a doktori iskolába jelentkeztem. Köszönöm, hogy elviselte a hétvégébe nyúló méréseket és számításokat, és ha kértem munkámban tevőlegesen is részt vett.

MELLÉKLETEK JEGYZÉKE:

Megjegyzés: A „CD” jelű mellékletek terjedelmük miatt a dolgozathoz csatolt CD-lemezen olvashatók

- I. melléklet. 1–12. ábrák.** Az akác faanyagának szorpciós izotermái
- II. melléklet. 1–5. táblázat.** Az egyensúlyi nedvességtartalmi értékek alapstatisztikai értékelése
- III. melléklet. 1–6. ábra.** A gőzölésnek az egyensúlyi nedvességtartalomra gyakorolt hatása
- III. melléklet. 7–12. ábrák.** Az egyensúlyi nedvességtartalmaknak a kontroll anyaghoz viszonyított változásai
- CD-III. melléklet 1–5. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálatok – gőzölés hatása az egyensúlyi nedvességtartalmakra*
- IV. melléklet. 1–8. ábra.** A szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra
- CD-IV. melléklet. 1–5. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálat – a szöveti jelleg hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra*
- CD-V. melléklet. 1–10. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálat – a ciklus hatása az egyensúlyi nedvességtartalomra*
- CD-VI. melléklet. 1a–6b. táblázat.** *A gőzölés okozta egyensúlyi nedvességtartalmi változások különbségei az egyes ciklusok között*
- VI. melléklet. 1–18. ábra.** Az egyensúlyi nedvességtartalmak változása gőzölés hatására az egyes ciklusokban adott relatív páratartalmak mellett
- VII. melléklet. 1–2. táblázat.** A szorpciós hiszterézis értékei – alapstatisztikai értékelés
- CD-VIII. melléklet. 1–6. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálat – a gőzölés hatása a szorpciós hiszterézis értékeire*
- CD-VIII. melléklet. 7–8. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálat – a szöveti jelleg hatása a hiszterézis értékekre*
- CD-VIII. melléklet. 9–11. táblázat.** *Szignifikancia vizsgálat – a ciklus hatása a szorpciós hiszterézis értékeire*
- VIII. melléklet. 1–19. ábra.** A szorpciós hiszterézis értékei
- IX. melléklet. 1–2. táblázat.** A BET-elmélettel számolt szorpciós együtthatók, fizikai mennyiségek
- IX. melléklet. 1–12. ábra.** A BET-modell illesztése az izotermák pontjaira
- X. melléklet. 1–2. táblázat.** A Dent-elmélettel számolt szorpciós együtthatók, fizikai mennyiségek
- X. melléklet. 1–24. ábra.** A Dent-moddal számolt elsődleges és másodlagos víztartalom értékei
- X. melléklet. 25–36. ábra.** A ciklusok hatása az elsődleges és a másodlagos víztartalomra - Dent

X. melléklet. 37–42. ábra.	A szöveti jelleg hatás az elsődleges és a másodlagos víztartalom értékeire- Dent
X. melléklet. 43–48. ábra.	A dent elmélettel meghatározott együtthatók és fizikai mennyiségek változása a gőzölés függvényében
XI. melléklet. 1–2. táblázat.	A HH-elmélettel számolt szorpciós együtthatók, fizikai mennyiségek
XI. melléklet. 1–6. ábra.	A HH-elmélettel meghatározott együtthatók és fizikai mennyiségek változása a gőzölés függvényében
XI. melléklet. 7–9. ábra.	A HH-elmélettel meghatározott hidratált és oldott víztartalom
XII. melléklet. 1–2. ábra.	A szorpciós izotermák modellezése a Kollmann-elmélettel
XIII. melléklet. 1-2. táblázat.	A Malmquist-modell kc együtthatója
XIII. melléklet. 1–15. ábra.	A Kohéziós faktor és a gőzölési idő kapcsolata – Malmquist modell
XIII. melléklet. 16–27. ábra.	A szorpciós izotermák modellezése a Malmquist-elmélettel
XIV. melléklet. 1. táblázat.	Az átlagos molekulaszám a clusterekben
XIV. melléklet. 1–10. ábra.	Átlagos molekulaszámok a clusterben
XV. melléklet. 1–2. táblázat.	A Hunter-elmélettel meghatározott szorpciós együtthatók
XV. melléklet. 1–5. ábra.	A Hunter-elmélettel meghatározott együtthatók változás a gőzölés hatására
XVI. melléklet. 1. táblázat.	A fraktálméret és függvényillesztés korrelációs együtthatójának négyzete
XVII. melléklet 1–2. ábra.	A Polányi-elmélettel rajzolt karakterisztikus görbék
XVIII. melléklet. 1. táblázat.	A Polarizációs-elmélettel meghatározott együtthatók
XVIII. melléklet. 1–5. ábra.	A Polarizációs-elmélettel (Anderson & McCarthy) meghatározott együtthatók