

Nyugat-Magyarországi Egyetem

Sopron

Doktori értekezés tézisei

A FAANYAG FOTODEGRADÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ HULLÁMHOSSZÚSÁGÚ
ULTRAIBOLYA ÉS LÁTHATÓ LÉZERFÉNNYEL TÖRTÉNŐ BESUGÁRZÁS ESETÉN

Preklet Edina

Sopron

2006

Doktori Iskola: Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák
Doktori Iskola (vezető: Dr. Winkler András)

Program: Faanyagtudomány (vezető: Dr. Molnár Sándor)

Tudományág: Anyagtudományok és technológiák

Témavezető: Dr. Papp György

A kutatás célja a faanyag fotodegradációjának tanulmányozása, amennyiben azt ultraibolya és látható fény okozta. A napsugárzás káros hatásainak megismeréséhez, illetve ellene favédő szerek előállításához elengedhetetlen feltétel, hogy a lejátszódó folyamatokat minél pontosabban ismerjük meg. A megismeréshez fontos hogy rövid idő alatt, reprodukálható vizsgálatokat tudjunk megvalósítani. Csak a sugárzás okozta változás tanulmányozására ezért mesterséges sugárzókat célszerű alkalmazni. Különböző hullámhosszúságú impulzuslézereket alkalmazva – szemben a hagyományos (Higany-gőz lámpa, Xenon lámpa) sugárzókkal szemben – a besugárzás során olyan paraméterek is változtathatóvá válnak, mint pl. a besugárzás hullámhossza, energiája. Az ultraibolya lézerek mellett látható tartományban sugárzókat is használva megvalósítható az UV és látható sugárzások hatásainak azonos körülmények között történő vizsgálata, összehasonlítása. Ezekkel a besugárzásokkal azonban nem valósítható meg a napsugárzás modellezése, tisztán a fotodegradáció részletesebb megismerésére, jellegzetességeinek vizsgálatára nyílik tágabb lehetőség.

A kutatómunka célkitűzései:

A faanyagok fotodegradációjának tanulmányozása infravörös spektroszkópiával.

- ◆ A faanyagok színekében a besugárzások hatására bekövetkező változások hullámhosszfüggésének tanulmányozása.
- ◆ A különböző faanyagok, pászta színekében létrejövő változások összehasonlítása adott hullámhosszúságú besugárzás esetén.

A lignin fotodegradációjának tanulmányozása.

- ◆ Különböző hullámhosszúságú besugárzások hatására a lignin minták színekében létrejövő változások összehasonlítása.
- ◆ A minták színekében bekövetkező változások összehasonlítása a felületükre jutó impulzusszám változtatása mellett.

Az álgesztes és fehér bükk faanyag fotodegradációjának összehasonlítása.

A kutatás módszerei:

Minták Magyarországon előforduló fafajok gesztjének késői és a korai pásztájából készültek.

A vizsgált fajok:

- bükk (*Fagus silvatica*),
- álgesztes bükk
- magas kőris (*Fraxinus excelsior*),
- erdeifenyő (*Pinus silvestris*) és a
- lucfenyő (*Picea abies*)

A fenyőfélék és lombos fajok mellett cellulóz lapra impregnált ligninből is készült minta, hogy a faanyagban bekövetkező változások mellett az alkotóelemekben létrejött változások is vizsgálhatóvá váljanak. Ezek a minták bükk faanyagból származtak. A lignint Prof. Bozena Kosikova (Szlovák Tud. Akadémia, Kémiai Intézet) izolálta, és impregnálta cellulóz lapokra.

A besugárzások impulzus lézerekkel történtek. Arra törekedtem, hogy a napsugárzás sugárzási tartományainak mindegyikéhez válasszak megfelelő hullámhosszú sugárzó lézert, a konkrét választásban azonban a lézerek elérhetősége volt a meghatározó.

A faanyagok vizsgálatokor az alábbi lézereket alkalmaztam (1. táblázat):

SUGÁRZÁSI TARTOMÁNYOK	LÉZEREK	A BESUGÁRZÁS HULLÁMHOSSZA	IMPULZUSOK SZÁMA	IMPULZUS-ENERGIA	AZ ÖSSZES KIBOCSÁTOTT ENERGIA	FELÜLETI ENERGIASŰRŰSÉG
190-210 nm	ArF	193 nm	1500	10 mJ	15 J	$1,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
Légekőri ablak UV	(argon fluorid) Excimer lézer					
210-290 nm	KrF	248,5 nm	5000	20 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
O ₃ -t fotodisszociáló UV	(kripton-fluorid) Excimer lézer					

290-315 nm UV-B	XeCl (xenon-klorid) Excimer lézer	308 nm	5000	20 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
315-380 nm UV-A	N (nitrogén) Excimer lézer	337 nm	35714	2,8 mJ	100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$
380-720 nm látható sugárzás; (zöld, sárga)	Coumarin Rhodamin6G	500nm 581 nm	50000 25000	2 mJ 4 mJ	100 J 100 J	$8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$ $8,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^2$

1. táblázat: A faanyagoknál alkalmazott besugárzások jellemző adatai

Lignin esetében csak a 193 nm, 248,5 nm és 308 nm-es besugárzások hatására bekövetkezett kémiai változásokat vizsgáltam különböző hullámhosszúságokon és a felületre jutó impulzusszám változtatása mellett.

Az álgesztes bükk faanyag besugárzásakor a faanyagoknál leírt (1. táblázat) impulzusszám és kibocsátott energia mellett dolgoztam 193 nm, 248,5 nm, 337 nm, 500 nm és 581 nm hullámhosszakon sugárzó lézerekkel.

Fontos volt, hogy a minták felületét egyenletesen érje a sugárzás, ehhez lencsét alkalmaztam, amelyek divergensevé tették a lézernyalábot. A lézerek által kibocsátott impulzusenergia egyes esetekben túl nagy bizonyult, ilyenkor energiaszűrő segítségével csökkentettem, amit a lézernyaláb útjába helyeztem. Fontos volt továbbá, hogy a besugárzások során ellenőrizhető legyen a minta felületére érkező sugárzás energiája. Mivel a lézerek nem biztosítanak állandó impulzusenergiát, így gyakran kell a mintára jutó energiát mérni. Ez a mintatartó mögött elhelyezett energiamérővel lehetséges. Az impulzusenergia változása esetén korrigáltam az összeállítást, legegyszerűbben a lencse-minta távolságot változtatva. Így tehát biztosítottam, hogy a besugárzások során a fent leírt paraméterekkel tudtam dolgozni.

Az infravörös színek felvétele diffúz reflexiós infravörös Fourier transzformációs (DRIFT) technikával történt. A DRIFT színeképeket 3800-850 cm⁻¹ hullámszám-tartományban vettem fel 4 cm⁻¹-es felbontással. A használt eszköz egy a Bio-Rad Digilab Divison által kifejlesztett Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométer (FTS-65A), MCT detektorral. Az alapvonal korrekciót a 3800-850 cm⁻¹ hullámszám-tartományon 3 ponton keresztül (3800 cm⁻¹, 1900 cm⁻¹, 850 cm⁻¹) végeztem el. Két-két ponton keresztül egyenest illesztettem a felvett színeképhez, majd hullámszámonként kivontam a színeképből az illesztett egyenes és a 0-vonal közötti eltérés értékét.

Az elemzések során – a már ismert módszerek alkalmazása mellett (egymás mellett ábrázolás, különbségi színeképek) – a disszertáció új módszereket is bemutat az összehasonlító és a részletes elemzésekhez (sáv roncsolódási mutató, Fourier-dekonvolúció speciális alkalmazása).

A sáv roncsolódási mutató

A faanyagok infravörös színeképeiben megjelenő csúcsokhoz tartományokat határoztam meg. Ezekre a tartományokra kiszámoltam a különbségi színeképek, illetve a kezeletlen minták alapvonal-korrigált színeképek határozott integráljait.

$$M[\bar{\nu}_1; \bar{\nu}_2] = \frac{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \Delta I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

$I(\bar{\nu})$:a Kubelka-Munk egységekben adott intenzitásérték a hullámszám függvényében
 $\Delta I(\bar{\nu})$:a különbségi színekép a hullámszám függvényében

Páronként a hányadosokat képezve kaptam a *mutatót* (band damage index; BDI). A mutató abszolút értéke utal a változás nagyságára, azaz hogy a változás hányszorosa az eredeti intenzitásnak. Előjele pedig az abszorpció növekedését (pozitív), illetve csökkenését (negatív) mutatja. Ezzel lehetőség nyílik a különböző hullámhosszúságú lézerek által okozott változások mennyiségi összehasonlítására.

A színeképek elemzése során felmerült az igény a különbségi színeképek használatánál részletesebb információt nyújtó módszerek alkalmazására is.

Ilyen módszer a Fourier-dekonvolúció alkalmazása.

Első lépésként az általam használt lignin-minták IR színeképeiből előállítottam egy átlag színeképet. Az átlag színeképet aztán Fourier összetevőkre bontottam, majd Bessel függvények felhasználásával meghatároztam a színeképben megjelenő sávok számát és helyzetét. Az így azonosított sávokhoz Gauss és Lorentz-féle eloszlásokat alkalmazva meghatároztam a várható sáv szélességet és a Gauss-Lorentz arányt. Az átlag színeképhez illesztettem ezek után a kezeletlen mintáink színeképeit, mégpedig úgy, hogy a meghatározott csúcsoknál csak az intenzitást engedtem változni. Amennyiben az átlag színekép bizonyos paramétereit pontatlannak bizonyultak, most már korlátozott számú sáv esetén csekély mértékben változtattam a sávok pozícióján, a sáv szélességén, illetve a Gauss-Lorentz arányon. A minták esetén a kezelés előtti és a kezelés utáni színeképeket már úgy tudtam összehasonlítani, hogy az adott csúcsoknál csupán az intenzitás változását vizsgáltam. Ehhez az összehasonlításhoz azonban a színeképek egymáshoz normálását el kellett végezni.

A különbségi színeképnek két típusát számítottam ki és állítottam elő minden egyes kezelt és kezeletlen minta párhoz úgy, hogy az adott sávok intenzitásának különbségét illetve a csúcs többi paraméterét vettem. Az első típus csupán azokat a sávokat tartalmazta, amelyeknek nőtt az intenzitása, míg a másik csak azokat, amelyek vesztek intenzitásukból a besugárzás következtében. Így két szintetizált színeképet kaptam, szétválasztva a színeképekben az intenzitás csökkenését illetve növekedését okozó hatásokat. Ezen csúcsokhoz rendelt kötések, kötéstípusok aztán kikereshetők az adatbázisokból. Az illesztett sávok paramétereit felhasználhatók a színeképbeli változások mennyiségi meghatározásához, illetve a rejtett összefüggések feltárásához.

Új tudományos eredmények

1. A kutatás során alkalmazott besugárzási módszer az eddig használtaknál tágabb lehetőségeket biztosít a faanyagok fotodegradációjának tanulmányozásához ([2], [3], [4], [5], [6]).

- ◆ A különböző hullámhosszakon sugárzó impulzus lézerek használatával lehetővé vált adott hullámhosszúságú sugárzások által kiváltott hatások vizsgálata úgy, hogy a kezelések során biztosítható volt a különböző környezeti hatások kizárása, illetve a mérés egyes paramétereinek állandó értéken tartása. Ez lehetővé tette reprodukálható méréssorozatok elvégzését is.
- ◆ A diszkrét hullámhosszúságú lézerek az UV és látható tartományokba estek, alkalmazásukkal az eddigi legszélesebb hullámhossz-tartományú összehasonlítás valósult meg.

2. A disszertációban bemutatásra kerülő Fourier-dekonvolúció speciális alkalmazásával a színekben bekövetkező változások szemléletes ábrázolása és részletes elemzése valósult meg [4].

- ◆ Az adatok aprólékosabb kezelésére van szükség ennél a módszernél, azonban az ilyen jellegű feldolgozás óriási mértékben lecsökkenti a változások értelmezésében történő hibák számát, illetve rejtett összefüggések feltárására is lehetőséget nyújt.

A hagyományosnak tekinthető, különbségi színeképes vizsgálatokra épülő sáv roncsolódási mutató bevezetésével egységes és számszerű eredményekre épülő elemzés valósult meg ([4], [5]).

- ◆ A színeképekben a kezelések hatására létrejövő változások mennyiségi összehasonlítása mellett a nagy számú mérési eredmény különböző szempontok szerinti kiértékelése is lehetségessé vált.

3. A vizsgálat eredményeinek a szakirodalommal történő összehasonlításából megállapításra került, hogy a hagyományos módszerekkel történő besugárzások esetén a sugárzási tartományokból kimaradt az UV-A tartomány. A hagyományos vizsgálatok során nem valósult meg a hullámhosszak aprólékos szétválasztása, a vizsgálatok jelentős részében egységesnek tekintették az UV tartományt. Így nem voltak kimutathatók a láthatóhoz közeli, de még az UV tartományba eső sugárzások hatásai.

4. A nagy számú minta alkalmazása lehetőséget teremtett a minták eredeti színképeinek összehasonlítására. Megmutathatóvá vált, hogy az 1537 cm^{-1} -es sáv a fenyő mintáknak csak mintegy 30%-ánál van jelen, így az összehasonlító elemzéseknél különös figyelmet érdemel. Illetve ez lehet a magyarázata annak, hogy a szakirodalomban faanyagok esetén nem található hozzá rendelt sáv.

5. Az általános elemzések során megállapított eredmények

A színkép $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ tartományában az alacsony hullámhosszúságú kezelések fafajtól és pásztától függetlenül az abszorpció növekedését, míg a magas hullámhosszúságú (látható tartományba eső) lézerek jellemzően az abszorpció csökkenését eredményezték.

Ugyanez más tartományokra nem mondható, bükk pászták esetén azonban a $3024\text{-}2744\text{ cm}^{-1}$ tartományra is igaz.

6. A sáv roncsolódási mutató alkalmazásával megállapított eredmények

A vizsgálatok azt az eredményt adták, hogy 100 J energiát bocsátva a minták felületére, – ugyanazon lézerrel végzett kezelés hatására – a dolgozatban bevezetett jelentős változások száma nagyobb a fenyők pásztáinál, mint a lombosaknál.

A kutatás során előidézett fotodegradáció a hullámszám-tartományok közül az 1740 cm^{-1} -es csúcshoz tartozóban, vagyis az $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban okozta a dolgozatban bevezetett jelentős változásokból a legtöbbet.

7. Az álgeszt vizsgálata során megállapított eredmények

Az álgesztes bükk fotodegradációja a legtöbb esetben megegyezik a fehér bükk mintákéval. Fehér bükk esetén a $3024\text{-}2744\text{ cm}^{-1}$ és az $1825\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ tartományokra volt jellemző, hogy az UV sugárzások hatására az abszorpció növekedett, míg a látható tartományú sugárzásokra csökkent. Álgeszt esetén ezen tartományok mellett a 3450 cm^{-1} -es csúcs változására ($3801\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ tartományra) is igaz ugyanez.

Az álgesztes és fehér bükk minták változása 500 nm -es sugárzás hatására mutat egyértelmű eltérést az $1692\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ és az $1630\text{-}1548\text{ cm}^{-1}$ tartományokban. Míg fehér büknél az abszorpció csökkenését eredményezi, álgesztnél a növekedését.

A teljes színekép 1825-1300 cm^{-1} -ig terjedő részén kijelölt tartományokban a bükk mintákra megállapítottam, hogy az általam használt lézerekkel létrehozott fotodegradáció mértéke jellemzően nem attól függ, hogy álgesztes vagy fehér bükk anyagból származott a minta, meghatározóbb, hogy korai vagy késői pásztából való-e. (Az összes, különböző hullámhosszúságú kezelés hatására, a bükk mintákra, az egyes tartományokban kapott BDI abszolút értékek átlagát kiszámolva.)

8. A lignin minták vizsgálata során megállapított eredmények [4]

A lignin minták (cellulóz lemezre impregnált lignin) fotodegradációja során a folyamat fontos része a glükopiranoz gyűrű felnyitása. Minden további lépés a fotonok energiájától és intenzitásától függ.

A lignin fotodegradációja során az összes lehetséges kromofórt – amid csoportokat, benzoid gyűrűket és organikus sav származékokat – hatás éri és nem-ciklikus telített összetételeket hoznak létre.

Javaslatok további kutatásokra:

Az értekezésben leírt kutatási módszerek, elemzések alkalmasak a faanyagok és főbb alkotóelemeik fotodegradációjának széleskörű vizsgálatára. A besugárzás módszerével megvalósítható különböző hullámhosszakkal vagy különböző energiákkal való besugárzás. Bizonyos határokon belül módosítható az impulzusenergia, impulzusszám. A minták száma is bővíthető, több lombos és több fenyőfaj vizsgálata is lehetséges. Az elemzésekhez használt módszerek lehetővé teszik a változások minőségi összehasonlítása mellett a mennyiségi összehasonlításokat is. A BDI alkalmazásával lehetőség nyílik nagy számú mérési eredmény összehasonlítására, elemzésére. Vizsgálatok valósulhatnak meg különböző faanyagok és pászták UV tűrő képességének összehasonlítására. A dekonvolúció speciális alkalmazhatósága biztosítja a fotodegradáció során lezajló folyamatok pontosabb elemzését, a különbségi színek alkalmazása során felismert, de eddig azonosíthatatlan folyamatok értelmezését.

Az értekezés alapját képező közlemények

- [1] *Barta E., Preklet E., Tolvaj L., Papp Gy. 2002.* A faanyag meghatározott hullámhosszúságú ultraibolya fényvel előidézett fotodegradációjának energiafüggése. A Magyar Tudomány Napja 2002 Tudományos Konferencia, Pallay Nándor professzor születésének 100. évfordulója alkalmából (előadás) Sopron, 2002. nov. 28.
- [2] *Barta, E., G. Papp, E. Preklet, L. Tolvaj, O. Berkesi, T. Nagy, S. Szatmári 2005.* Changes of absorption in infrared spectra of softwood materials irradiated by UV-laser as a function of energy *Acta Silvatica et Ligniensa Hungarica* 1 (1) 83-91
- [3] *Papp, G., E Barta, E. Preklet and L. Tolvaj 2004.* Using DRIFT technique to monitor the wood degradation caused by UV laser Workshop within COST action E-18, High Performance Wood Coatings (16-17 February) Copenhagen, Denmark
- [4] *Papp, G., E. Preklet, B. Košíková, E. Barta, L. Tolvaj, J. Bohus, S. Szatmári, O. Berkesi 2004.* Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 163, 187-192
- [5] *Preklet E., Papp Gy. 2001.* A faanyag infravörös színeképének változása a besugárzás hullámhosszána függvényében. Tudomány Napja Konferencia, Sopron, 2001. nov. 7.
- [6] *Preklet Edina 2000.* A faanyag degradációjának vizsgálata különböző hullámhosszúságú ultraibolya fény hatására VEAB Régió Doktorandusainak Tudományos Fóruma, Fagazdasági Szekció, NyME, Sopron (nov. 10.) 94-97
- [7] *Tolvaj, L., E. Preklet, E. Barta, G. Papp 2001.* Dependence on light sources of the artificial photodegradation of wood Workshop within COST action E-18, High Performance Wood Coatings Paris (18-19 June), France
- [8] *Tolvaj, L., E. Preklet, E. Barta, G. Papp 2001.* Photodegradation of wood caused by UV lasers Workshop on photodegradation of wood within COST action E-18 BRE Watford (23rd of November) England