

Společnost pro technologie ochrany památek

odborné setkání – workshop

# Poškození dřeva historických konstrukcí



**7. prosince 2010  
VŠCHT Praha**

# Obsah

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Úvodní slovo .....                                                                                   | 3  |
| <i>Petr Kotlík, Společnost pro technologie ochrany památek</i>                                       |    |
| Koroze historických krovů retardéry hoření na bázi amonných solí .....                               | 4  |
| <i>Irena Kučerová, VŠCHT Praha, Ústav chemické technologie</i>                                       |    |
| <i>restaurování památek</i>                                                                          |    |
| <i>Miroslava Novotná, VŠCHT Praha, Centrální laboratoře</i>                                          |    |
| <i>Martina Ohlídálová, Alena Michalcová Ústav chemické technologie</i>                               |    |
| <i>restaurování památek</i>                                                                          |    |
| Mechanické vlastnosti konstrukčního dřeva poškozeného<br>retardéry hoření na bázi amonných solí..... | 18 |
| <i>Jiří Frankl, UTAM AV CR, v.v.i.</i>                                                               |    |
| <i>Michal Kloiber, UTAM AV CR, v.v.i., MZLU Brno, Fakulta lesnická</i>                               |    |
| <i>a dřevařská, Ústav nauky o dřevě</i>                                                              |    |
| Rekapitulace stavu sledování příčin rozvláknování dřeva.....                                         | 24 |
| <i>Petr Kotlík, Společnost pro technologie ochrany památek</i>                                       |    |
| Doporučení k zacházení s rozvlákněnými krovky .....                                                  | 27 |

## Odborní garanti

*Irena Kučerová, ÚCHTRP VŠCHT Praha*  
tel.: 220 444 071, irena.kucerova@vscht.cz

*Petr Kotlík, ÚCHTRP VŠCHT Praha*  
tel.: 220 443 684, petr.kotlik@vscht.cz

## Organizační garant

*Společnost pro technologie ochrany památek*  
*STOP, P.O. Box 101, 274 01 Slaný*  
tel., fax: 312 520 730, 724 029 206, stop@volny.cz  
*Sídlo STOP: Valdštejnské nám. 3, 118 01 Praha 1*  
<http://wstop.colweb.cz/>

# Úvodní slovo

Materiály památkových objektů bývají v průběhu času vystaveny různým degradačním vlivům, které zhoršují jejich vlastnosti. Některé souvisejí s „přírodními“ podmínkami, jimž jsou objekty vystaveny, příčinou jiných mohou být i dřívější ochranné zásahy prováděné člověkem. Příkladem takových jsou problémy s historickými dřevěnými konstrukcemi, které byly v minulosti ošetřeny některými amonnými solemi anorganických kyselin jako ochrana proti ohni. Po určité době od postřiku či nátěru se začne dřevo na povrchu rozvláknovat – „chlupatit“. Postupně tak mizí povrchová struktura vzniklá opracováním (stopy po použitých nástrojích, případné značky, letopočty apod.), povrch dřeva většinou mění barvu a nelze ani vyloučit postupné (i když velmi pomalé) zmenšování účinného průřezu konstrukčního prvku, což by mohlo v nepříznivých případech vést k mechanickému oslabení celé konstrukce. Zkušenosti z praxe totiž ukazují, že přes různé snahy po „neutralizaci“ působení anorganických solí z protipožárních nátěrů se poškození povrchu dřeva po určité, nepříliš dlouhé době obnovuje.

Závažnost tohoto jevu, který byl pozorován u řady objektů s dřevěnými střešními konstrukcemi včetně velice významných památkových staveb (jako je Starý palác Pražského hradu, Nostický palác, dnešní sídlo MK ČR, Lichtenštejnský palác, Zbraslavský zámek apod.), byla možná jedním z důvodů udělení podpory GA ČR na jeho řešení pro odborná pracoviště VŠCHT Praha (konkrétně Ústav chemické technologie ochrany památek) a ÚTAM AV ČR. Hlavní výsledky tohoto výzkumu jsou prezentovány na dnešním setkání. Ukazuje se, že původní představy o příčinách i průběhu rozvláknování dřeva jako důsledku aplikace některých protipožárních nátěrů bude třeba korigovat a rovněž sanační kroky bude vhodně modifikovat tak, aby jejich působení odpovídalo předpokládanému průběhu destrukce impregnovaného dřeva.

Společnost pro technologie ochrany památek STOP v roce 2005 uspořádala pracovní setkání, jehož cílem bylo shrnout současné zkušenosti s tímto jevem a s jeho sanací, pokusit se formulovat podezření na jeho příčiny a mechanismus a v neposlední řadě navrhnout další možný postup řešení tohoto problému a tak pomoci potenciálním řešitelům. Závěry tohoto workshopu byly shrnuty a bylo vydáno doporučení k postupu řešení problému rozvlákněného dřeva (více viz na str. 24).

Na pracovním setkání v roce 2010 uspořádané v návaznosti na workshop 2005 jsou shrnuty výsledky dílčích výzkumných prací, které byly zaměřeny na řešení této problematiky. Přestože zůstává dořešit ještě hodně neobjasněných bodů (především technologii sanačních metod), bylo na setkání dohodnuto vydat ***Doporučení jak zacházet s rozvlákněnými krovy*** (viz str. 26 tohoto sborníku). Toto doporučení bude STOP zároveň „šířit i jinými prostředky“, tak, aby se současnými poznatky byl seznámen co nejširší okruh zainteresovaných.

Petr Kotlík  
*předseda Společnosti pro technologie ochrany památek*

# Koroze historických krovů retardéry hoření na bázi amonných solí

<sup>1</sup>Irena Kučerová<sup>1</sup>, <sup>2</sup>Miroslava Novotná, <sup>1</sup>Martina Ohlídalová, <sup>1</sup>Alena Michalcová

<sup>1</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek

<sup>2</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Centrální laboratoře

## Úvod

Míra poškození dřeva závisí na rozsahu poškození jeho chemické, mikroskopické a makroskopické struktury. Chemická struktura dřeva je tvořena polymery: celulózu, hemicelulózami (polysacharidy) a ligninem (polymer aromatické povahy s trojrozměrnou strukturou), které utvářejí strukturu buněčných stěn a mezibuněčnou hmotu. Základní typy poškození jednotlivých úrovní struktury dřeva jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Poškození strukturních úrovní dřeva (Reinprecht 1994)

| Poškození dřeva                                                                                |                                             | Korozní / degradační činitel                                                                                            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Koroze dřeva<br>(poškození chemické struktury)                                                 | Hydrolýza<br>Oxidace                        | Imise (SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> )<br>Kyseliny a zásady<br>Anorganické sloučeniny (fungicidy, retardéry hoření) |
|                                                                                                | Hydrolýza (u vlhkého dřeva)<br>Termooxidace | Termické účinky: zvýšená teplota a hoření                                                                               |
|                                                                                                | Fotooxidace ligninu                         | UV záření                                                                                                               |
|                                                                                                | Enzymatický rozklad<br>Hydrolýza            | Dřevokazné houby, mikroorganismy, některé bakterie                                                                      |
|                                                                                                | Mechanické trhliny                          | Změna vlhkosti a teploty                                                                                                |
| Fyzikálně-mechanické poškození dřeva<br><br>(Poškození mikro- a makroskopické struktury dřeva) | Makroskopické otvory<br>Ohlodávání          | Hmyz, měkkýši, savci                                                                                                    |
|                                                                                                | Změna barvy                                 | Dřevozbarvující a mikroskopické houby                                                                                   |
|                                                                                                | Poškození ztenčení buněčných stěn dřeva     | Baktérie, houby                                                                                                         |

Trvanlivost dřeva závisí na expozičních podmínkách a na jeho struktuře. Soubor opatření, které mají prodloužit trvanlivost dřeva, se označují jako ochrana dřeva. Základním pilířem ochrany dřeva je suchá (preventivní) a konstrukční ochrana, která má zaručit, aby bylo dřevo dlouhodobě „suché“. Pro zvýšení účinnosti suché a konstrukční ochrany se provádí také ošetření dřeva preventivními biocidními přípravky, tzv. chemická ochrana a v některých případech (např. krovky) se také aplikuje ochrana dřeva proti ohni – nátěry dřeva retardéry hoření.

## Poškození chemické struktury dřeva – koroze dřeva

Poškození chemické struktury dřeva, nebo-li koroze dřeva, je poškození polymerů dřeva chemickými reakcemi: hydrolýzou, oxidací, fotooxidací a termooxidací.

*Hydrolýza* je reakce, při které je řetězec polymeru působením vody rozdělen na dvě části. K hydrolýze polymerů dřeva dochází působením vodných roztoků kyselin a zásad. S rostoucí teplotou roste rychlost hydrolýzy. Při hydrolýze dochází ke štěpení řetězců polymerů a polymery se postupně mění až na nízkomolekulární látky. Se zkracováním řetězce významně klesají mechanické vlastnosti dřeva. Dřevo je však proti poškození hydrolýzou odolné v případě, že jsou reakční podmínky mírné. Rychlost hydrolýzy působením zředěných kyselin je totiž při normální teplotě velmi nízká; tak nízká, že se dřevo používalo k uskladnění slabých kyselin. Čím je vyšší kyselost působící chemikálie a teplota, tím je rychlost reakce a rozsah poškození vyšší. Pokud je dřevo v kontaktu s vodou dlouhou dobu, jeho přirozená kyselost (hodnoty pH cca 4 – 5) je však dostatečná pro hydrolýzu hemicelulóz i při normální teplotě. Dřevo má však nízkou odolnost vůči alkáliím.

Tabulka 2 uvádí změnu některých vlastností dřeva po jeho expozici v roztocích kyselin a zásad.

*Tabulka 2: Některé vlastnosti dřeva buku poškozeného hydrolýzou po jeho expozici v 5 % roztocích kyselin a zásad při 20 °C po dobu 30 dní; w je obsah vlhkosti ve dřevě (Reinprecht 1994)*

| 5 % roztok sloučeniny<br>ve vodě | Úbytek hmotnosti<br>[%] | Objemové smrštění<br>[%] | Pevnost ve smyku<br>kolmo na vlákna<br>při w=10 %<br>[MPa] |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|
| Kontrola – voda                  | 0                       | 16,8                     | 51,8                                                       |
| Kyselina chlorovodíková          | 12,5                    | 22,7                     | 38,9                                                       |
| Kyselina dusičná                 | 15,5                    | 27,6                     | 41,9                                                       |
| Kyselina sírová                  | 5,3                     | 19,8                     | 45,7                                                       |
| Kyselina octová                  | 1,6                     | 17,9                     | 49,0                                                       |
| Hydroxid sodný                   | 16,5                    | 35,1                     | 60,4                                                       |
| Vodný roztok amoniaku            | 9,1                     | 27,3                     | 54,6                                                       |

Při *oxidaci* se polymery mění působením oxidačního činidla (kyslík, O<sub>3</sub>, peroxid vodíku, manganistan draselný, oxid chromitý aj.), které se samo redukuje. Při této reakci v makromolekule přibývají atomy kyslíku a ubývají atomy vodíku. V důsledku oxidace polymerů dřeva dochází k jejich štěpení (tedy k poklesu relativní molekulové hmotnosti) i k vzniku nových funkčních skupin, což způsobuje významnou změnu jejich vlastností. Oxidaci urychlují (katalyzují) kationty přechodných kovů, např. železa, mědi. Kationty přechodných kovů i některá oxidační činidla jsou součástí některých přípravků na ochranu dřeva (biocidů).

Z hlediska znehodnocování dřeva v exteriéru je velmi významná *fotooxidace ligninu*. Lignin díky své struktuře dobře absorbuje UV záření, které iniciuje jeho oxidaci, která vede k odbourávání ligninu na středně a až nízkomolekulární polární produkty. Fotooxidační reakce probíhají až do hloubky cca 3 mm od povrchu dřeva. Fotooxidaci podléhají také makromolekuly hemicelulóz. Celulóza se prakticky fotooxidací nemění.

Je-li dřevo vystaveno působení vysokých teplot (např. v blízkosti zdrojů sálavého tepla), podléhají složky dřeva termooxidaci. Rozsah termooxidačních reakcí závisí na teplotě, přísunu kyslíku, přítomnosti chemikálií i době působení. V důsledku *termooxidace* dochází ke štěpení vazeb v polysacharidech i v ligninu, k eliminaci (odštěpení) vody a kyseliny octové z polymerního řetězce. Vznikají karbonylové, karboxylové a hydroperoxidové skupiny (oxidační produkty), volné radikály, oxid uhelnatý a uhlíčitý. Ukazatelem rozsahu termooxidace dřeva je úbytek jeho hmotnosti. Extrapolací bylo stanoveno, že ke snížení hmotnosti dřeva o 1 % dojde, bude-li dřevo vystaveno teplotě 80 °C po dobu 1 roku nebo teplotě 250 °C po dobu 1 minuty. Termooxidací jsou nejvíce postiženy hemicelulózy, nejméně lignin. Pevnost dřeva v příčných směrech je zajišťována vodíkovými můstky, které se vytváří mezi hydroxylovými skupinami glukopyranózových jednotek celulózy. Eliminace vody způsobuje snížení počtu hydroxylových skupin v makromolekule celulózy a má za následek pokles hygroscopicity dřeva a zvýšení jeho rozměrové stability při změnách vlhkosti, které je však doprovázeno zhoršením mechanických vlastností. V důsledku termooxidace tedy dochází k zeslabování vazeb mezi vlákny dřeva. **Hoření** označuje termooxidaci, při níž se uvolňuje teplo a světlo a složky dřeva se rozkládají na oxid uhlíčitý a vodu.

## Současné poznatky

Řada krovů historických objektů byla v České republice v minulosti opakovaně ošetřena retardéry hoření (protipožární přípravky, zpomalovače hoření) na bázi síranu amonného a fosforečnanů amonných. Toto opatření způsobilo poškození povrchu historického dřeva označované jako „rozvláknování“.

Dřevo poškozené rozvláknováním v důsledku aplikace amonných solí vykazuje *zvýšený obsah vlhkosti a zvýšenou kyselost*.

Zvýšená vlhkost dřeva je připisována hygroscopicitě užívaných solí. Změna hodnoty pH dřeva je spojována s disociací použitých solí vlivem vysoké relativní vlhkosti vzduchu za tvorby kyselých nebo alkalických roztoků – „**tvrzení 1**“.

Proto se asi obecně předpokládá, že je dřevo poškozeno v důsledku jeho hydrolytického štěpení či kyselé katalyzované eliminace vody. V případě silně hygroscopických solí se pak očekává i jejich mechanický účinek v důsledku vzniku krystalizačních tlaků. (Holmes 1977, Winandy 2005, Unger 2001).

## Literární přehled

Účinek retardérů hoření na bázi síranu amonného a především fosforečnanů amonných byl zkoumán v řadě prací USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, USA (např. práce autorů J.E. Winandy, S.L. LeVan), a to především v souvislosti s poklesem pevnosti krytiny vyrobené z překližky a dřevovláknitých desek při zvýšené teplotě a vlhkosti. Poznatky předchozích studií shrnuje Winandy (Winandy 2005) následovně:

- Mechanismus tepelné degradace v překližkách, které byly ošetřeny retardéry hoření na bázi amonných solí, je kyselá hydrolyza – „**tvrzení 2**“
- Stupeň poškození ovlivňuje také teplotní expozice v průběhu předběžných úprav, ošetření a konečných úprav dřeva a také v průběhu jeho aplikace, tedy kombinace vysoké teploty vlhkosti a typ a koncentrace přítomné chemikálie.

- Pokles hodnoty pH se výrazně projevuje za zvýšené teploty (66 °C) a může být regulován přidávkou použitím pH tlumivých roztoků, např. boritany, kyselina boritá.

Lebow (Lebow 1999) ve své práci zkoušela vliv složení retardéru hoření na bázi dihydrogenfosforečnanu amonného na hodnotu pH vodného výluhu překližek. Na základě výsledků studie pak vyslovuje hypotézu, že za zvýšené teploty (66 °C) a relativní vlhkosti vzduchu (75 %) se dihydrogenfosforečnan amonný přeměňuje na kyselinu fosforečnou.

Winandy (Winandy 1995) v jiné své práci uvádí, že všechny vodné přípravky poškozují ošetřované dřevo. V důsledku jejich aplikace dochází ke snížení mechanických vlastností dřeva. Navíc zásadité roztoky ochranných látek s obsahem amoniaku (hodnota pH 11), které se aplikují za zvýšené teploty, aby se zvýšil průnik konzervačního prostředku v důsledku nabotnění dřeva, reagují s ligninem nebo s hemicelulózami pentosového typu. Některé kationty kovů tvoří s amoniakem komplexní sloučeniny, které se pak podílí v struktuře dřeva na iontově-výměnných reakcích s ligninem nebo hemicelulózou.

## Současné metody konzervace dřeva

V současné době je poškozené dřevo konzervováno tak, že se nejprve mechanicky odstraní z povrchu trámu rozvlákněné dřevo a poté se opakovaně aplikuje postřik neutralizačním roztokem. Tento způsob konzervace je však neúčinný protože dochází k opětovnému rozvláknování povrchu dřeva a poklesu hodnoty pH již krátce po konzervaci.

Jako konkrétní příklad lze uvést krovy Starého Královského paláce Pražského hradu, které byly v období cca 1997 – 2001 podrobeny rozsáhlému průzkumu a výše uvedenému konzervačnímu ošetření. Hodnoty pH dřeva se pohybovaly v rozmezí cca 4 – 5 (oblast přirozené kyselosti dřeva!) v závislosti na místě odběru. Poškozené dřevo bylo odstraněno a poté neutralizováno roztokem, který obsahoval uhličitán vápenatý a kyselinu boritou. Přesné složení roztoku bylo navrženo dle zjištěné kyselosti dřeva. Po neutralizaci došlo ke zvýšení hodnoty pH na 5 – 6. Následně byly ještě konstrukční prvky ošetřeny ochranným přípravkem na bázi kyseliny borité (Novotný 1997 a 1998, Součková 2001). Dalšími příklady pak mohou být krovy Nosticova a Lichenštejnského paláce.

## Výsledky projektu

### Výsledky průzkumu krovů

Výsledky byly získány na základě rozboru vzorků dřeva, které bylo odebráno z poškozených krovů zámku v Českém Krumlově a domu v ulici U půjčovny v Praze, které nebyly pravděpodobně ještě konzervovány, a z krovů Starého královského paláce Pražského hradu, které byly konzervovány. Vzorky dřeva byly odebírány z povrchu trámů ve formě uvolněných vláken a ve formě třísek, které byly odštípnuty skalpelem.

Změny ve struktuře dřeva byly dále zkoumány a dokumentovány optickým a elektronovým mikroskopem. Ke studiu chemických změn probíhajících ve struktuře dřeva (koroze dřeva) byla použita metoda infračervené mikrospektroskopie a metoda plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS). Přítomnost retardérů hoření byla dokumentována ve vodných výluzích metodou rentgenové fluorescence a infračervené spektroskopie. A dále byly u vybraných vzorků analyzovány pozorované krystaly solí metodou elektronové mikrosondy. Hodnota

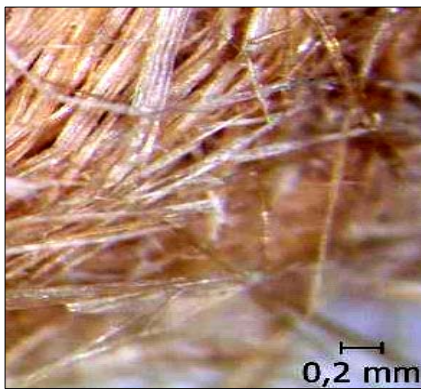
pH dřeva byla měřena metodou vodného výluhu. Výluh byl připraven v případě historických vzorků z 0,5 g vzorku (vláken, třísek) v 50 ml převařené destilované vody.

### **Mikroskopický průzkum**

Povrch poškozených trámů je pokryt vlákny různé velikosti i barevného odstínu. V některých případech po odstranění vrstvy uvolněných vláken má povrch dřeva hnědočervenou barvu. Při pozorování poškozeného dřeva (třísek a vláken) optickým mikroskopem je možné sledovat oddělování dřevních vláken v příčných směrech – rozvláknění dřeva. U vzorků ve formě třísek se poškození projevuje vznikem mikropřasklin a vytrháváním vláken z povrchu dřeva. U vzorků ve formě vláken je možné pozorovat jednotlivá vlákna, jejichž délka a tloušťka se snižuje i v rámci jednoho vzorku (obr.



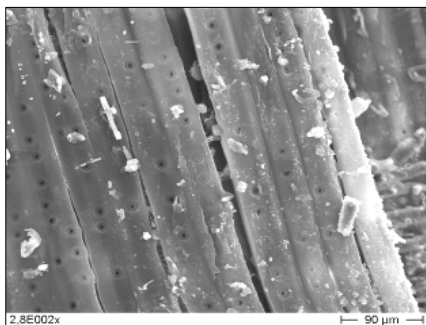
*Obr. 1 Tříška odebraná z rozvlákněného dřeva*



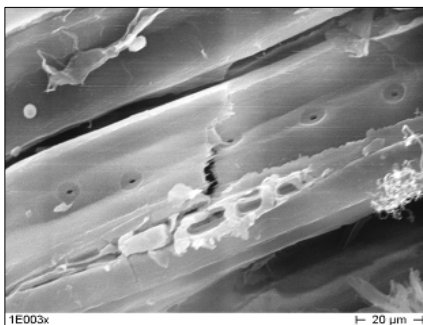
*Obr. 2 Vlákna odebraná z povrchu rozvlákněného trámu*

Pozorování anatomické struktury poškozeného dřeva elektronovým mikroskopem ukázalo, že dochází k poškození celulózy i ligninu, které je způsobeno chemickými reakcemi. V některých případech však nelze vyloučit ani vliv mechanického poškození struktury dřeva, v důsledku vzniku krystalizačních tlaků. Na obr. 3 a 4 je patrná separace buněk, která je důsledkem poškození střední lamely. Na obr. 5 je zřetelné poškození membrány dvojteček na stěnách tracheid a praskání buněčné stěny v okolí. Střední lamela i membrána dvojteček jsou tvořeny převážně ligninem. Střední lamela obsahuje v průměru 70 % ligninu, zbytek tvoří pektiny a hemicelulózy. Primární stěna obsahuje vysoký podíl ligninu a pouze 7 – 15 % celulózy s nižším počtem krystalických oblastí. U některých vzorků je možné sledovat i poškození sekundární buněčné stěny, která je tvořena převážně celulózou (cca 43 %). Toto poškození se projevuje různými prasklinami v buněčné stěně, jak ilustrují obr. 4 – 6. U vzorků, které byly ve formě vláken, již není téměř patrná struktura dřeva. Jsou tvořeny pouze jednotlivými tracheidami (obr. 7) nebo jakousi změť provazců a zbytky buněčné stěny (obr. 8).

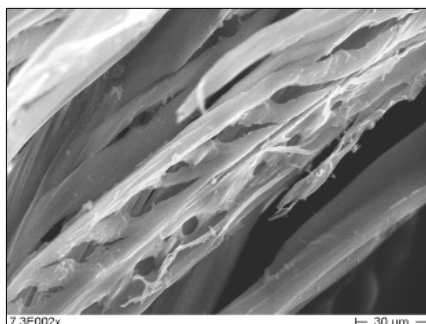




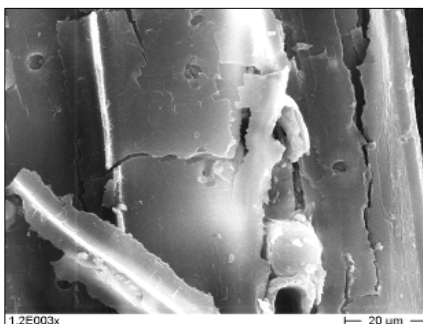
Obr 3 Separace buněk; vzorek byl odebrán ve formě třísky z povrchu rozvlákněného



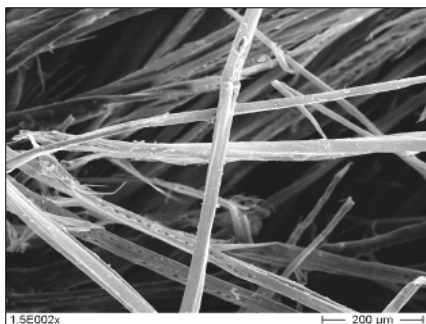
Obr. 4 Separace buněk a prasklina buněčné stěny; vzorek byl odebrán ve formě třísky



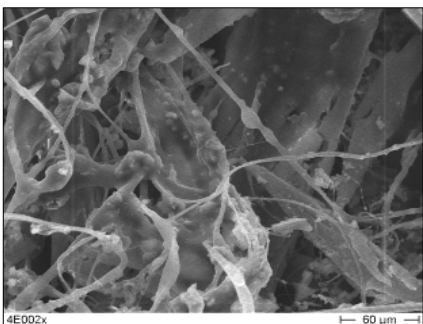
Obr. 5 Poškození buněčné stěny a chybějící membrána dvojteček na stěnách tracheid



Obr. 6 Praskliny v buněčné stěně



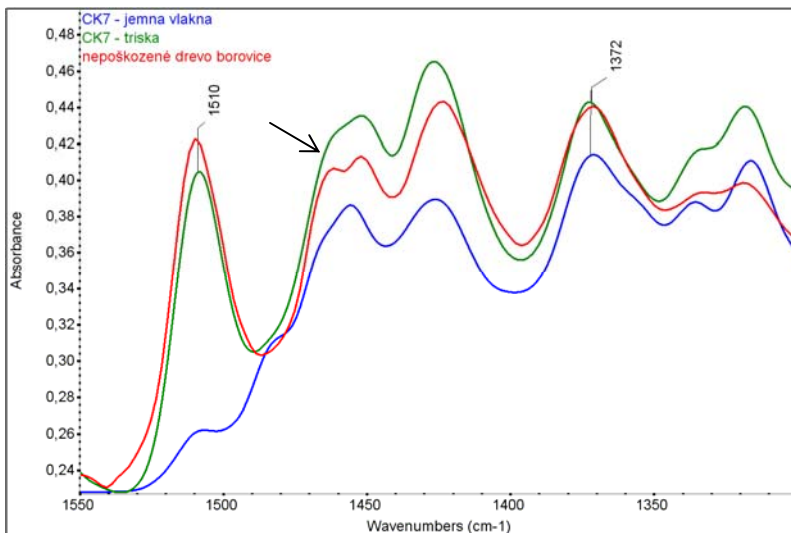
Obr 7 Hrubá vlákna odebraná z povrchu rozvlákněného trámu



Obr. 8 Jemná vlákna odebraná z povrchu rozvlákněného trámu

### Infračervená spektroskopie

Naměřená infračervená spektra vzorků dřeva poškozených rozvlákněním byla vyhodnocena v závislosti na míře rozvláknění dřeva. Se vzrůstající mírou rozvláknění dřeva (třísky, hrubá vlákna, jemná vlákna) byl v naměřených infračervených spektrech patrný relativní úbytek ligninu ve dřevě (obr. 9). Tento relativní úbytek ligninu byl pozorován u vzorků poškozeného dřeva odebraných ze všech sledovaných objektů. Dále byl vyhodnocován relativní nárůst karboxylových skupin ve dřevě, které dokládají oxidaci polymerů dřeva. Výsledky měření ukázaly, že se vzrůstající mírou rozvláknění vzorků dřeva byl ve dřevě identifikován vyšší obsah karboxylových skupin. Tedy s rostoucím stupněm oxidace polymerů dřeva roste rozvláknění povrchu dřeva. S rostoucím poškozením dřeva bylo možné v naměřených infračervených spektrech také pozorovat relativní zvyšování obsahu krystalické části celulózy v důsledku úbytku její amorfnní části.

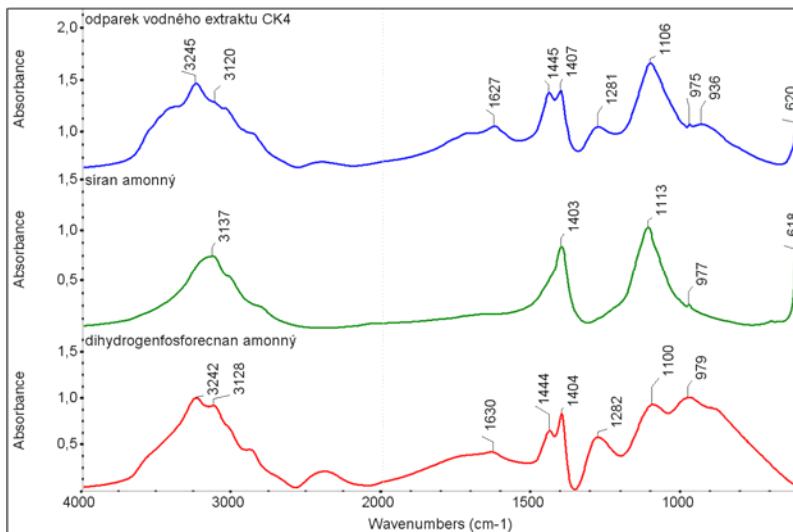


Obr. 9 Porovnání infračervených spekter třísky a jemných vláken rozvlákněného dřeva v porovnání s nepoškozeným dřevem s vyznačenými sledovanými absorpčními pásy s vrcholy v pozici 1510 cm<sup>-1</sup> (valenční vibrace dvojnásobné vazby aromatického kruhu ligninu) a 1372 cm<sup>-1</sup> (mimorovinná deformační vibrace CH vazeb glykosidického kruhu celulózy). Na základě těchto pásů lze sledovat úbytek ligninu nebo celulózy ze struktury dřeva

### Výsledek dalších analýz

Analýza chloroformových, ethanolových výluhů získaných se vzorků rozvlákněného dřeva byla provedena po jejich odpaření metodou infračervené spektroskopie. U vzorků připravených odpařením chloroformových výluhů byl v jejich infračervených spektrech identifikován aromatický uhlovodíkový skelet (pravděpodobně zbytky ligninu) a skupiny –COOH, –C=O a –C–O, které jsou součástí oxidačních produktů. Obdobné látky byly

identifikovány také ve vzorcích připravených odpařením etanolových výluhů. Jednotlivé extrakty vzorků se mezi sebou liší výhradně poměrem těchto složek. Analýzou vzorků, které byly připraveny odpařením vodného výluhu dřeva, byla v infračervených spektrech identifikována směs anorganických látek, které byly součástí protipožárních nátěrů. Jako hlavní složka byl detekován síran amonný a dále pak dihydrogenfosforečnan amonný (obr. 10). Nelze vyloučit ani přítomnost boritanu sodného.



Obr. 10 Infračervené spektrum vodného odparku poškozeného dřeva z krovu zámku v Českém Krumlově se srovnávacími standardy síranem a dihydrogenfosforečnanem amonným

Ve vodných výluzích ze vzorků z Českého Krumlova a domu v ulici U Půjčovny v Praze byl metodou rentgenové fluorescence detekován zvýšený obsah fosforu a u některých vzorků i zvýšený obsah síry při porovnání se vzorky dřeva, které nebyly chemicky ošetřeny. Zvýšený obsah fosforu a přítomnost síry je pravděpodobně důsledkem aplikace retardérů hoření na bázi amonných solí. U vybraných vzorků ve formě třísky, které byly odebrány ze Starého královského paláce, byly krystaly solí přítomné ve struktuře dřeva analyzovány pomocí elektronové mikrosondy. Průzkum třísek elektronovou mikrosondou prokázal ve dřevě vysoký obsah síry a fosforu, což bude také důsledek aplikace amonných solí.

Chloroformové výluhy vzorků dřeva poškozených rozvlákněním byly analyzovány také metodou plynové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektroskopií. Ve výluzích byly nalezeny dusíkaté sloučeniny: např. benzyl dimethylamin, N-acetyl benzylamin. Přítomnost těchto látek lze vysvětlit reakcí ligninu s amonnými solemi.

#### 3.1.4 Vlhkost dřeva a hodnota pH

Vlhkost dřeva byla proměřována opakovaně v různých ročních obdobích, výsledky ukázaly, že dřevo má výrazně vyšší obsah vlhkosti, než by odpovídalo klimatickým podmínkám. Důvodem je vysoká hygroskopicitá solí, které pohlcují vodu ze vzduchu.

**Tvrzení 1: Dřevo poškozené rozvláknováním vykazuje „zvýšenou“ kyselost.**

Přirozená hodnota pH dřevin mírného pásma se nejčastěji pohybuje v rozmezí hodnot cca 4,0 – 6,0, hodnota pH skladovaného dřeva s časem a teplotou postupně klesá.

Tabulka 3 uvádí hodnoty pH vybraných jehličnatých dřevin, tabulka 4 pak ukazuje naměřené hodnoty pH vodného výluhu nepoškozeného dřeva odebraného z cca 150 let starého krovu a dřeva poškozeného rozvlákněním.

*Tabulka 3 Hodnoty pH vybraných druhů dřevin ve vlhkém stavu (Solár, 2004)*

| <i>Druh stromu</i>                                 | <i>pH</i> |
|----------------------------------------------------|-----------|
| <i>Larix decidua</i> (modřín evropský, opadavý)    | 4,3       |
| <i>Pinus sylvestris</i> (borovice lesní)           | 5,1       |
| <i>Pinus strobus</i> (borovice vejmutovka)         | 4,9       |
| <i>Picea abies</i> (smrk ztepilý)                  | 5,3       |
| <i>Pseudotsuga menziesii</i> (douglaska tisolistá) | 3,3       |

Vzorky z krovů zámku v Českém Krumlově mají hodnotu pH vodného výluhu jak v intervalu přirozené kyselosti dřeva, tak mají zvýšenou kyselost. Vzorky z krovu domu v ulici U Půjčovny mají hodnotu pH vodného výluhu v oblasti přirozené kyselosti. V případě krovů Starého královského paláce byl nalezen široký rozptyl hodnot pH, který je způsoben předchozím konzervačním ošetřením. Přestože byly trámy ošetřeny postřikem neutralizačním roztokem, vykazují některé vzorky zvýšenou kyselost (pokles hodnoty pH). Jeden vzorek odebraný z trámu půdy nad Vladislavským sálem je silně alkalický, dosahuje hodnoty pH vodného výluhu 9,2. Tato extrémní hodnota byla opakovaně naměřena u vzorků, které byly odebrané ze silně poškozeného místa středového trámu. Toto poškozené místo má odlišný vzhled od ostatních trámů poškozených krovů a zasahuje do značné hloubky. Vzhledově připomíná měkkou desku z jemných dřevních vláken. K enormnímu poškození této části trámu došlo pravděpodobně rozlitím alkalické chemikálie při konzervačním zásahu.

*Tabulka 4: Hodnoty pH nepoškozeného a poškozeného dřeva*

| <i>Objekt</i>                                               | <i>Hodnota pH</i>    |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|
| <i>Nepoškozené dřevo (cca 150 let staré)</i>                |                      |
| Borovice                                                    | 4,4                  |
| Jedle                                                       | 5,0                  |
| Smrk                                                        | 4,4                  |
| <i>Vzorky ze Starého královského paláce – po konzervaci</i> |                      |
| Krov nad Sněmovnou                                          | 3,1 – 3,2; 5,9 – 6,0 |
| Krov nad kostelem Věch Svatých                              | 4,2 – 5,3; 6,5       |
| Krov nad Vladislavským sálem – silně poškozené místo        | 9,2                  |
| Krov nad Vladislavským sálem                                | 4,9 – 5,6; 6,3       |
| <i>Vzorky ze zámku v Českém Krumlově</i>                    |                      |
| vlákna                                                      | 3,9 – 4,4            |
| tříška                                                      | 3,3 – 3,4            |
| <i>Vzorky z domu v ulici U půjčovny</i>                     |                      |
| Jemná vlákna (prach), tříška                                | 4,2                  |

Naměřené hodnoty pH poškozeného dřeva v některých případech naznačují, že by mohlo docházet k poškození dřeva v důsledku jeho hydrolýzy, ale vzhledem k naměřeným hodnotám pouze u hemicelulóz, nikoliv u celulózy. V případě vzorku s hodnotou pH 9,2 pak alkalickou hydrolýzu stavebních složek dřeva, především ligninu.

Sledování klimatu v prostoru krovů Starého královského paláce Pražského hradu ukázalo, že teplota není jedním z hlavních korozních činitelů při rozvláknování. Nejvyšší teplota, která byla naměřena v horní části krovu na jižní straně těsně u střešní krytiny byla cca 47 °C. Teplota v této části krovu dosáhla hodnoty cca 40 °C devětkrát během léta 2007. Ve spodní části krovu byla maximální teplota nižší. Během léta 2008 pak byla naměřena maximální teplota cca 35 °C. Sledování klimatu a obsahu vlhkosti dřeva potvrdilo, že dřevo ošetřené protipožárními nátěry, má významně vyšší obsah vlhkosti i v hloubce několika centimetrů pod povrchem než by mělo mít vzhledem k naměřeným klimatickým podmínkám.

### **3.1.5 Shrnutí výsledků průzkumu**

Příčinou rozvláknění dřeva je úbytek ligninu ze struktury dřeva, dochází však i k částečnému poškození celulózy. Ve struktuře dřeva byly nalezeny produkty oxidace dřeva a amonné sloučeniny. Hlavní příčina rozvláknění dřeva není hydrolýza celulózy, ale iontově-výmenné reakce mezi ligninem a amonnými solemi a dále oxidační reakce. Zvýšená kyselost dřeva je způsobena vznikem oxidačních produktů ve struktuře dřeva, a také pravděpodobně tvorbou kyselin v důsledku iontově-výmenných reakcí. V případě aplikace dihydrogenfosforečnanu amonného je možné očekávat vznik kyseliny fosforečné za zvýšené teploty.

## **Studium mechanismu rozvláknění dřeva na modelových vzorcích**

Byly připraveny modelové vzorky jedlového dřeva o rozměrech 20 × 20 × 30 mm v radiálním x tangenciálním a axiálním směru. Modelové vzorky dřeva byly kondicionovány do konstantní hmotnosti při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 %. Poté byly zváženy a impregnovány za sníženého tlaku v exsikátoru (1 hodina při tlaku 14 – 20 mm Hg sloupce a 0,5 hod. za tlaku atmosférického) 5 hm. % roztoky amonných solí:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  a vodou. Po impregnaci byly modelové vzorky umístěny nejprve volně na vzduchu za laboratorní teploty a pak opět kondicionovány do konstantní hmotnosti při 20 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 % a opět zváženy. Obsah solí po impregnaci byl v modelových vzorcích cca 7 hm.%. Část modelových vzorků byla podrobena vlhkému stárnutí při teplotě 60 °C a vlhkosti vzduchu 80 % a druhá část vzorků suchému stárnutí při teplotě  $103 \pm 2$  °C. Po tomto stárnutí, které trvalo 35 dní, byly vzorky opět kondicionovány do konstantní hmotnosti při teplotě 20 °C a relativní vlhkosti 50 % a zváženy.

Vzorky byly studovány gravimetricky, pomocí infračervené mikrospektroskopie a elektronové mikroskopie. Byla také sledována hodnota pH vodného výluhu, která byla stanovena měřením vždy 5ti vzorků. Každý vzorek byl zalit 100 ml převařené a zchlazené destilované vody. Vzorek dřeva byl 1 hodinu vyluhován a následně byla po promíchání výluhu změřena hodnota pH pomocí kombinované elektrody.

Tabulka 5 ilustruje pokles hodnoty pH vodného výluhu modelově stárnutých vzorků dřeva. Vzorky podrobené suchému stárnutí vykazují nižší hodnoty pH vodného výluhu než vzorky vystavené vlhkému stárnutí. Teplota urychluje eliminaci vody (dehydrataci) dehydrataci polysacharidů, katalyzovanou amonnými solemi. Při dlouhodobém vystavení dřeva vysoké teplotě dochází také k eliminaci kyseliny octové z acetylových skupin hemicelulóz, lze očekávat i vznik oxidačních produktů, což vede k poklesu hodnoty pH vodného výluhu vzorků impregnovaných pouze vodou. Naměřené hodnoty pH vodného výluhu dřeva impregnovaného v  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  dosahují shodných hodnot (3,0 a 3,2), což vzhledem k původním hodnotám pH roztoků těchto solí (8,1 a 4,3) podporuje tvrzení o vzniku kyseliny za zvýšené teploty (Lebow 1999). Tedy že působením teploty dochází ke vzniku kyseliny fosforečné, jejíž pH se ve zředěném stavu pohybuje kolem hodnoty 2,4 (cca 5 % roztok kyseliny). Tvorby kyseliny však bude důsledkem iontově-výměnných relací mezi ligninem a amonnými solemi. Amonné sloučeniny se však ve výluzech z modelových vzorků nepodařilo analyzovat – pravděpodobně v důsledku velmi nízké koncentrace.

*Tabulka 5 Hodnota pH vodného výluhu vzorků dřeva impregnovaných 5 % roztoky amonných solí podrobených urychlenému stárnutí*

| Impregnační látka                      | Vlhké stárnutí | Suché stárnutí |
|----------------------------------------|----------------|----------------|
|                                        | pH             | pH             |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$           | 3,8            | 2,8            |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                 | 3,9            | 3,5            |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$          | 3,8            | 3,0            |
| $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3,7            | 3,2            |
| Referenční – voda                      | 5,4            | 4,8            |

Infračervená mikrospektroskopie ukázala, že při vlhkém stárnutí dochází k hlavním změnám ve funkčních skupinách celulózy a zvyšuje se také relativní obsahu karbonylu v ligninu. Přestože podmínky vlhkého stárnutí podporují hydrolytické štěpení, naměřená data tento mechanismus nepotvrdila. Rovněž tak nedocházelo k hmotnostnímu úbytku vzorků dřeva, jak ukazuje tabulka 6. **Tyto výsledky jsou tedy v rozporu s tvrzením 2, že rozvláknění nastává v důsledku kyselé hydrolýzy dřeva.** Míra poškození dřeva se samozřejmě zvyšuje s dobou působení korozních činitelů a roste s rostoucí teplotou.

*Tabulka 6 Úbytek hmotnosti vzorků dřeva impregnovaných 5% roztoky amonných solí v důsledku urychleného stárnutí*

| Impregnační látka                      | Vlhké stárnutí<br>35 dní | Suché stárnutí<br>35 dní |
|----------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                                        | $\Delta m$ [%]           | $\Delta m$ [%]           |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$           | 0,9                      | 7,6                      |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                 | 1,3                      | 13,3                     |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$          | 1,6                      | 7,1                      |
| $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ | 1,3                      | 7,0                      |
| Referenční – voda                      | 0,0                      | 4,5                      |

Z tabulky 6 také vyplývá, že u všech vzorků vystavených urychlenému suchému stárnutí dochází k úbytku hmotnosti ve sledovaném časovém období. Celkový úbytek hmotnosti je zapříčiněn kombinací vlivu podmínek stárnutí, tedy dlouhodobého působení

vysoké teploty a působení solí. V malé míře se na úbytku hmotnosti vzorku může podílet i rozklad soli. Vlivem suchého stárnutí dochází u všech vzorků v porovnání s nestárnutým vzorkem k nárůstu množství karbonylu ve struktuře dřeva, tedy k oxidaci dřeva. Zvolené podmínky suchého stárnutí (teplota  $103 \pm 2$  °C) podporují mechanismus oxidace polymerů, který je katalyzován přítomnými solemi. Vlivem použitých solí dochází v modelových vzorcích k mírnému poklesu obsahu ligninu.

## Závěr

1. Výsledky průzkumu reálných vzorků i studium modelových vzorků ukázalo, že příčinou rozvláknování není kyselá hydrolyza – tento výsledek popírá tvrzení 2 z dřívějších prací. Hlavní příčinou rozvláknění je koroze ligninu, která byla dokumentována jeho úbytkem ve struktuře dřeva. Příčinou jsou jeho reakce s amonnými solemi a oxidace dřeva.
2. Zvýšená kyselost dřeva je důsledkem tvorby oxidačních produktů ve struktuře dřeva a vzniku kyseliny při iontové-výměnných reakcích s amonnými solemi. Ve všech studovaných objektech však nedosáhla takové hodnoty, která by byla příčinou hydrolyzy celulózy.
3. V současnosti užívané metody konzervace jsou neúčinné, protože nedokáží zcela odstranit amonné soli ze struktury dřeva, v důsledku čehož nedokáží zastavit mechanismus rozvláknování. Neutralizace dřeva může naopak přinést i jeho poškození a vnášet do struktury dřeva další chemikálie, o jejichž možném negativním vlivu na dřevo a případném synergickém účinku s dlouhodobého hlediska není nic známo. Postřik vodnými roztoky také může podpořit migraci amonných solí do hlubších vrstev dřeva.
4. Rozvláknování historického dřeva je proces, který probíhá v povrchových vrstvách dřeva.
5. Odstraňování rozvlákněného dřeva z povrchu pomocí kartáčů a brusných papírů je dle našeho názoru nevhodné. Na korodovaném povrchu zanechávají viditelné stopy po broušení a podporují zatlačení krystalů solí do struktury poškozeného dřeva.
6. V současné době není známa účinná metoda, jak proces rozvláknování zastavit.

## Doporučení

Na základě našich poznatků je možné doporučit pro konzervaci pouze šetrné odstranění rozvlákněného dřeva pomocí plastových špachtlí s následným mokřým vysáváním očištěného povrchu. **Účinnost tohoto zásahu však zatím není ověřena.**

Dále nedoporučujeme aplikovat retardéry hoření na ochranu historického dřeva z hlediska jejich negativního účinku nebo nutnosti jejich odstraňování před opakovanou aplikací. Jako ochranu historického dřeva proti ohni lze doporučit naopak vybudování kvalitního systému protipožárních hlásičů.

## Výhled – Co je třeba řešit v budoucnu?

V budoucnu se bude třeba zaměřit na:

- Možnosti konzervace rozvlákněného dřeva a zjištění účinnosti odstranění amonných solí pomocí mokrého vysávání.
- Studium vlivu amonných solí na korozi kovových součástí konstrukcí krovů a vlivu koročních produktů železa na dřevo.

- Studium vlivu anorganických sloučenin na poškození dřeva z dlouhodobého hlediska a jejich možné synergické působení na korozi dřeva.
- Zaměřit se na minimalizování aplikace chemických ochranných přípravků na dřevo na míru nezbytně nutnou a preferovat z hlediska ochrany dřeva pravidelnou kontrolu stavu střešních konstrukcí, aplikaci fyzikálních zábran proti vniknutí hmyzu, hormonálních insekticidů feromonových pastí a repelentů.

## Poděkování

*Tento příspěvek vznikl za podpory Grantové agentury ČR (projekt č. 103/07/1091) a výzkumnému záměru MSM 6046137302*

## Použitá literatura

Carlton H.: *Effect of Fire-Retardant Treatments on Performance Properties of Wood*. In: Chapter 6; Wood Technology: Chemical Aspects. Ed. I.E. Goldstein ACS Symposium Series 43, 1977, s. 82 – 106.

Goldstein I.G.: *Degradation of Wood by Chemicals*. In: The chemistry of solid wood. Ed.: R. Rowell. Advances in chemistry series 207, American Chemical Society, Washington, 1984, s. 577 – 588.

Kloiber M., Frankl J., Drdák M., Tippner J., Kučerová I., Bryscejn: Mechanické vlastnosti konstrukčního dřeva poškozeného protipožárními nátěry. In: Sanace dřevěných konstrukcí a staveb 2009, WTA CZ, Brno 2009, s. 14–19.

Kučerová I., Ohlidalová M., Štemberová E.: Koroze historických krovů retardéry hoření na bázi amonných solí. In: Sanace dřevěných konstrukcí a staveb 2009, WTA CZ, Brno 2009, s. 6 – 13.

Kučerová I., Ohlidalová M.: *Koroze dřeva protipožárními nátěry na bázi amonných solí*. Koroze a ochrana materiálu, 53 (2009). č. 1, s. 1 – 8.

Lebow S.T., Winandy J.E.: Effect of fire-retardant treatment on plywood pH and relationship of pH to strength properties. Wood Science and Technology 33, 1999, s. 285 – 298.

LeVan S.: Chemistry of fire retardancy. In: The chemistry of solid wood. Ed.: R. Rowell. Advances in chemistry series 207, American Chemical Society, Washington, 1984, s. 530. s. 530 – 574.

Novotný V.: *Technická zpráva č. 138/24/4/98*, Výzkumný a vývojový ústav dřevařský, Praha – Výrobní a zkušební laboratoř Břežnice, 1998 – zdroj Technický archiv Správy Pražského hradu.

Novotný V.: *Technická zpráva: Protipožární ochrana dřevěných konstrukcí krovů a střeš Pražského hradu*, Výzkumný a vývojový ústav dřevařský, Praha – Výrobní a zkušební laboratoř Břežnice, 1997 – zdroj Technický archiv Správy Pražského hradu.

Reinprecht L.: Ochrana dřeva a kompozitů. Technická univerzita vo Zvolene, 1994

Reinprecht L.: Procesy degradácie dreva. Technická univerzita vo Zvolene, Zvolen 1997.

Rowell R.: The Chemistry of Solid Wood. Advances in Chemistry Series 207, American Chemical Society, Washington 1984.



Solár R., Chémia dreva. Technická univerzita vo Zvolene, 2004.

Součková A.: *Protokol o zkoušce 19/01*, Výzkumný a vývojový ústav dřevařský, Praha – Výrobová a zkušební laboratoř Březnice, 2001. Zdroj – Technický archiv Správy Pražského hradu.

Šimůnková E., Kučerová I.: Dřevo. Společnost pro technologie ochrany památek, Praha 2000.

Unger A., Schniewind A., Unger W.: *Conservation of Artefacts. A Handbook*. Springer, 2001.

Winandy J.E., Rowell R., Chemistry of Wood Strength. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, R. Rowell ed., CRC Press, **2005**, p. 303. 303 – 347.

Winandy J.E.: *Effects of waterborne preservative treatment on mechanical properties: review*. America wood-preservers' association <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1995/win95b.pdf> (2. 9. 2009).

# Mechanické vlastnosti konstrukčního dřeva poškozeného retardéry hoření na bázi amonných solí

Jiří Frankl<sup>1</sup>, Michal Kloiber<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> UTAM AV CR, v.v.i., Prosecká 76, 190 00 Praha, frankl@itam.cas.cz

<sup>2</sup> MZLU Brno, Fakulta lesnická a dřevařská, Ústav nauky o dřevě, Zemědělská 3, 613 00 Brno, kloiber@kloiber.cz

## Úvod

Při průzkumech dřevěných konstrukcí ošetřených (zejména v druhé polovině 20. století) retardéry hoření bylo zjištěno, že některé z chemikálií obsažených v použitých přípravcích vyvolávají chemické reakce poškozující základní polymery dřeva – celulózu, hemice-lulózu a lignin. Příkladem je aplikace retardérů hoření na bázi síranu amonného a fosforečnanu amonného v objektu bývalého pivovaru v Děčíně. Prostředky s obsahem uvedených látek zde způsobily poškození povrchu dřeva, běžně označované jako „povrchové rozvláknění“ (obr. 1).

Rozvláknování dřeva je v současnosti považováno především za estetický defekt, který vede ke ztrátě informací z povrchu konstrukčních prvků. Rozvlákněním dochází také k narušení struktury dřeva, které ovlivňuje jeho mechanické vlastnosti a snižuje pevnostní parametry. Problém působení některých chemických sloučenin, obsažených v protipo-žárních nátěrech, na pevnost dřeva je zmíněn v několika publikacích (např. Le Van a Winandy, 1990; Winandy, 1997; Winandy et al, 1998). Pro prostředky aplikované v průběhu 20. století na českých a moravských památkách nebyl problém chemické koroze zatím komplexněji řešen.

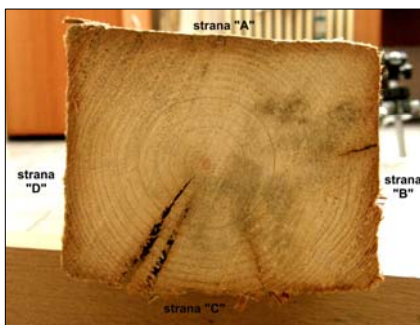
## Experimentální program

Při zkoumání dřevěných konstrukcí ošetřených protipožárními prostředky „in situ“ bylo zjištěno, že dřevo v rozvlákněné vrstvě vykazuje značnou ztrátu soudržnosti a dalších mechanických vlastností. V laboratorních podmínkách byly provedeny experi-mentální zkoušky za účelem zjištění, do jaké hloubky dřeva poškození zasahuje a jak výrazně jsou jím ovlivněny některé mechanické vlastnosti dřeva a krovových konstrukč-ních prvků.

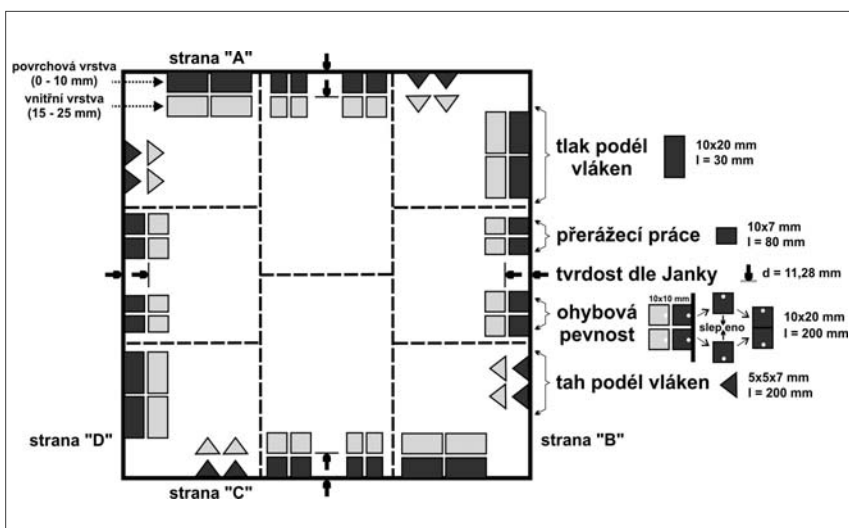
Vzorky pro experimenty byly připraveny ze smrkového (*Picea abies* (L.) Karst.) hambálku vyjmutého z krovové konstrukce sladovny bývalého pivovaru v Děčíně. Mechanické zkoušky (pevnost v tlaku, tahu, ohybu, tvrdost a přerážecí práce) byly prove-deny na vzorcích vyrobených z povrchových částí prvku, poškozených rozvlákněním a vztaheny k referenčním vzorkům, vyrobeným z vnitřní (nepoškozené) části. Zkušební vzorky byly vyrobeny dle schématu (obr. 3), které odpovídá příčnému řezu trámem (obr. 2). Pro zkoušky mechanických vlastností byly vzaty pouze vzorky, které neobsahova-ly žádné přirozené vady materiálu (suky, trhliny, hnilobu, požerky dřevokazného hmyzu apod.).



Obr. 1 Rozvlákněný povrch konstrukčního prvku



Obr. 2 Příčný řez konstrukčním prvkem



Obr. 3 Schéma výroby vzorků

Sledována byla pevnost a modul pružnosti v tlaku podél vláken, zkoušené na hranolcích o velikosti  $20 \times 10 \times 30$  mm. Vzorky byly vyrobeny z povrchové (45 ks) a z vnitřní části (30 ks) trámy, následující pod povrchovou vrstvou směrem do středu prvku (obr. 4). Pevnost v tahu podél vláken, byla zjištěna na speciálních vzorcích trojúhelníkového průřezu  $5 \times 5 \times 7$  mm o délce 200 mm. Tahová mikrotělíška umožňují přesnější určení sledované vlastnosti. Přípravena byla opět z povrchové části (18 ks) a vnitřní části (19 ks) trámy (obr. 5). Tvrdost dřeva byla měřena metodou dle Janky na povrchu prvku a v hloubce 15 mm pod povrchem. V povrchové vrstvě proběhlo měření v 56 bodech a ve vnitřní v 59 bodech. Ohybová pevnost a ohybový modul pružnosti byly zkoušeny

na hranolcích o velikosti  $20 \times 10 \times 200$  mm. Testované, 20 mm vysoké hranolky, byly získány slepením dvou hranolků o příčné průřezu  $10 \times 10$  mm a to z povrchové (6 ks) a z vnitřní (7 ks) části trámu (obr. 6). Přerážecí práce byla zkoušena na hranolcích o velikosti  $7 \times 10 \times 80$  mm, vyrobených rovněž z povrchové (20 ks) a vnitřní (20 ks) části trámu (obr. 7). Veškeré mechanické zkoušky proběhly v laboratorních podmínkách při vlhkosti dřeva 12 %.



Obr. 4 Zkušební vzorky –  
pevnost v tlaku podél vláken



Obr. 5 Zkušební vzorky –  
pevnost v tahu podél vláken



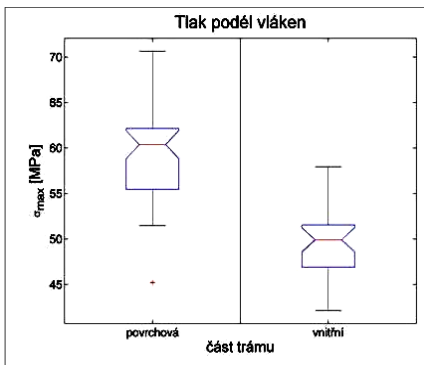
Obr. 6 Zkušební vzorky – pevnost v ohybu



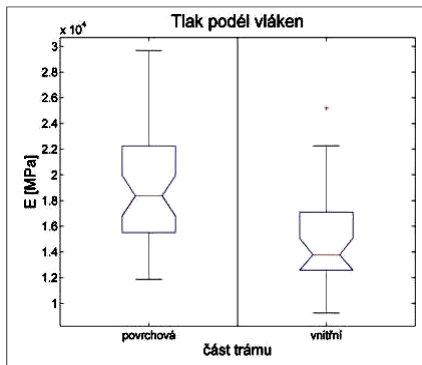
Obr. 7 Zkušební vzorky – přerážecí práce

## Výsledky a diskuse

Zjištěná mez pevnosti a modul pružnosti v tlaku podél vláken byla u vzorků pocházejících z povrchové části dřeva vyšší než u vzorků pocházejících z vnitřní části (obr. 8, 9). Tuto skutečnost připisujeme vyšší hustotě dřeva v povrchové části (vrstva 0–10 mm), než ve vnitřní části (vrstva 15–25 mm) prvků. Rozdíl v hustotě způsobuje pokles průměrné šířky letokruhu podél poloměru kmene a zvýšením procentického zastoupení letního dřeva v jednotlivých letokruzích (Gryc a Holan, 2004). Struktura dřeva měla v tomto případě na sledované mechanické vlastnosti významnější vliv, než poškození povrchu prvků způsobené rozvlákněním. Tuto skutečnost potvrzuje shodnost naměřených hodnot mechanických vlastností s hustotou dřeva.

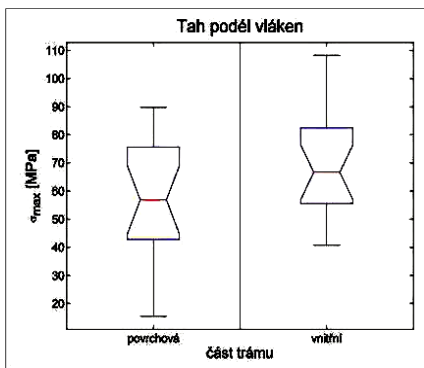


Obr. 8 Pevnost v tlaku podél vláken pro povrchovou i vnitřní část ( $20 \times 10 \times 30$  mm)

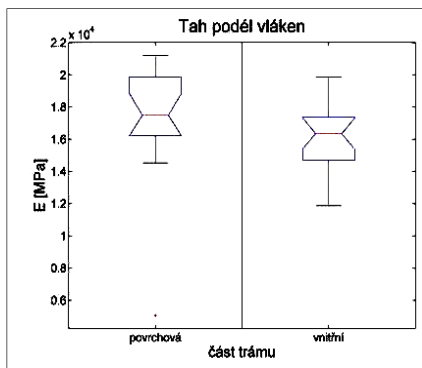


Obr. 9 Modul pružnosti v tlaku podél vláken pro povrchovou i vnitřní část ( $20 \times 10 \times 30$  mm)

U zkoušky v tahu podél vláken se výrazně projevilo snížení pevnosti v povrchové vrstvě prvku způsobené rozkladem dřevní hmoty. Naměřené pevnosti vzorků vyrobených z povrchové části dosahovaly i přes svou vyšší hustotu, průměrně 56,3 MPa. Pevnosti vzorků vyrobených z vnitřní části se pohybovaly okolo 69,3 MPa (obr. 10), což odpovídá hodnotám uváděným pro nepoškozené smrkové dřevo v literatuře (Bodig a Jane, 1993). Průměrná hodnota modulu pružnosti se v povrchové rozvlákněné vrstvě zvýšila o 7,5 % oproti hodnotě vzorků z vnitřní vrstvy (obr. 11). Tento výsledek ovlivnila pravděpodobně opět hustota dřeva, především menší počet letokruhů a výrazný podíl jarního dřeva ve zkušebních vzorcích vyrobených z vnitřní vrstvy trámu.



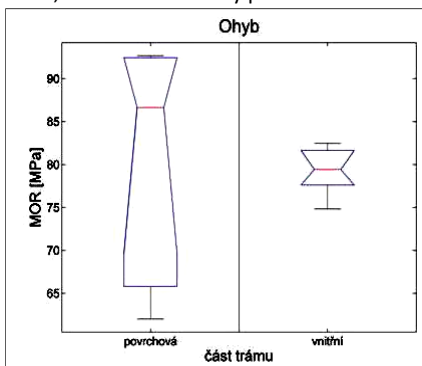
Obr. 10 Pevnost v tahu podél vláken pro povrchovou i vnitřní část ( $5 \times 5 \times 7,5$  mm)



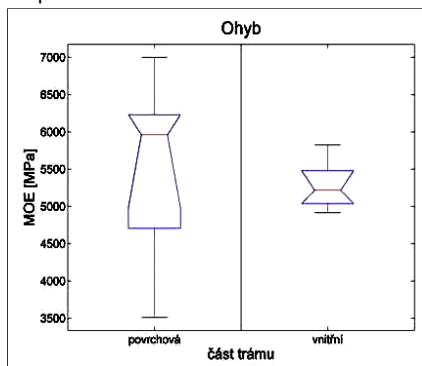
Obr. 11 Modul pružnosti v tahu podél vláken

U ohybových vzorků připravených z povrchové části dřeva byla zjištěna průměrná hodnota ohybové meze pevnosti 81,1 MPa a ohybového modulu pružnosti 55611 MPa. U vzorků z vnitřní části pak průměrná hodnota ohybové pevnosti 79,4 MPa a ohybového modulu pružnosti 52803 MPa (obr. 12, 13). Hodnoty obou vlastností jsou tedy v obou částech dřeva srovnatelné. Zjištěné hodnoty v povrchové části dřeva vykazují větší rozptyl. Vzorky z povrchové

části vykazují také výrazně vyšší hustotu. Blízké průměrné hodnoty ohybové pevnosti a ohybového modulu pružnosti, v povrchové i vnitřní vrstvě dřeva, mohou ukazovat na vliv rozvláknění, které způsobilo změnu (snížení) mechanických vlastností dřeva v povrchové vrstvě konstrukčního prvku. U této zkoušky je nutné brát zřetel na skutečnost, že získané hodnoty pocházejí z velmi malého počtu zkušebních vzorků.

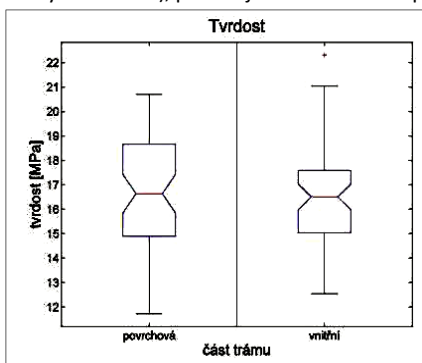


Obr. 12 Ohybová pevnost pro povrchovou i vnitřní část ( $20 \times 10 \times 200$  mm)

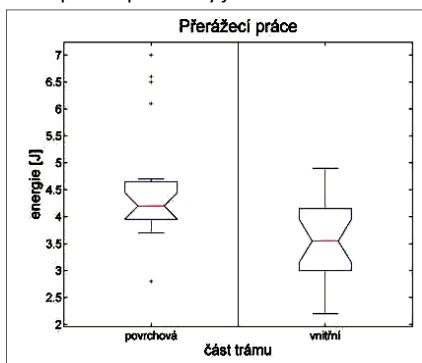


Obr. 13 Ohybový modul pružnosti pro povrchovou i vnitřní část ( $20 \times 10 \times 200$  mm)

Měření tvrdosti dřeva metodou dle Janky popisuje změnu vlastností v relativně tenké vrstvě. Průměrné hodnoty tvrdosti naměřené v povrchové vrstvě dřeva byly 16,65 MPa a ve vnitřní vrstvě dřeva 16,56 MPa. To znamená, že jsou téměř shodné (obr. 14). Z důvodu vyšší hustoty povrchové vrstvy dřeva tento výsledek, (stejně jako v případě ohybových zkoušek), potvrzuje snížení tvrdosti povrchu prvku způsobený jeho rozvlákněním.



Obr. 14 Tvrdost měřená podle Janky pro povrchovou i vnitřní část



Obr. 15 Přerážecí práce pro povrchovou i vnitřní část ( $10 \times 7 \times 80$  mm)

Při zkoušce přerážecí práce byla měřena energie potřebná k přeražení zkušebních tělísek o průřezu  $10 \times 7$  mm (bez vrubu). Úder kladiva byl veden v radiálním směru na kratší hranu průřezu zkušebních hranolků. Zkušební vzorky připravené z povrchové vrstvy měly vyšší hustotu a byla u nich naměřena i vyšší rázová energie, v průměru 4,55 J.

Vzorky vyrobené z vnitřní vrstvy dřeva měly nižší hustotu a byla u nich naměřená průměrná rázová energie 3,57 J (obr. 15). Vzhledem k vzájemnému poměru hustoty a rázových energií u vzorků z povrchové a vnitřní vrstvy, je zjevné, že rozvláknění povrchu dřeva ovlivňuje jeho rázovou pevnost jenom minimálně.

## Závěr

Z provedených laboratorních zkoušek je patrné, že výrazné snížení mechanických vlastností dřeva na prvcích poškozených povrchovým rozvlákněním postihuje pouze povrchové části konstrukčních prvků, a to nejvýše do hloubky několika milimetrů.

Porovnání hodnot zjištěných v povrchových a středových zónách prvku komplikovala vysoká variabilita vlastností a současný vliv dalších faktorů. Změny mechanických vlastností dřeva v poškozené vrstvě se projevily zejména při zkoušce v tahu podél vláken. Vliv rozvláknění byl patrný i při zkouškách tvrdosti a pevnosti v ohybu. Při zkouškách mechanických vlastností dřeva v tlaku podél vláken a přerážecí práce se vliv povrchové rozvlákněné vrstvy na mechanické vlastnosti dřeva projevil méně výrazně.

Z hlediska mechanických vlastností dřevěných konstrukčních lze vliv rozvláknění povrchových vrstev dřeva na jejich únosnost a tuhost považovat za málo významný. Při opakovaném rozvláknění dřeva po obroušení povrchu nebo déle trvajícím působením chemických látek po neúčinné neutralizaci, by mohlo (v určitých případech) postupně dojít k výraznějšímu zmenšení průřezu konstrukčních prvků a tím ke snížení jejich tuhosti a únosnosti.

Rozvláknění povrchu dřevěných prvků podporuje zvýšení vlhkosti dřeva a částečně možnost vzniku a šíření napadení dřevokaznými houbami.

## Poděkování

*Príspevek byl vytvořen za podpory GAČR 103/07/1091; MSM 215648902; 0220710524*

## Literatura

1. Bodig, J., Jayne, B.A.: *Mechanics of wood and wood composites*. 2<sup>nd</sup> ed Krieger Publishing company, 1993, 712 pp.
2. Příslušné České statní normy (ČSN).
3. Drdáký, M.F., Jirovský, I., Slížková, Z.: On structural health and technological survey of historical timber structures. In: *Proceedings „Conservation of Historic Wooden Structures“* (G. Tampone, ed.), Vol. 1, Collegio degli Ingegneri della Toscana, Florence 2005, pp. 278–284.
4. Gryc, V., Holan, J.: Vliv polohy ve kmeni na šířku letokruhu u smrku (*Picea abies* /L./ Karst.) s výskytem reakčního dřeva. In: *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2004, č. 4, pp. 59–72.
5. Le Van, S.L., Winandy, J. E.: Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review, *Wood and Fiber Science*, 22(1), 1990, pp.113–131.
6. Winandy, J.E.: Effects of fire retardant retention, borate buffers, and redrying temperature after treatment on thermal-induced degradation, *Forest Products Journal*, 1997, 47(6), pp.79–86.
7. Winandy, J.E., Lebow, P.K., Nelson, W.: Predicting bending strength of fire-retardant-treated plywood from screw-withdrawal tests, *Res. Note FPL-RP-568*, Madison, WI: US Dept. of Agriculture, Forest service, Forest Products Laboratory, 1998.

# Rekapitulace akcí STOP při sledování příčin rozvlákňování dřeva

*Petr Kotlík, Společnost pro technologie ochrany památek*

## Pracovní jednání v r. 2005

K problematice rozvlákňování dřeva historických krovů STOP v červnu roku 2005 zorganizoval workshop, jehož se zúčastnili pracovníci odborných škol (VŠCHT Praha, ÚCH-TRP, Mendlova zemědělská univerzita, FLDNC STATE University, USA), výzkumných ústavů (VVÚD, Praha, s. p., Výrobní zkušební laboratoř v Březnici, VVÚD, Praha, s.p) a zástupci firem (AA P. Kupky, Bochemie s.r.o., Konzea, Qualichem, s.r.o., PROMAT s.r.o.).

Součástí pracovního jednání byla i prohlídka ohrožených krovů Nostického paláce. Na krovech Nostického paláce byla v té době označena místa, kde se provádělo sledování vzorků. Na vzorku, který byl pouze mechanicky očištěn, bez následné neutralizace nebyly shledány patrné stopy rozvlákňování. Nutno však konstatovat, že tato část krovu byla obtížně přístupná, hypoteticky nemusela být dostatečně ošetřena protipožárními prostředky.

### **Obecná konstatace**

- Rozvlákňování dřeva se vyskytuje na krovech velkého množství historických budov, které byly ošetřeny v minulosti protipožárními prostředky na bázi fosforečnanů a síranů amonných.
- Projevuje se jako estetický defekt („chlupacení dřeva“) doprovázený např. ztrátou historických povrchových stop po tesařských nástrojích, ale je pravděpodobné, že také způsobuje narušení struktury dřeva a lze předpokládat, že z dlouhodobého hlediska může negativně ovlivnit pevnostní parametry krovů a ohrozit statiku objektů.
- Za sekundární jev provázející tuto korozi je nutno považovat vysokou vlhkost povrchu dřeva narušených krovů.
- Dosud prováděná sanace jednorázovým mechanickým očištěním a následnou neutralizací amonných solí zásaditými vodnými prostředky se jeví jako problematická především proto, že není přesně znám další průběh koroze dřeva a proces rozvlákňování nadále pokračuje.

### **Formulace otázek**

1. Je měření pH odebraných vzorků metodou dostatečně vypovídající o účinnosti sanace?
2. Bude postup opakované sanace neutralizací v časovém horizontu účinný pro eliminaci rozvlákňování?
3. Je zvolený neutralizační roztok pro tento případ optimální?
4. Jaký je vlhkostní a koncentrační gradient amonných solí v profilu dřeva?
5. Jak postupovat, aby problém byl „pod kontrolou“ při dalších rekonstrukcích?
6. Co je možné udělat, aby se problém rozvlákňování systematicky řešil?



7. Pracovní jednání vyústilo v několik závěrečných konstatování a návrh dalších možných kroků, jež by měly vést k objasnění problému rozvláknování dřevěných konstrukcí dřívě ošetřených protipožárními nátěry obsahujícími amonné soli kyseliny sírové a fosforečné. Závěry a návrhy jednání vycházely z tehdy známých výsledků průzkumů napadeného dřeva (na tomto místě je uvádíme ve zkráceném znění).

### ***Konstatování pracovní skupiny pracovního setkání v roce 2005***

Pro vysokou pravděpodobnost, že rozvláknování dřeva krovů dlouhodobě ohrožuje stav památkových objektů, doporučuje pracovní skupina řešit problém ve dvou souběžných krocích:

#### ***A) Doporučení okamžitého postupu při sanaci rozvlákněného dřeva***

Provádět na zdokumentovaných místech *průzkum stavu dřeva in situ* (vizuální stav, orientační měření mechanických vlastností, měření pH a vlhkosti povrchu dřeva (např. dotykovou metodou).

Zajistit pro další zkoušky *vzorky poškozeného dřeva*, které je nahrazováno např. při výměně prvků krovů (stanovit dostatečný počet a rozměry vzorků). *Ve vzorcích dřeva odebraných z krovů zjistit* hodnoty obsahu amonných solí, hloubku jejich průniku do dřeva, hodnoty pH a obsahu vlhkosti na povrchu i pod povrchem dřeva. (nutno provádět na dostatečném množství vzorků jednoho typu).

*Při již provedené sanaci* rozvlákněného dřeva měřit pH a vlhkost povrchu dřeva v „terénu“ pro ověření účinnosti sanace. Zkoušky provádět systematicky, s dostatečnou vypovídací hodnotou (stanovit a dodržovat metodu i časový průběh zkoušek, zdokumentovat). Sledovat stav sanovaného objektu alespoň po dobu 2 let.

Doporučuje se provádět mapování ohrožených objektů – zpracování přehledu již rekonstruovaných památek s problémem rozvláknění dřeva a v minulosti použitých typů protipožárních prostředků.

#### ***ad B) Doporučené výzkumné a vývojové práce***

1. Objasnění mechanismu rozvláknování na modelových vzorcích degradovaného dřeva
2. Literární rešerše problematiky rozvláknování dřeva.
3. Stanovení metodiky zkoušek (měřících metod, reprezentativního množství odběrových míst, počtu / velikosti vzorků).
4. Zkoušky na modelových vzorcích: Stanovení vlhkostních a koncentračních gradientů, (především obsahu amonných solí), změny pH v průřezu trámů. Mikroskopické zkoušky degradovaného dřeva. Mechanické zkoušky (houževnatost). Závislost degradace dřeva na přístupu vzduchu, resp. zjištění případného rozdílu degradace povrchových vrstev a vnitřních vrstev dřeva.
5. Vývoj sanačních metod: Zkoušky technologie a podmínek sanace dřívě ošetřeného dřeva. Zkoušky různých typů sanační látky (pro zablokování amonných solí zkoušet jiné neutralizační látky než sodné soli).
6. Návrh směrnice sanace rozvlákněného dřeva. Jako výstup výzkumných a vývojových prací se doporučuje zpracování *Návrhu směrnice pro sanaci rozvlákněného dřeva*. Vypracování konečné verze Směrnice by probíhalo běžným „úředním postupem“.

## Pracovní jednání v r. 2010

Na letošním pracovním setkání 7. prosince na VŠCHT Praha byli účastníci seznámeni s výsledky výzkumných úkolů, provedených v rámci grantových projektů (více v tomto sborníku v samostatných příspěvcích). Předložené výsledky a následnou diskusi na pracovním setkání je možno shrnout do několika základních bodů:

1. V praxi prováděné **sanační zásahy dřeva degradovaného po předchozím ošetření protipožárními nátěry** obsahujícími síran, případně fosforečnany amonné směsmi uhličitany a kyseliny borité či boraxu **jsou neúčinné**. Degradací procesy tyto nátěry nezastaví, a tedy rozvláknování dřevěných konstrukcí neomezí..
2. Výsledky laboratorních zkoušek, jejichž cílem bylo hledat **příčiny tohoto druhu degradace dřeva**, nasvědčují tomu, že původní předpoklad, že se jedná o kyselou hydrolyzu některé ze složek dřeva, není správný. Ukázalo se, že hodnoty pH v rozvlákněných částech dřeva se prakticky neliší od hodnot běžných u dřeva zdravého.
3. Prezentované výsledky dále nasvědčují tomu, že příčinou změn mechanických vlastností dřeva, které se projevují jeho „chlupacením“ na povrchu, je především degradace až ztráta ligninu. Její chemický mechanismus zatím není jednoznačně určen.
4. Postupně, i když za běžných podmínek výrazně pomaleji než u ligninu, dochází v přítomnosti amonných solí také k poškození celulóзовých vláken, především k oxidačním změnám, doprovázeným vznikem karbonylových, případně až karboxylových skupin. Ty mohou přispívat ke zvýšení kyselosti dřevní hmoty. Hygroskopický charakter amonných solí je také příčinou zvýšené vlhkosti jimi ošetřené dřevní hmoty, což průběh chemických degradačních reakcí podporuje.
5. Vrstva na povrchu dřeva, která je napadena degradačními ději do té míry, že dochází k rozvolňování dřevní hmoty, je relativně tenká. Její vliv na mechanické vlastnosti dřevěných prvků je proto velice malý.

Na základě současných poznatků o problematice rozvláknování dřeva historických krovů se účastníci pracovního jednání shodli vypracovat „doporučení“, jak s takto poškozenými konstrukcemi dále zacházet. STOP s tímto materiálem seznámí širší odbornou veřejnost.

## DOPORUČENÍ, JAK ZACHÁZET S ROZVLÁKNĚNÝMI KROVY

1. Výsledky laboratorních prací nasvědčují tomu, že amonné kationty, které byly součástí protipožárních nátěrů používaných v minulosti, **podporují degradaci dřeva projevující se jeho rozvlákněním**.
2. Sanace takto poškozeného dřeva látkami, jež zvyšují hodnoty pH (potlačují kyselost) **nemá na zastavení těchto degradačních procesů účinek** – vede ke vnášení dalších chemikálií, o jejichž působení na dřevní hmotu v daných podmínkách nemáme úplné informace. Jednoznačně účinný a šetrný způsob sanace takto napadeného dřeva není v současnosti znám.
3. Při **odstraňování vláken a krystalů solí z povrchu degradovaného dřeva** mechanickým stíráním či kartáčováním vzniká riziko zatlačování krystalů solí do povrchu poškozeného dřeva, což by degradační procesy dřevní hmoty dále podporovalo. Vhodnější metodou je jejich odsávání. Tento postup, stejně jako použití škrabek či plochých špachtlí pro opatrné odstranění rozvlákněného dřeva z povrchu, vyžaduje praktické ověření.
4. **Odstranění solí z hlubších partií dřevní hmoty** vyžaduje jejich převedení do roztoku a odsátí vzniklého roztoku. (Je možno ověřit např. období odsolovacích postupů používaných v případě zdiva – metodu obkladu či „falešného líce“.)
5. Vzhledem k rizikům spojeným s chemickou ochranou dřeva proti ohni je vhodnější ochranu proto ohni řešit kvalitním systémem protipožárních hlásičů, aplikací sprinklerů apod.

Sborník z odborného setkání  
Společnosti pro technologie ochrany památek  
Editor Olga Kotlíková  
© STOP 2010