

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta lesnická a dřevařská
Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Fakulta lesnická
a dřevařská**

**Vliv termické modifikace na množství celulózy
ve dřevě a její polymerační stupeň**

Diplomová práce

Bc. Barbora Samuelová

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Barbora Samuelová

Dřevařské inženýrství

Název práce

Vliv termické modifikace na množství celulózy ve dřevě a její polymerační stupeň

Název anglicky

Influence of thermal modification on the amount of cellulose in wood and its degree of polymerization

Cíle práce

Cílem diplomové práce je zjistit zastoupení celulózy a jejího polymeračního stupně termicky modifikovaného dřeva, které je modifikováno při různých teplotách. Tyto veličiny budou vzájemně srovnány pro termicky modifikované a nemodifikované vzorky.

Metodika

1. Zpracování literární rešerše (březen-červen 2022).
2. Experimentální část – příprava vzorků (červenec 2022).
3. Experimentální část – chemická analýza (srpen-říjen 2022).
4. Statistické zpracování výsledků a jejich interpretace v textové, tabelární i grafické podobě (prosinec 2022-únor 2023).
5. Závěr (březen 2023).

Doporučený rozsah práce

70 stran

Klíčová slova

celulóza, alfacelulóza, polymerační stupeň, termická modifikace

Doporučené zdroje informací

- ČERVENKA, E., KRÁL, Z., TOMIS, B. Chemie dřeva a celulózy I-III. Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1980, 228 s.
- HILL, C. A. S. Wood modification: Chemical, thermal and other processes. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 249 s. ISBN 0-470-02172-1.
- KAČÍK, F., SOLÁR R. Analytická chemia dřeva: Vysokoškolská učebnica. Zvolen: Technická univerzita, 1999, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
- POŽGAJ, A., CHOVANEC, D., KURJATKO, S., BABIAK, M. Štruktúra a vlastnosti dřeva. Bratislava: Príroda, 1993. ISBN 80-07-00600-1.
- ROWELL, R. M. Handbook of wood chemistry an wood composites. Florida: CRC Press, 2005, 487 s. ISBN 0-8493-1588-3.
- SANDBERG, D., KUTNAR, A., KARLSSON, O., JONES, D. Wood modification technologies: Principles, sustainability, and the need for innovation. Boca Raton, USA: CRC Press, 2021, 442 s. ISBN: 978-1-138-49177-9.
- SJOSTROM, E., ALEN, R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999, 316 s. ISBN 978-3-642-08317-4.
- Tappi Test Methods. Georgia: Tappi Press Atlanta, 2004. ISBN 1-930657-33-1.
-

Předběžný termín obhajoby

2022/23 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 13. 7. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 31. 8. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 14. 03. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Vliv termické modifikace na množství celulózy ve dřevě a její polymerační stupeň" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 2.4.2023

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala především vedoucí mé diplomové práce Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za velmi vstřícný přístup a pomoc při jejím vypracování. Dále bych chtěla poděkovat také přáteli, rodině a kamarádům za to, že při mně při studiu stáli a byli mi vždy oporou.

Vliv termické modifikace na množství celulózy ve dřevě a její polymerační stupeň

Souhrn

Termická modifikace mění vlastnosti dřeva. Tato práce se zabývá jejím vlivem na množství hlavní složky dřeva, celulózy, a její polymerační stupeň při působení teplot 180 °C, 200 °C a 220°C. Konkrétně je zkoumáno těchto 12 dřevin: *buk, dub, javor klen, modřín, smrk ztepilý, trnovník akát, cedr španělský, iroko, meranti, merbau, padouk a teak*.

Během výzkumu byly eliminovány extraktivní látky a bylo zjištěno jejich množství. Poté bylo zjištěno také množství celulózy, α -celulózy a polymeračního stupně.

Zjištěné hodnoty ukazují, že vliv teploty je na celulózu různých dřev odlišný. Z výsledků tak vyplývá vhodná teplota modifikace pro zkoumané dřeviny, aby bylo množství celulózy a především délka jejího polymerního řetězce co nejvyšší.

Klíčová slova: celulóza, alfacelulóza, polymerační stupeň, termická modifikace

Influence of thermal modification on the amount of cellulose in wood and its degree of polymerization

Summary

The thermal modification treatment is known to alter the properties of wood. The purpose of this thesis is to explore its impact on the primary wood component, cellulose, and its degree of polymerization under varying temperatures of 180 °C, 200 °C, and 220 °C. For this research, 12 types of wood are selected: *beech, oak, maple, larch, spruce, Black locust, Spanish cedar, iroko, meranti, merbau, padouk, and teak.*

The first step in this thesis involves eliminating extractives and measuring their quantity. Subsequently, the amounts of cellulose, α -cellulose, and the degree of polymerization are investigated.

The results suggest that the temperature has a varying effect on cellulose for different types of wood. The appropriate temperature modification for each species can lead to the maximum amount of cellulose and, in particular, to the longest length of its polymer chain.

Keywords: cellulose, alpha-cellulose, degree of polymerization, thermal modification

Obsah

1	Úvod	10
2	Cíl práce	11
3	Literární rešerše	12
3.1	Chemická struktura dřeva	12
3.1.1	Celulóza	12
3.1.2	Hemicelulózy	14
3.1.3	Lignin	14
3.1.4	Extraktivní látky	15
3.2	Morfologie dřeva	15
3.2.1	Mikroskopická struktura – jehličnaté dřeviny	18
3.2.2	Mikroskopická struktura – listnaté dřeviny	19
3.2.3	Mikroskopická struktura – tropické dřeviny	21
3.3	Termická modifikace	21
3.3.1	Termická degradace dřeva	22
3.3.2	Procesy termické úpravy	23
3.3.2.1	ThermoWood	23
3.3.2.2	PlatoWood	24
3.3.2.3	Ratification	24
3.4	Dosavadní poznatky	24
4	Metodika	26
4.1	Použité suroviny	26
4.1.1	Jehličnaté dřeviny	26
4.1.1.1	Modřín – <i>Larix</i> spp.	26
4.1.1.2	Smrk ztepilý – <i>Picea abies</i>	26
4.1.2	Listnaté dřeviny	27
4.1.2.1	Trnovník akát – <i>Robinia pseudoacacia</i>	27
4.1.2.2	Buk – <i>Fagus</i> spp.	27
4.1.2.3	Dub – <i>Quercus</i> spp.	27
4.1.2.4	Javor klen – <i>Acer pseudoplatanus</i>	27
4.1.3	Tropické dřeviny	28
4.1.3.1	Cedr španělský – <i>Cedrela odorata</i>	28
4.1.3.2	Iroko – <i>Chlorophora excelsa</i>	28
4.1.3.3	Meranti – <i>Shorea faguettiana</i>	28
4.1.3.4	Merbau – <i>Intsia bakerie</i>	28
4.1.3.5	Padouk – <i>Pterocarpus indicus</i>	28
4.1.3.6	Teak – <i>Tectona grandis</i>	29
4.2	Termování vzorků	29
4.2.1	Vysušení vzorků	29
4.2.2	Termická modifikace	29
4.2.3	Zjištění ztráty při termování	30

4.2.4	Zjištění hustoty.....	31
4.3	Chemická analýza	31
4.3.1	Dezintegrace a příprava vzorku	31
4.3.2	Extrakce do binární směsi ethanol-toluen.....	32
4.3.3	Stanovení Seifertovy celulózy	34
4.3.4	Stanovení α -celulózy.....	35
4.3.5	Stanovení polymeračního stupně celulózy.....	37
4.3.5.1	Výroba rozpouštědla FeTNa $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$	37
4.3.5.2	Polymerační stupeň	37
5	Výsledky a diskuse.....	41
5.1	Fyzikální vlastnosti.....	41
5.1.1	Ztráta hmotnosti při termování	41
5.1.2	Hustota termovaného dřeva	42
5.2	Chemické vlastnosti	42
5.2.1	Obsah extraktivních látek.....	43
5.2.2	Obsah celulózy	46
5.2.3	Polymerační stupeň.....	52
6	Závěr	57
7	Literatura	58
8	Samostatné přílohy	62

1 Úvod

Dřevo je přírodní materiál s velmi širokým využitím, a to jak v interiéru, tak exteriéru. Se zvyšujícím se společenským zájmem o ekologii a zároveň ekonomickou výhodnost jsou vlastnosti dřeva upravovány. A to proto, aby bylo dřevo odolnější vůči různým zátěžím, například povětrnostním vlivům, a vydrželo déle. Jednou z takových metod je termická modifikace, která stále nabírá na oblibě a v případě jejího využití již není třeba jiné povrchové úpravy. Dnes se s ní již setkáme běžně například v exteriéru u dřevěných teras nebo obkladů budov.

Jelikož se jedná o úpravu dřeva vysokou teplotou, dochází ke změně mechanických, fyzikálních i chemických vlastností. Barva, jedna z fyzikálních vlastností, je charakteristická pro tuto úpravu. Dochází totiž ke ztmavnutí odstínu spolu se zvyšující se teplotou. Bohužel jsou zároveň negativně ovlivněny mechanické vlastnosti a takové dřevo již není možné použít pro nosné účely. Změnou některých chemických vlastností se zabývá právě tato práce.

Výzkum je zaměřen na celulózu, která je hlavní složkou dřeva, a její zastoupení ve dřevě je kolem 50 %. Díky své struktuře tvoří v podstatě kostru celého dřeva a dobře ovlivňuje odolnost vůči vodě. Je zkoumáno její procentuální zastoupení ve 12 různých dřevinách, a to jak místních (listnatých i jehličnatých), tak tropických. Především se ale zabývá tím, jak různá termická úprava (180 °C, 200 °C a 220 °C) ovlivňuje její množství a polymerační stupeň, tedy délku jejího řetězce, která je pro pevnost dřeva podstatná.

Konkrétně jsou v práci použity vzorky následujících dřevin: *buk (Fagus spp.)*, *dub (Quercus spp.)*, *javor klen (Acer pseudoplatanus)*, *modřín (Larix spp.)*, *smrk ztepilý (Picea abies)*, *trnovník akát (Robinia pseudoacacia)*, *cedr španělský (Cedrela odorata)*, *iroko (Chlorophora excelsa)*, *meranti (Shorea faguettiana)*, *merbau (Intsia bakerie)*, *padouk (Pterocarpus indicus)* a *teak (Tectona grandis)*.

2 Cíl práce

Tato práce má za cíl zjistit, jaké je množství celulózy ve dřevě po termické úpravě 180, 200 a 220 °C i bez ní. Je zkoumána u 12 různých dřevin: *buk, dub, javor klen, modřín, smrk ztepilý, trnovník akát, cedr španělský, iroko, meranti, merbau, padouk a teak*. Je zde tedy zastoupení různých druhů – jehličnanů, listnáčů i tropických dřevin.

Kromě množství celulózy je zjišťován především její polymerační stupeň, který je důležitý pro zjištění jejího chování na chemické úrovni, tedy změně jejího krystalického podílu. Konkrétně je v experimentální části použita extrakce do směsi ethanol-toluen, stanovení celulózy podle Seiferta, stanovení α -celulózy a zjištění polymeračního stupně pomocí Ubbelohdeho viskozimetru. Výsledné hodnoty jsou nakonec porovnány také mezi sebou.

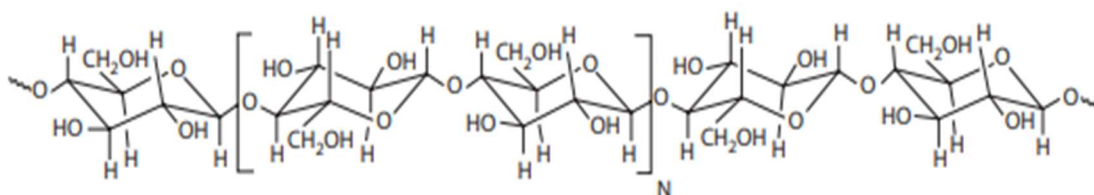
3 Literární rešerše

3.1 Chemická struktura dřeva

Dřevo je z pohledu chemie „trojrozměrný biopolymerní kompozit“ složený především z celulózy, hemicelulóz a ligninu a dalších extraktivních a anorganických látek. Celulóza chemickými vazbami váže hemicelulózy a ty se váží s ligninem. K vazbě celulózy a ligninu dochází jen při určitém zpracování. Množství jednotlivých složek se odlišuje v závislosti na druhu dřeviny, ale i věku, části, podmínkám růstu stromu apod. Obecně dřevo obsahuje 46–56 % celulózy, 23–35 % hemicelulóz, 15–28 % ligninu a 3–10 % extraktivních látek, přičemž listnaté dřevo obsahuje méně celulózy a ligninu. Elementární složení je pak přibližně 50 % uhlíku, 44 % kyslíku, 6 % vodíku a u listů také <2 % dusíku (Kačík a Tribulová, 2020).

3.1.1 Celulóza

Celulóza ($C_6H_{10}O_5$) je základní stavební složkou rostlin a nejrozšířenější organickou chemickou látkou složenou z β -D-glukopyranózových jednotek, které jsou spojeny 1 \rightarrow 4 β -D-glykosidovou vazbou (Obr. 3.1). Sloučením těchto dvou jednotek vzniká skutečná základní stavební jednotka – celobióza.



Obr. 3.1: Struktura řetězce celulózy (Rowell, 2012)

Počet jednotek glukózy v řetězci je pak označován polymeračním stupněm a průměrně je u dřeva asi 10 000 (Rowell, 2012). Polymerační stupeň zpracované celulózy pak uvádí Tab. 3.1. Spojení přibližně 40 glukózových řetězců, tedy makromolekul celulózy, tvoří základní jednotkou morfologie – elementární fibrilu. Ta se

sdužuje do 20–60 četných svazků zvaných mikrofibrily. Přibližně 20 mikrofibril tvoří makrofibrilu, která je obalena hemicelulózami a ligninem a tvoří základní jednotkou buněčné stěny (Požgaj et al., 1993).

Typ celulózy	Polymerační stupeň
Přírodní celulóza	3 500–12 000
Čištěná celulóza, buničina	1 000–3 000
Komerční dřevo, papírovina	600–1 500
Regenerovaná celulóza	200–600

Tab. 3.1: Polymerační stupeň různých typů celulózy (Jankovský et al., 1999)

Polymerní řetězec je spojován vodíkovými vazbami a van der Waalsovými silami vzniká tak prostorové uspořádání. Pravidelným uspořádáním vzniká tzv. krystalická část celulózy, která tvoří přibližně 70 %, a nepravidelným uspořádáním vzniká tzv. amorfni část. Krystalická část je velmi chemicky stálá a podíl těchto dvou uspořádání tak ovlivňuje bobtnání, pružnost a další vlastnosti dřeva (Gandelová et al., 2002).

Nejobvyklejší krystalickou formou je Celulóza I, která není rozpustná ve vodě ani zředěných kyselinách a zásadách, a je ji těžké izolovat, protože je na ní navázán lignin a hemicelulózy. Rozpouští se v silných kyselinách jako je kyselina sírová, kyselina chlorovodíková nebo kyselina fosforečná. Další formou je Celulóza II, která se v přírodě nachází zřídka. Získává se především rozpouštěním Celulózy I (Jankovský et al., 1999) nebo alkalickým zpracováním Celulózy III. Celulóza III je získána úpravou Celulózy I kapalným amoniakem při $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a Celulóza IV vzniká zahříváním Celulózy III v glycerolu na $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Rowell, 2012).

Protože čistá celulóza nelze získat žádnou metodou izolace, rozeznáváme je podle rozpustnosti v různě koncentrovaných alkáliích. α -celulóza je nerozpustná v 17,5% roztoku hydroxidu sodného. Ale ačkoliv jde o nejčistší verzi, variantu obsahuje stále malý podíl hemicelulóz. β -celulóza, která vzniká při destrukci celulózy, je v roztoku rozpustná a následně se vyloučí okyselením. γ -celulóza se skládá pouze z hemicelulóz a zůstane v roztoku i po okyselení (Kačík a Tribulová, 2020).

3.1.2 Hemicelulózy

Hemicelulózy jsou, stejně jako celulóza, polysacharidy spojené glykosidovou vazbou, ale tvoří je jednodušší cukry. U listnatých dřevin mají větší podíl a jsou odlišné v porovnání s těmi ve dřevě jehličnanů (Desch a Dinwoodie, 1996). Hlavními složkami jsou pentózy a hexózy (např. L-ramnóza, L-arabinóza, D manóza, D-galaktóza, D-glukóza). Některé hemicelulózy obsahují uronové kyseliny. Nejvýznamnějším hemicelulózou jehličnanů je glukomanan a u listnáčů xylan. Polymerační stupeň je v porovnání s celulózou výrazně kratší a pohybuje se v rozmezí 100–200 (Kačík a Solár, 1999).

Tyto polysacharidy lze snadno rozpustit zředěnými kyselinami i alkáliemi, protože nejsou tak pevně chemicky spojeny s fibrilami. Výrazně ale ovlivňují fyzikální i chemické vlastnosti dřeva, a to se projevuje při zpracování dřeva, především pak sušení či páření (Požgaj et al., 1993).

3.1.3 Lignin

Lignin je amorfní polymer tvořený třídímní strukturou s fenylpropanovými monomery. Ty jsou propojeny pomocí řady různých, náhodně rozmístěných, éterických a uhlíkových vazeb. Jeho struktura proto může působit chaoticky (Ek et al., 2009) a kvůli své složitosti dodnes není zcela prozkoumán (Desch a Dinwoodie, 1996).

Lignin se ve dřevě objevuje až v druhém týdnu věku stromu a jeho procentuální zastoupení s časem roste a struktura se mění. To souvisí s poznatkem, že růst obsahu ligninu v buněčné stěně způsobuje snižování biologické aktivity buňky. Jeho hlavní funkcí je dřevnatění, tedy zpevňování buněčných stěn (Jankovský et al., 1999), čímž zlepšuje mechanické vlastnosti dřeva. Dále snižuje propustnost pro vodu a roztoky, zabraňuje vniku mikroorganismů a případně i snižuje jejich aktivitu (Kačík a Solár, 1999).

Lignin je možné ze dřeva izolovat dvěma různými způsoby, a to buď jeho rozpuštěním anebo odstraněním ostatních složek. Žádná dnes známá metoda ale neumožňuje získání celého podílu čistého ligninu, protože je velmi citlivý na fyzikální

a chemické vlivy a při izolaci mění svou strukturu Proto se pro jeho původní podobu ve dřevě používá pojem „protolignin“ (Jankovský et al., 1999).

3.1.4 Extraktivní látky

Extraktivní látky zahrnují velké množství organických chemických sloučenin v buněčné stěně, které lze extrahovat pomocí polárních i nepolárních rozpouštědel. Jejich obsah ve dřevě je jen pár procent a liší se v závislosti na lokalitě nebo ročním období. Ve větším množství se objevují v jádrovém dřevě, kořenech, větvích, v mikroskopické struktuře pak v pryskyřičných kanálcích, parenchymatických buňkách (Fengel a Wegener, 1983).

V mírném pásu se více objevují u jehličnatých dřevin a v jádrovém dřevě (Rowell, 2012). Dřeviny tropických a subtropických oblastí mají obsah extraktivních látek až 30 % (Gandelová et al., 2002).

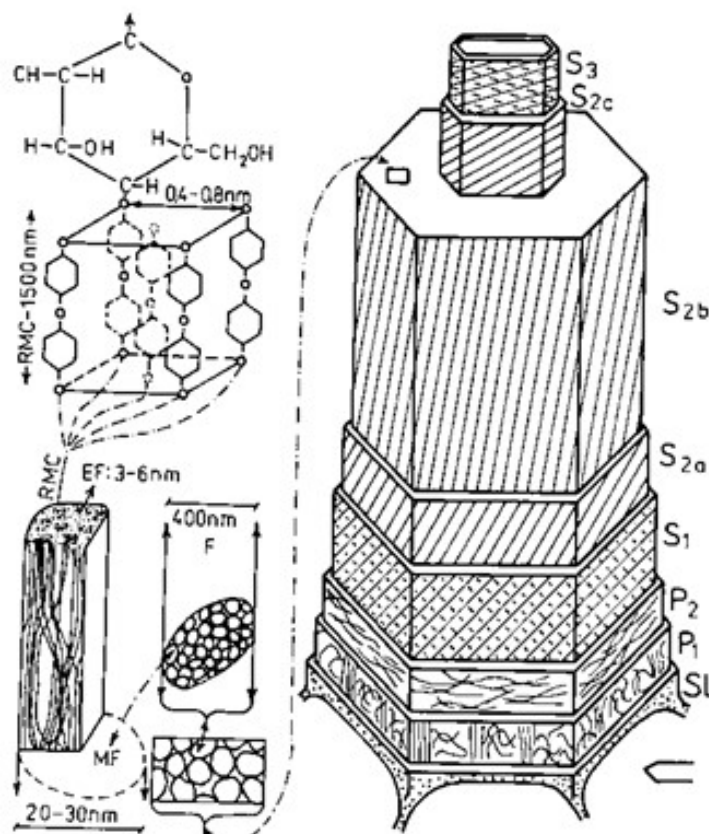
Mezitím co chemická struktura tří hlavních, více zmíněných, složek dřeva se mezi jednotlivými druhy příliš neodlišuje, složení extraktivních složek je velmi rozmanité a významně ovlivňuje chemické vlastnosti dřeva. Mají tak vliv na barvu, vůni a odolnost. Také ovlivňují vlastnosti jako například sušení, hygroskopicitu, akustické vlastnosti, adhezi a rozvláknování (Umezawa, 2014). Před chemickou analýzou by měli být odstraněny, aby jejich reakce s činidlem nezpůsobila odchylku od výsledku (Kačík a Solár, 1999).

3.2 Morfologie dřeva

Dřevo je složeno z mrtvých anatomických elementů – buněčných stěn a lumenů. Struktura buněčné stěny je heterogenní v závislosti na typu buňky, jejím umístěním ve dřevě a stupněm jejího vývoje. Skládá se z několika vrstev – střední lamely (SL), primární stěny (P) a sekundární stěny (S). Ta se dále dělí na vnější (S1), střední (S2) a vnitřní (S3) vrstvu. Dutá část uprostřed se nazývá lumen (Gandelová et al., 2002).

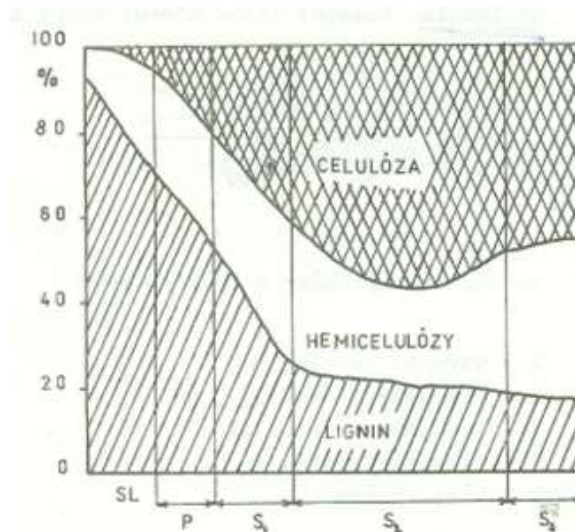
Střední lamela má pórovitou strukturu a její funkcí je spojení jednotlivých buněk. Primární stěna pomocí fibril, které jsou náhodně propleteny, tvoří obal buňky a jedná se o chemicky nejodolnější vrstvu. Střední lamela je tvořena převážně celulózu. Vnější

vrstva (S1) se skládá z fibril orientovaných pod úhlem přibližně 45°, které se dále v jednotlivých vrstvách skládají opačně na sebe. Střední vrstva (S2) je nejvýznamnější. Tvoří více než tři čtvrtiny podílu buněčné stěny. Fibrily má orientované pod úhlem 8–10° a stejně jako v případě vnější vrstvy se skládá z několika vrstev, které se kříží. Vnější vrstva (S3) je velmi tenká a fibrily jsou v ní uspořádány chaoticky (Červenka et al., 1980).



Obr. 3.2: Stavba krystalické celulózy v buněčné stěně (Požgaj et al., 1993)

Jak je ukázáno na Obr. 3.3, střední lamela a primární stěna je tvořena z 84 % ligninu, 13,3 % hemicelulóz a 0,3 % celulózy. S1 vrstva se skládá z 51,7 % ligninu, 18,3 % hemicelulóz a 30 % celulózy. Vrstva S2 se skládá z 15,1 % ligninu, 20,6 % hemicelulóz a 54,3 % celulózy. Vrstva S3 neobsahuje žádné nebo velmi malé množství ligninu, 87 % hemicelulóz a 13 % celulózy. Jádrové dřevo obsahuje více extraktivních látek než běl. Jarní dřevo obsahuje více ligninu než letní (Rowell, 2012).



Obr. 3.3: Chemické složení jednotlivých vrstev listnatého dřeva (Červenka et al., 1980)

Znalosti o uspořádání v různých vrstvách však stále nebyly plně odhaleny. V sekundární buněčné stěně například dochází k navázání hemicelulóz a tím vzniku částečně krystalické struktury celulózy, která po spojení více fibril tvoří Celulózu I o velikosti 3–4 nm. Dále se hemicelulózy propojují do neprůchodného uspořádání o šířce až 30 nm a mezi sebou jsou vyplněny xylany a ligninem. S jistotou lze ale říct, že vlastnosti buněčné stěny ovlivňuje hlavně celulóza (Salmén, 2015).

	Funkce			
	Mechanická	Vodivá	Zásobní	Vylučovací
Jehl.	- letní tracheidy	- jarní tracheidy - dřevní parenchym	- dřevové paprsky - pryskyřičné kanálky	- epiteliální buňky
List.	- libriformní vlákna - cévice	- cévy - cévice	- dřevové paprsky - pryskyřičné kanálky	- epiteliální buňky

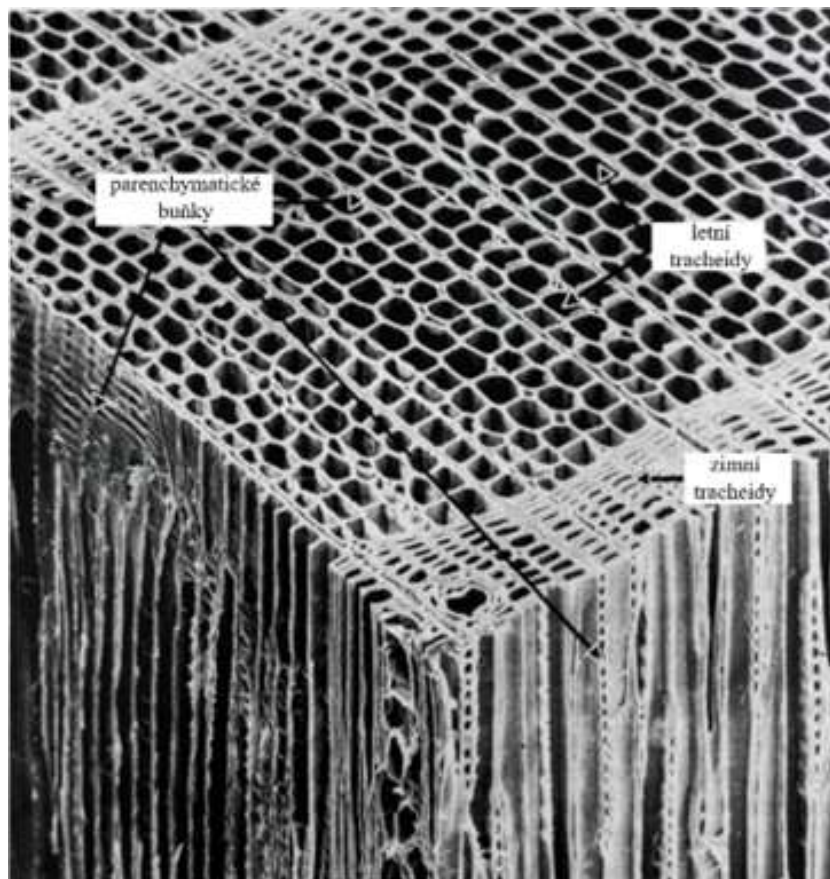
Tab. 3.2: Hlavní funkce různých typů buněk ve dřevě (Fengel a Wegener, 1983)

Buňky tvořící dřevní hmotu můžeme rozdělit na prosenchymatické a parenchymatické. První zmíněné jsou tenké, dlouhé a rovné, ty druhé jsou krátké a mají

obdélníkový nebo zakulacený tvar. Jednotlivé buňky jsou propojeny pomocí ztenčenin u jehličnatých a perforací u listnatých dřevin. Umožňují tak vedení vody a mají velký vliv na možnost impregnace dřeva (Fengel a Wegener, 1983). Přehled jednotlivých buněk a jejich funkce uvádí následující tabulka.

3.2.1 Mikroskopická struktura – jehličnaté dřeviny

Mikroskopická struktura jehličnatých dřevin je mnohem jednodušší než u dřevin listnatých. Je tvořena převážně tracheidami v axiálním směru a parenchymatickými buňkami v radiálním a tangenciálním směru. Buňky jsou zobrazeny na obrázku 3.4.



Obr. 3.4: Mikroskopická stavba jehličnatých dřevin (Shmulsky a Jones, 2019)

Tracheidy jsou buňky tvořící až 90 % obsahu dřevní hmoty a dělíme je na jarní a letní, podle ročního období jejich přírůstu. Jejich délka je 1–10 mm, a tedy 100x větší než šířka (Wiedenhoef, 2010). Mají čtvercový až obdélníkový průřez, dutý střed a na koncích jsou zúžené a uzavřené. Tracheidy letního dřeva jsou snadno odlišitelné od zimního díky tenkým stěnám a většímu průměru. U některých dřevin je přechod mezi nimi ostrý a u jiných pozvolný (Geoffrey, 2009).

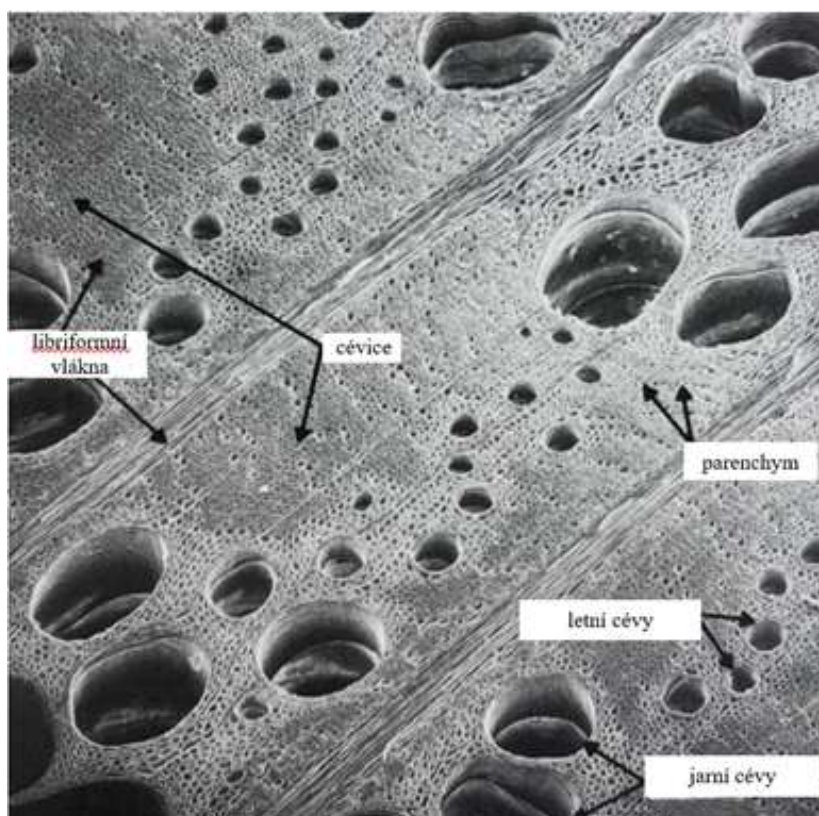
Dřeňové paprsky jsou parenchymatické buňky nacházející se v tangenciálním směru. Buňky mají rozměry 15–20×10–20×150–250 μm, cihlový tvar, který je spojen do dlouhých řad. Na příčném řezu se tak jeví jako paprsky a na tangenciálním jako cihlová zeď. Slouží k ukládání i transportu živin a vody v příčném směru (Rowell, 2012).

Dřevní parenchym se vyskytuje jen u některých druhů. Jeho buňky jsou velikostí i tvarem podobné dřeňovým paprskům. Jsou orientovány v axiálním směru, a proto mohou být někdy snadno zaměněny s tracheidami. Pokud se protnou s dřeňovými paprsky, vznikne tzv. křížové pole (Wiedenhoef, 2010).

Pryskyřičné kanálky se objevují jen u některých dřevin a nachází se v obou směrech. Jedná se o prostory ve dřevě, které samy o sobě nejsou buňkami, ale jsou obklopeny parenchymatickými buňkami. Pryskyřici produkují epiteliální buňky, které obklopují tyto volné prostory (Požgaj et al., 1993).

3.2.2 Mikroskopická struktura – listnaté dřeviny

Struktura listnatých dřevin je mnohem složitější. Má více typů buněk, které mají různé tvary, velikosti i uspořádání. Mikroskopická stavba je zobrazena na Obrázku 3.5.



Obr. 3.5: Mikroskopická stavba listnatých dřevin (Shmulsky a Jones, 2019)

Cévy tvoří 20-60 % dřevní hmoty, vyskytují se téměř u všech listnatých dřevin a výjimečně se mohou objevit i u jehličnanů. V porovnání s jinými vlákny mají mnohem větší průměr a díky tomu jsou rozeznatelné i na makroskopické úrovni (Shmulsky a Jones, 2019). Jejich délka je 0,2–1,3 mm, šířka 0,005–0,5 mm. Jednotlivé buňky jsou spojeny pomocí různých perforací, podle druhu dřeva, a vzniknou tak velmi dlouhé řetězce. Cévy, které už nemají vodivou funkci, mohou být prorostlé takzvanými tylami vyplňujícími vnitřní prostor. Mohou vzniknout také patologicky z důvodu mechanického poranění, houbami nebo virovou infekcí (Tsoumis, 1991).

Cévice neboli tracheidy jsou dlouhé, zužující se tlustostěnné buňky. Na rozdíl od tracheid jehličnanů mají menší délku, silnější stěny, zaoblenější a zploštělejší tvar. Jejich funkce je mechanická. Obecně platí, že čím větší je podíl těchto buněk, tím větší pevnost a tvrdost dřevo má (Shmulsky a Jones, 2019).

Libriformní vlákna mají mechanickou funkci. Jejich zastoupení ve dřevní hmotě může být až 78 %. Mají různé tvary: trubkovitý, vřetenový nebo s rozšířeným středem. U některých dřevin se vyskytuje jen jeden z těchto typů, jinde více z nich. Jejich rozměr je závislý na poloze v kmeni. Největší délka je u země dále od dřene. Směrem ke dřeni nebo koruně se pak buňky zmenšují. Jejich délka je 0,3–2,2 mm a šířka 0,017–0,042 mm (Požgaj et al., 1993).

Parenchymatické buňky mají zásobní funkci a jsou dlouhé a tenkostěnné, někdy až tak, že nemají žádnou sekundární stěnu. Tyto buňky mohou tvořit až 24 % objemu dřevní hmoty, u tropických dřevin dokonce i více než 50 %. Nenachází se ale u všech druhů listnatých dřevin. Většinou se vyskytují v podélném směru. Pokud se nachází i v příčném, vznikají pak křížové pole (Shmulsky a Jones, 2019).

3.2.3 Mikroskopická struktura – tropické dřeviny

Dřeviny z tropických oblastí mají v podstatě stejnou strukturu jako výše popsané listnaté a jehličnaté dřeviny mírných a polárních oblastí. Z důvodu odlišného podnebí zde ale určité odchylky jsou.

U jehličnatých dřevin nelze rozeznat tracheidy jarní od letních z důvodu nepříliš rozdílných klimatických podmínek v průběhu roku (Ek et al., 2009).

U listnatých tropických dřevin se také nenachází typické letokruhy, ale takové, které odrážejí klima, a především množství srážek (Parham a Gray, 1984). Častěji se zde objevují krystaly (např. křemíku nebo vápníku), které pak tupí nástroje a způsobí trhliny. Také se zde mnohem častěji mohou nacházet pryskyřičné kanálky (např. meranti), a to v podélném, příčném nebo i v obou směrech a v různém uspořádání. Některé druhy pak mají speciální buňky produkující kaučuk (Desch a Dinwoodie, 1996).

3.3 Termická modifikace

Termicky upravené dřevo má upravené složení a vlastnosti buněčných stěn pomocí působení teplot alespoň 160 °C při sníženém přístupu kyslíku. Existuje větší množství způsobů termické modifikace, které jsou blíže rozebrány níže. Takto upravené

dřevo má vyšší rozměrovou stálost, hygroskopicitu a odolnost vůči biologickým činitelům, ale jsou zhoršené mechanické vlastnosti a dochází ke ztrátě hmoty a snížení hmotnosti až o 20 %. Dále je ovlivněna barva, vůně nebo přilnavost lepidel a nátěrů (Sandberg et al., 2017).

3.3.1 Termická degradace dřeva

Vysoká teplota způsobuje chemickou degradaci dřeva. V závislosti na teplotě, délce trvání, způsobu ohřevu a vlhkosti dochází také ke snížení hmotnosti, změnám v mikroskopické struktuře, snížení hygroskopicity, změkčení, smrštění a snížení pevnosti. Nejdolnější složkou dřeva je lignin, který se rozkládá při teplotě 250–500 °C, hemicelulózy při 200–260 °C (Tsoumis, 1991).

Chemické vazby se ale začínají rozkládat již při teplotách nad 100 °C a projevují se ztrátou hmotnosti, pyrolýzou. Tuto degradaci lze rozdělit do čtyř následujících fází:

První probíhá při teplotách 100–200 °C. Dochází k odpaření vody a ke vzniku vodní páry a dalších nehořlavých plynů a kapalin, jako je oxid uhličitý, oxid uhelnatý, kyselina mravenčí nebo kyselina octová. Při 130 °C nastává rozklad organických sloučenin a zuhelnatění polymerů. V případě pomalého ohřevu se při 150–200 °C rozkládají extraktivní látky.

V druhé fázi v rozmezí 200–300 °C dochází k exotermické reakci projevující se spíše doutnáním. Probíhá pyrolýza a ve velkém množství se uvolňuje oxid uhelnatý, dehet a kyselina octová. Při těchto teplotách dochází také k rozkladu ligninu a hemicelulóz, což způsobuje vysokou míru zuhelnatění. Celulóza zůstává při těchto teplotách spíše neporušená. Ale díky přítomnosti vody, kyslíku a kyselin může být urychlena.

Ve třetí fázi mezi 300 a 450 °C nastává depolymerizace celulózy, která na rozdíl od ostatních složek reaguje endotermicky. Při rychlém nárůstu teploty lze předejít uhelnatění a zvýšit výtěžnost dehtu. Kolem 300 °C dochází ke štěpení od ligninu a jeho uhlíkové vazby se uvolňují při 370–400 °C v závislosti na prostředí. Při takto vysoké teplotě dochází k nízkému zuhelnatění a vzniku velkého množství těkavých látek. Proto je lepší využít nižších teplot.

Při teplotách nad 450 °C dochází k dohoření, a tedy oxidaci uhelného zbytku na oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodní páru (Dietenberger a Hasburgh, 2016).

3.3.2 Procesy termické úpravy

První zmínka o termické úpravě dřeva je z roku 1915, kdy Harry Tiemann upravoval vysušené dřevo v páře o teplotě 150 °C a zjistil, že se úpravou snížila hygroskopicitu dřeva. Forest Products Laboratory poté ve výzkumu pokračovala ve 30.–40. letech a získala tak patent. Poprvé se tato technologie využívala v USA, kdy bylo dřevo ponořeno pod roztavený kov o teplotě 160–260 °C (Staybwood). Nejednalo se však o úspěch. První komerční zájem o tuto technologii se začal objevovat až v 90. letech 20. století, a to především v reakci na zavedení právních předpisů a ekologii. Dnes se tato technologie používá především pro venkovní obklady a terasy a evropská produkce přesahuje 500 000 m³ (Hill et al., 2021). V následujících podkapitolách jsou uvedeny nejčastěji používané průmyslové způsoby termické modifikace.

Na výsledek termické modifikace má vliv několik proměnných – čas, teplota, atmosférické prostředí, druh dřeva, vlhkost, rozměry apod. Nejdůležitějšími podmínkami jsou teplota a čas. Ale pokud by úprava byla provedena na vzduchu, došlo by k nežádoucím oxidačním reakcím (Sjöström a Alen, 1999). Degradace dřeva je rychlejší při zahřívání v páře nebo ve vodě v porovnání s podmínkami za sucha. Degradace je také rychlejší v atmosféře s kyslíkem. Čím déle proces modifikace trvá, tím křehčí je upravené dřevo (Rowell, 2012).

3.3.2.1 ThermoWood

Jedná se o nejrozšířenější proces, který byl vyvinutý finskou společností VVT na počátku 90. let. Ohřívání dřeva probíhá ve třech fázích za přítomnosti páry a omezeném přístupu kyslíku. V první je dřevo zahříváno na 100 °C po dobu 6 hodin a poté se teplota po dobu 12 hodin zvyšuje na 130°C. Ve druhé fázi je dřevo ohříváno po dobu 6 hodin na teplotu 190 °C a ta se pak udržuje 7 hodin (Thermo-S) nebo na 212 °C a udržuje se 4 hodiny (Thermo-D). Ve třetí fázi se dřevo 3 hodiny ochlazuje na 100 °C, poté se 6 hodin

teplota udržuje a následně ještě 3 hodiny chladí na pokojovou teplotu. Celkem tento proces trvá 42 hodin (Rowell, 2012).

3.3.2.2 PlatoWood

Proces vyvinutý společností Royal Dutch Shell v rámci výzkumu přeměny biomasy na kapalná paliva. Proces modifikace má čtyři fáze. V první se dřevo zahřívá v páře po dobu 4–6 hodin při teplotě 150–180 °C a tlaku 0,6–0,8 MPa. Ve druhé fázi se dřevo suší po dobu 5–21 dnů na 8–10% vlhkost. Ve třetí fázi se dřevo opět zahřívá na teplotu 150–190 °C a dřevo se vysouší. V poslední fázi se po dobu tří dnů zvyšuje vlhkost dřeva na 4–6 % (Rowell, 2012).

3.3.2.3 Ratification

Ratifikaci vyvinul Écol des Mines de St. Etienne. Dřevo je při ní vysoušeno na 12% vlhkost a poté zahříváno v prostředí dusíku na teplotu 180–250 °C (Rowell, 2012).

3.4 Dosavadní poznatky

Bylo zjištěno, že díky tepelné modifikaci se zvyšuje krystalinita celulózy. Mění se také poměr α -celulózy a β -celulózy ve prospěch první zmíněné (Yildiz a Gümüşkaya, 2007). Stupeň krystalinity se zvyšuje také s dobou ohřevu, ale po určitém čase začne opět klesat. Krystalizace celulózy probíhá snadněji v případě ohřevu ve vlhkém prostředí ve srovnání s prostředím suchým. Ke změnám v chemické struktuře začíná pravděpodobně docházet při teplotě 180 °C. K prokázání je ale potřeba provést další výzkumy.

Některé extraktivní látky se rozkládají už při teplotě 100 °C nebo se vlivem teploty přeměňují na jiné (Hill et al., 2021). Podle průzkumu (Shebani et al., 2008) extraktivní látky ovlivňují tepelnou stabilitu dřeva. Čím více jich bylo ze dřeva odstraněno, tím byla vyšší. Samotná extrahovaná celulóza měla tepelnou stabilitu vyšší než dřevo.

Termicky upravené dřevo vykazuje změnu mechanických i fyzikálních vlastností. Pevnost v tahu se snižuje výrazně. Pevnost v tlaku rovnoběžně na vlákna se naopak

zvyšuje. Ohybová pevnost je nižší, rázová pevnost je výrazně horší, ale modul pružnosti v průběhu těchto zkoušek je vyšší (Boonstra, 2007). Dále se snižuje smáčivost dřeva, a to díky eliminaci hydroxylových skupin (–OH) navázaných na hemicelulózu a redukcí amorfních oblastí celulózy. Díky tomu se zvyšuje rozměrová stabilita dřeva. Změna barvy, tedy tmavnutí, které je typické pro termickou modifikaci, je způsobena nárůstem množství chromozomů, které při tomto procesu vznikají (Xu et al., 2019).

Podle výzkumu pomocí termogravimetrie (Poletto et al., 2012) na čtyřech dřevinách je degradace urychlena při vyšším obsahu extraktivních látek. Krystalinita celulózy naopak zlepšuje tepelnou stabilitu dřeva a tím zabraňuje degradaci.

4 Metodika

4.1 Použité suroviny

Pro výzkum byly použity vzorky 12 různých dřevin popsaných níže. Každý z dřevěných vzorků je zkoumán v nativním stavu a také po termické úpravě při dosažení teploty 180 °C, 200 °C a 220 °C.

4.1.1 Jehličnaté dřeviny

4.1.1.1 Modřín – *Larix spp.*

Modřín se vyskytuje především v horských oblastech severní polokoule. Barva jádra je hnědo-cihlově červená a běl je nažloutlá. Dřevo má dobré mechanické vlastnosti a je snadno opracovatelné. Používá se v důlních konstrukcích, pro železniční pražce, bednění lodí, či pro konstrukce mostů. Hustota dřeva je podle druhu 480–610 kg·m⁻³ (Walker, 2009).

4.1.1.2 Smrk ztepilý – *Picea abies*

Vyskytuje se na území Evropy a západní části Ruska. Dřevo se snadno vysouší, má středně dobrou pevnost v ohybu a tlaku, ale špatnou rázovou houževnatost. Využití smrkového dřeva je velmi široké. Používá se při výrobě stavebních konstrukcí, v truhlářině, tesařině, pro výrobu akustických desek a stavbu hudebních nástrojů, ve výrobě papíru, konstrukčních desek apod. konstrukcí. Hustota dřeva je 460 kg·m⁻³ (Walker, 2009).

4.1.2 Listnaté dřeviny

4.1.2.1 *Trnovník akát – Robinia pseudoacacia*

Vyskytuje se především na východě USA. Barva dřeva je zelenožlutá až tmavě hnědá. Opracování je středně náročné. Využívá se při výrobě plotů, podlah, nábytku a také při stavbě lodí. Hustota při 12% vlhkosti je $770 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Meier, 2021).

4.1.2.2 *Buk – Fagus spp.*

Vyskytuje se především v oblasti mírného pásu v Evropě a na východě USA. Jeho barva je světle krémová až růžovo hnědá, načervenalá. Dřevo buku výrazně sesychá, má dobré mechanické vlastnosti a dobře se opracovává. Využívá se především k výrobě nejen ohýbaného nábytku, rukojetí nástrojů, hudebních nástrojů a interiérových podlah. Jeho hustota je podle druhu $620\text{--}740 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Walker, 2009).

4.1.2.3 *Dub – Quercus spp.*

Vyskytuje se v Evropě a východní části Asie, včetně Japonska. Hustota evropských druhů dubu je $720\text{--}750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, některé lehčí druhy mají hustotu i $660 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Dřevo má středně vysokou pevnost v ohybu a tlaku, ale nízkou rázovou houževnatost, opracování je středně náročné. Využívá se především k výrobě nábytku, ale i ke stavbě lodí a vozidel, výrobě podlah a dých (Walker, 2009).

4.1.2.4 *Javor klen – Acer pseudoplatanus*

Vyskytuje se ve střední Evropě, Velké Británii a části Asie. Má krémově bílou barvu s přirozeným leskem a pruhovanou texturou. Dřevo snadno vysychá, má střední pevnost v ohybu a tlaku a nízkou rázovou houževnatost. Při opracování otupuje nástroje. Využívá se především pro výrobu soustružených částí nástrojů, ale také pro výrobu louten, výrobě nábytku a dých. Hustota dřeva je $610 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Walker, 2009).

4.1.3 Tropické dřeviny

4.1.3.1 *Cedr španělský – Cedrela odorata*

Vyskytuje se na území střední a jižní Ameriky. Barva je růžově až červeně hnědá. Dřevo je snadno opracovatelné, používá se při výrobě dých, překližek hudebních nástrojů a lodí. Hustota při 12% vlhkosti je $470 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Meier, 2021).

4.1.3.2 *Iroko – Chlorophora excelsa*

Vyskytuje se na území Afriky. Barva dřeva je okrová, na vzduchu ale rychle tmavne do tabákově nebo olivově hnědé. Zpracování je středně obtížné. Využívá se na výrobu krájených dých, krovky, truhlářské výrobky nebo námořní konstrukce a podlahy lodí. Hustota při 12% vlhkosti je $550\text{--}750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Roček, 2005).

4.1.3.3 *Meranti – Shorea faguetiana*

Vyskytuje se na území jihovýchodní Asie. Barva jádra je žlutá až hnědá s páskováním způsobeným dřevnými paprsky. Zpracování dřeva je snadné a je využíváno především při výrobě krájených i loupaných dých. Hustota při 12% vlhkosti je $510\text{--}660 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Roček, 2005).

4.1.3.4 *Merbau – Intsia bakerie*

Vyskytuje se na území jihovýchodní Asie, ale také například Madagaskaru. Barva jádrového dřeva je hnědošedá, bronzová až tmavě hnědá. Zpracování dřeva je obtížné, využívá se ve stavebním truhlářství, na karoserie, železniční pražce a po speciální úpravě i při výrobě krájených dých. Hustota při 12% vlhkosti je $830 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Roček, 2005).

4.1.3.5 *Padouk – Pterocarpus indicus*

Vyskytuje se na území jihovýchodní Asie. Jádrové dřevo je červené až do černa, běl je světle žlutá, vlákna bývají točitá. Zpracování je obtížné. Používá se při výrobě dých,

nábytku, podlah a hudebních nástrojů. Hustota při 12% vlhkosti je 650–750 kg·m⁻³ (Roček, 2005).

4.1.3.6 *Teak – Tectona grandis*

Vyskytuje se na území jihovýchodní Asie. Barva jádra je žlutá, hnědá a na vzduchu tmavne až černá, běl je světlá až bílá. Při opracování velmi tupí nástroje. Hustota při 12% vlhkosti je 750–840 kg·m⁻³ (Roček, 2005).

4.2 Termování vzorků

4.2.1 Vysušení vzorků

Vzorky o cca 8% vlhkosti bylo potřeba před termickou modifikací dosušit. Vysušení probíhalo za použití laboratorní sušárny dřeva od značky Binder při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti, tudíž na konečnou vlhkost 0 %. A všechny vzorky jsou zváženy, aby z nich šla po termické modifikaci dopočítat ztráta při termování.

4.2.2 Termická modifikace

Termická modifikace připravených vysušených těles probíhala v termické komoře značky Katres. Při tomto experimentu byly jednotlivé vzorky zkoumaného dřeva rozděleny do čtyř souborů zkoumání. První soubor se skládal ze vzorků dřeva termicky neupraveného, tedy referenčního. Ostatní soubory byly postupně termicky upravovány v termokomoře, kde čelily expozici při teplotách (180, 200 a 220 °C). Takto termicky upravené vzorky byly rozděleny podle teplot a připraveny k dalšímu zpracování.



Obr. 4.1: Vzorky dřevin rozprostřené v termokomoře při termické modifikaci

4.2.3 Zjištění ztráty při termování

Pro zjištění ztráty při termování bylo zapotřebí znát hmotnost vzorku před termováním a po termování. Z rozdílu hmotností byl dopočítán úbytek způsobený termickou modifikací podle vzorce:

$$W = \frac{m^1 - m^T}{m^T} \cdot 100, \quad (1)$$

kde: W [%] vlhkost dřeva
 m^1 [g] hmotnost vysušeného zkušební vzorku při vlhkosti 0 %
 m^T [g] hmotnost vzorku po termické modifikaci při vlhkosti 0 %.

4.2.4 Zjištění hustoty

Pro zjištění hustoty daných vzorků bylo použito normy ČSN EN ISO 323 (ČSN, 1994), hustota byla vypočteno podle rovnice:

$$\delta_W = \frac{m_W}{a_W \cdot b_W \cdot l_W} = \frac{m_W}{V_W}, \quad (2)$$

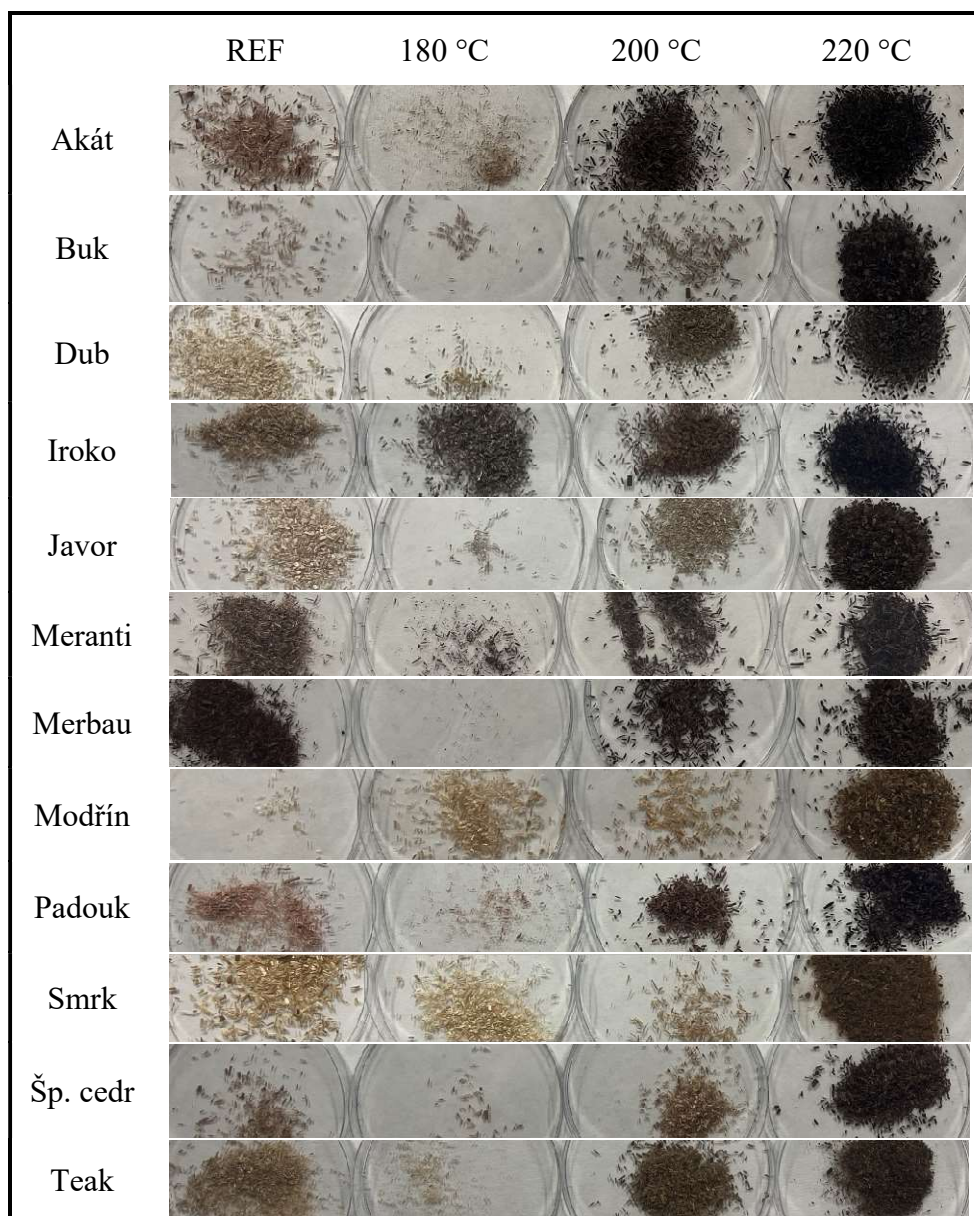
kde:	δ_W	[kg·m ⁻³]	hustota zkušební vzorku při dané vlhkosti W
	m_W	[kg]	hmotnost zkušební vzorku při dané vlhkosti W
	V_W	[m ³]	objem zkušební vzorku při dané vlhkosti W
	a_W, b_W, l_W	[m]	rozměry zkušební vzorku při dané vlhkosti W

4.3 Chemická analýza

4.3.1 Dezintegrace a příprava vzorku

Nejdříve probíhá úprava dřeva na štěpky tloušťky maximálně 8 mm a 20–40 mm délky i šířky. Ty jsou následně mlety pomocí laboratorního kulového mlýnu. Před tím jsou vysoušeny po dobu 4 hodin při teplotě maximálně 60 °C, aby nedošlo k přichycení vzorků na vnitřních částech mlýnu a znehodnocení vzorku.

Umleté dávky vzorku jsou poté smíchány a roztříděny pomocí 2 různých sít. Pro chemickou analýzu je použit vzorek, který propadne hrubým sítem, ale ne jemným. Dezintegrované vzorky jsou zobrazeny na Obrázku 4.2.



Obr. 4.2: Dezintegrované vzorky po termické úpravě

4.3.2 Extrakce do binární směsi ethanol-toluen

Extrakce se provádí z důvodu zabránění možného ovlivnění výsledků dalších měření. Směs ethanol-toluen odstraňuje středně polární látky, jako jsou některé fenoly, aldehydy, lignoly, terpenoidy, barviva, monosacharidy a další (Kačík a Solár, 1999).

Chemikálie a suroviny:

- ethanol – C₂H₆O
- toluen – C₇H₈
- dezintegrováný vzorek dřeva

Příslušenství:

- frity
- baňka
- Soxhletova aparatura



Obr. 4.3: Extrakce směsí ethanol-toluen v Soxhletově aparatuře

Směs ethanol-toluen je namíchána v poměru 7:3. Do předem zvážené varné baňky je nalito 230 ml této směsi a 2 g extrahovaného vzorku dřeva jsou nasypány do frity. Poté je sestavena Soxhletova aparatura a za otevřeného přívodu vody do chladiče a atmosférického tlaku dochází k varu (Obr. 4.3.). Extrakce trvá 6 hodin a v průběhu jedné hodiny u ní dojde ke 4 extrakčním cyklům. Po dokončení procesu je baňka odpařena, vysušena a zvážena. Množství extraktu je zjištěno pomocí rovnice (Tappi, 2004):

$$\chi_{eET} = \frac{\Delta_m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (3)$$

kde:	χ_{eET}	[%]	množství extraktu získaného z dřevního vzorku
	Δ_m	[g]	rozdíl hmotnosti prázdné baňky před a po extrakci
	$m_{a.s.}$	[g]	absolutně suchý dezintegrováný vzorek dřeva

4.3.3 Stanovení Seifertovy celulózy

Celulóza stanovená metodou podle Seiferta patří mezi nejpřesnější a obsahuje jen minimální množství ostatních látek.

Chemikálie a suroviny:

- extrahovaný vzorek dřeva
- acetylaceton – $C_5H_8O_2$
- 1,4-dioxan – $C_4H_8O_2$
- kyselina chlorovodíková – HCl
- methanol – CH_4O
- voda – H_2O

Příslušenství:

- 50 ml baňka s plochým dnem a širokým zábrusem
- pipeta
- vodní lázeň se zpětným chladičem
- fritra S3 (zvážená)

Nejdříve je do 50 ml baňky s 1 g extrahovaného dřevního vzorku napipetováno 6 ml $C_5H_8O_2$, 2 ml $C_4H_8O_2$ a 1,5 ml koncentrované HCl. Baňka je poté částečně ponořena do vodní lázně a 30 minut vařena při současném chlazení pomocí zpětného chladiče, Obrázek 4.4. Po uplynutí této doby je baňka z vodní lázně vyndána a nechá se vychladnout na vzduchu (Wright a Wallis, 1998).



Obr. 4.4: Stanovení celulózy

K takto připravenému vzorku je přidáno 40 ml CH₄O a následně je zfiltrován pomocí frity S3. Frita se vzorkem je poté promývána tak, aby byl vzorek každou látkou promýván alespoň 2 minuty, poté může být odsát. K fritování je použito postupně 100 ml CH₄O, 40 ml horké vody, 40 ml C₄H₈O₂ a 50 ml CH₄O. Promytý a fritovaný vzorek je poté sušen v horkovzdušné sušárně při 105 °C po konstantní hmotnosti. Nakonec je vzorek zvážen a je vypočítáno procentuální zastoupení celulózy podle následujícího vzorce:

$$\chi_{SC} = \frac{\Delta_m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (4)$$

kde: χ_{SC} [%] procentuální zastoupení celulózy podle Seiferta
 Δ_m [g] rozdíl hmotnosti prázdné frity a po vysušení promytého vzorku
 $m_{a.s.}$ [g] absolutně suchý extrahovaný vzorek dřeva

4.3.4 Stanovení α -celulózy

α -celulóza udává podíl nerozpustné celulózy v 17,5% NaOH při 20 °C, obsahuje také malé množství hemicelulóz.

Chemikálie a suroviny:

- kyselina octová – C₂H₄O₂
- hydroxid sodný – NaOH
- destilovaná voda – H₂O
- dezintegrováný vzorek dřeva

Příslušenství:

- kádinka 100 ml
- skleněná tyčinka
- pipeta
- frita S2

Přibližně 1 g dřevního vzorku, u kterého byla stanovena vlhkost, je navážen do 100 ml kádinky. Ke vzorku je pomocí pipety přidáno 6 ml 17,5% NaOH a je na 3 minuty nechán odstát a nakonec je pomocí skleněné tyčinky 3 minuty rozvláknován. Poté jsou připipetovány 2 ml 17,5% NaOH a rozvláknován 2,5 minuty. Následuje opakování

stejného kroku a nakonec jsou přidány 2 ml 17,5% NaOH, 1 minutu je rozvlákňován a poté se nechá 30 minut stát.

Po uplynutí tohoto času je vzorek promíchán s 15 ml destilované vody a zfiltrován pomocí předem zvážené frity s póry o velikosti S2 a za přerušovaného odsávání promýván ještě 1000 ml destilované vody, poté 40 ml 10% C₂H₄O₂ a nakonec zneutralizován 1000 ml destilované vody (Obr. 4.5).



Obr. 4.5: Zfiltrované vzorky α -celulózy po neutralizaci, připravené k sušení

Vzorek na fritě je sušen 4 hodiny při 105 °C, aby mohla být α -celulóza vypočítána podle vzorce (Tappi, 2004):

$$\chi_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (5)$$

kde: χ_{α} [%] procentuální zastoupení α -celulózy
 m_{α} [g] hmotnost α -celulózy
 $m_{a.s.}$ [g] absolutně suchý dezintegrovaný vzorek dřeva

4.3.5 Stanovení polymeračního stupně celulózy

Pro stanovení polymeračního stupně je potřeba strukturu celulózy narušit rozpouštědly schopnými proniknout do její nadmolekulární struktury, aniž by ji degradoval. V našem případě jsme použili rozpouštědlo FeTNa – teatráť sodný s komplexy železa.

4.3.5.1 Výroba rozpouštědla FeTNa $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$

Chemikálie:

- dusičnan železitý – $Fe(NO_3)_3$
- hydroxid sodný – NaOH
- vinan sodný – $Na_2C_4H_4O_6$
- voda – H_2O

Připravený roztok ze 121 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ rozpuštěném ve 160 ml destilované vody je ochlazen za intenzivního míchání na 6 °C. K němu je přidán vychlazený roztok z 207 g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ a 400 ml teplé vody. Poté je na 3 minuty odstát a následuje velmi pomalé přidávání vychlazeného roztoku z 99 g NaOH a 250 ml destilované vody.

Vzniklý roztok je temperován na laboratorní teplotu a za stálého míchání přelitý do baňky a doplněn destilovanou vodou na objem 1000 ml. Nakonec je roztok stabilizován 35 g $Na_2C_4H_4O_6$ a zfiltrován pomocí frity S2.

4.3.5.2 Polymerační stupeň

Ke vzorku dřeva o hmotnosti 0,01–0,05 g získaného z propadu při síťování a umístěném v 50 ml PE lahvičce je přidáno 30 ml rozpouštědla FeTNa. Po nabobtnání je přidáno 25 skleněných kuliček průměru 5 mm. Takto připravené lahvičky jsou umístěny do laboratorní třepačky, která má frekvenci a amplitudu kmitu nastavenou tak, aby docházelo k pohybu kuliček v celém objemu lahvičky.



Obr. 4.6: Dezintegrované vzorky α -celulózy po neutralizaci, připravené k sušení

Rozpuštěné vzorky jsou po vyjmutí kuliček přemístěny do odměrných baněk a doplněny rozpouštědlem na objem 50 ml. Pomocí Ubbelohdeho viskozimetru je pak změřen průtok samotného rozpouštědla i rozpuštěného vzorku. Měření každého vzorku by mělo proběhnout alespoň 5x a poté jsou provedeny následující výpočty.



Obr. 4.7: Měření pomocí Ubbelohdeho viskozimetru

Viskozitní poměr je vypočítán podle vzorce:

$$\eta_{rel} = \frac{\tau_1}{\tau_0}, \quad (6)$$

kde:	η_{rel}	[-]	viskozitní poměr
	τ_1	[sec]	doba průtoku rozpuštěného vzorku
	τ_0	[sec]	doba průtoku rozpouštědla

Specifická viskozita, tedy relativní rozdíl viskozity, je vypočítán podle vzorce:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1, \quad (7)$$

kde:	η_{sp}	[-]	specifická viskozita
	η_{rel}	[-]	viskozitní poměr

Redukovaná viskozita, tedy viskozitní číslo, je vypočítáno podle vzorce:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\rho}, \quad (8)$$

kde:	η_{red}	[dl/g]	redukovaná viskozita
	η_{sp}	[-]	specifická viskozita
	ρ	[g/ml]	koncentrace suroviny ve 100 ml roztoku

Limitní viskozitní číslo je vypočítáno podle vzorce:

$$LVN = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{\rho}, \quad (9)$$

kde:	LVN	[dl/g]	limitní viskozitní číslo
	η_{sp}	[-]	specifická viskozita
	ρ	[g/ml]	koncentrace suroviny ve 100 ml roztoku

Průměrný polymerační stupeň je vypočítán podle vzorce:

$$PPS = 193,5 \cdot LVN^{1,064}, \quad (10)$$

kde: PPS [-] průměrný polymerační stupeň
 LVN [dl/g] limitní viskozitní číslo

5 Výsledky a diskuse

5.1 Fyzikální vlastnosti

Při úpravě dřeva dochází při jejich úpravě nebo namáhání ke změnám různých fyzikálních vlastností. Při našem měření byla posuzována ztráta hmotnosti vlivem termické modifikace a také změny hustoty takto upraveného dřeva, které nadále souvisí také se změnou chemických vlastností uvedenými níže v textu.

5.1.1 Ztráta hmotnosti při termování

Vlivem teploty působící na dřevní hmotu probíhá její rozklad, a tedy i ztráta hmotnosti. V Tabulce 5.1 je uvedena procentuální ztráta naměřená na našich vzorcích. Je možné si všimnout, že k největší ztrátě docházelo u buku a dalších netropických listnatých dřevin. Dřevo jehličnatých dřevin a dřevin tropických vykazovalo nižší ztrátu. Mezi úpravou při 180 °C a 200 °C docházelo k výrazně menšímu rozdílu ztráty než mezi 200 °C a 220 °C.

Ztráta hmotnosti (%)			
Dřevo	Teplota termické modifikace		
	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	9,42	14,51	18,96
Buk	10,29	14,34	23,91
Dub	10,16	14,03	20,57
Iroko	7,84	9,29	17,33
Javor	8,44	12,08	22,71
Meranti	8,22	10,16	15,19
Merbau	8,73	10,21	14,89
Modřín	7,73	8,72	12,63
Padouk	7,63	9,85	13,24
Smrk	9,99	10,51	15,81
Šp. cedr	9,19	10,54	16,15
Teak	7,22	7,80	13,52

Tab. 5.1: Procentní ztráta hmotnosti vlivem termické modifikace

5.1.2 Hustota termovaného dřeva

Vlivem teploty působící na dřevní hmotu probíhá její rozklad, a tedy i zhuštění, a následně mírný nárůst hustoty. V Tabulce 5.2 je uvedena procentuální ztráta naměřená na našich vzorcích. Obdobně jako u ztráty termování i hustota více rostla u buku a dalších netropických listnatých dřevin a dřevo jehličnatých dřevin a dřevin tropických vykazovalo nižší nárůst hustoty. Stejně tak i ke změně hustoty docházelo více mezi úpravou při 180 °C a 200 °C než mezi 200 °C a 220 °C.

Hustota (kg·m ⁻³)				
Dřevo	Teplota termické modifikace			
	Reference	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	777	780	812	815
Buk	649	653	681	686
Dub	714	717	750	752
Iroko	550	552	578	582
Javor	607	611	644	650
Meranti	532	535	569	577
Merbau	803	806	834	838
Modřín	510	512	520	524
Padouk	666	668	699	702
Smrk	467	470	484	486
Šp. cedr	472	475	489	493
Teak	714	716	745	749

Tab. 5.2: Vliv termické modifikace na hustotu dřeva

5.2 Chemické vlastnosti

V následujících kapitolách je uvedeno a popsáno zjištěné zastoupení extraktivních látek, Seifertovy celulózy i α -celulózy a polymerační stupeň celulóзовého řetězce.

5.2.1 Obsah extraktivních látek

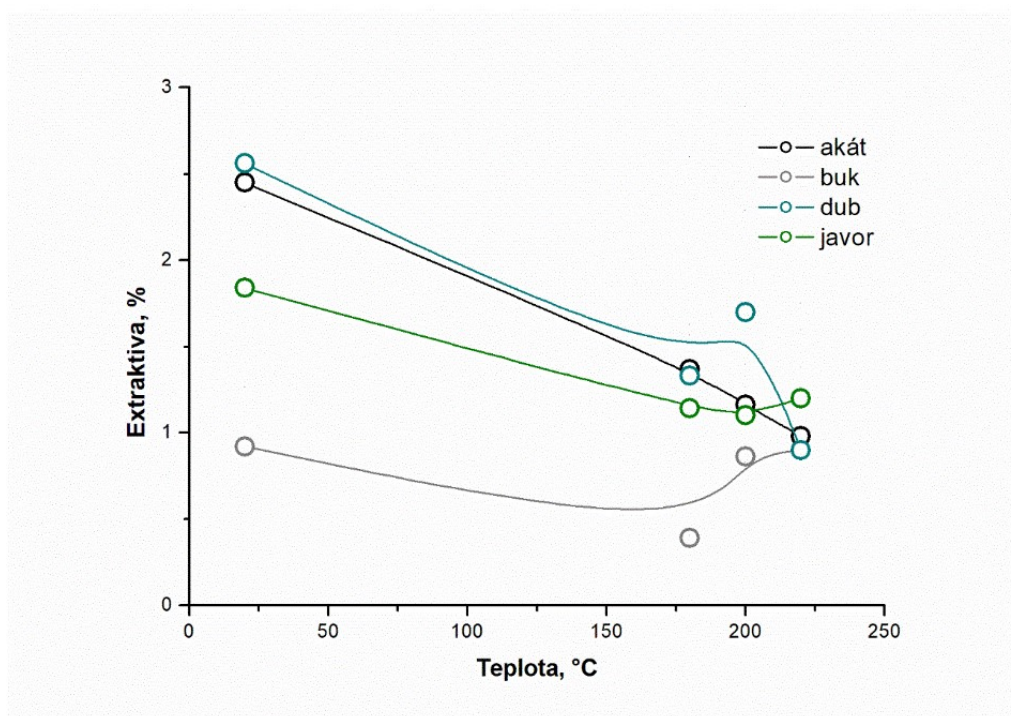
Jak je uvedeno v kapitole 3.4, extraktivní látky se vlivem zvýšené teploty rozkládají nebo přeměňují na jiné. K jejich izolaci z našich vzorků bylo použito směsi ethanol-toluen. Z Tabulky 5.3 níže lze vyčíst, že změna množství extraktiv v závislosti na teplotě úpravy se u každé dřeviny liší. Například u akátu, meranti, padouku a smrku dochází k jejich úbytku se zvyšující se teplotou. U dalších dřevin (buk, iroko, javor, merbau) dochází ke snížení a následně opětovnému růstu jejich množství. Naopak u španělského cedru dochází k postupnému zvyšování množství extraktiv a při 220 °C dochází k jejich propadu. Nejvyšší množství bylo získáno ze dřeva merbau, u kterého dochází také k největšímu úbytku těchto látek vlivem termické úpravy. Je ale třeba brát na vědomí, že jejich množství je ovlivněno například konkrétním místem odběru vzorku z dřevní hmoty nebo nízkým počtem vzorků a některé výsledky vykazovali relativně velkou směrodatnou odchylku.

Obsah extraktiv (%)				
Dřevo	Teplota termické úpravy			
	Reference	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	2,45	1,37	1,16	0,98
Buk	0,92	0,39	0,86	0,90
Dub	2,56	1,33	1,70	1,60
Iroko	3,64	0,35	1,27	1,27
Javor	1,84	1,14	1,10	1,39
Meranti	3,27	1,63	1,20	1,16
Merbau	7,49	1,57	1,40	1,75
Modřín	0,88	0,41	0,83	0,50
Padouk	4,90	3,05	2,29	1,38
Smrk	1,30	0,60	0,17	0,55
Šp. Cedr	2,31	2,60	2,89	1,60
Teak	1,27	1,38	1,33	3,05

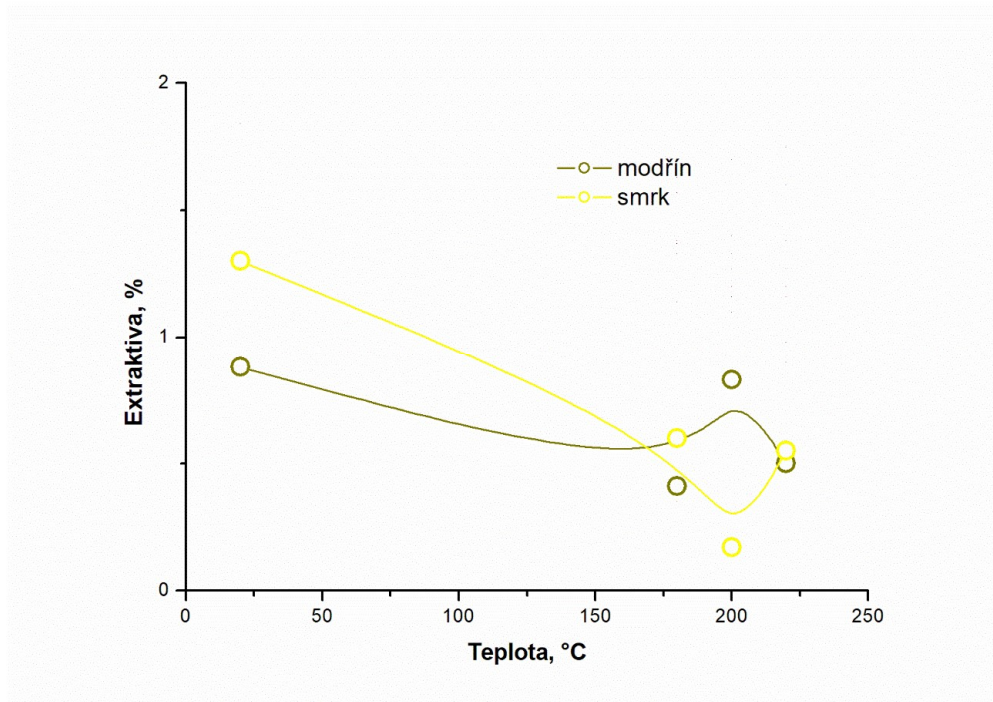
Tab. 5.3: Procentní obsah extraktiv v závislosti na teplotě termické úpravy



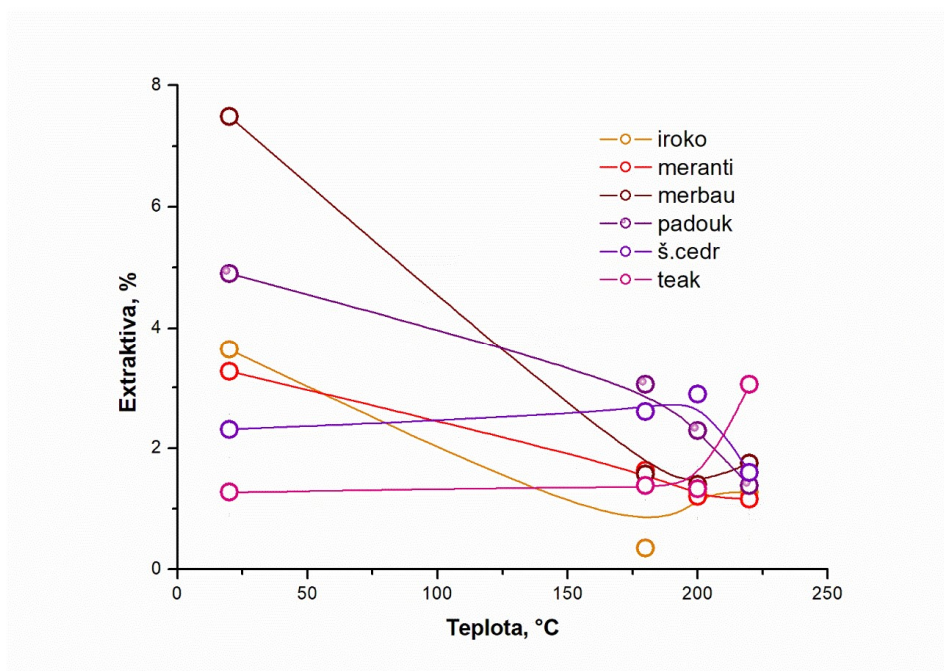
Obr. 5.1: Vzorčky extraktu přešlého do směsi ethanolu a toluenu



Obr. 5.2: Extraktiva zastoupená v listnících



Obr. 5.3: Extractiva zastoupená v jehličnanech



Obr. 5.4: Extractiva zastoupená v tropických dřevinách

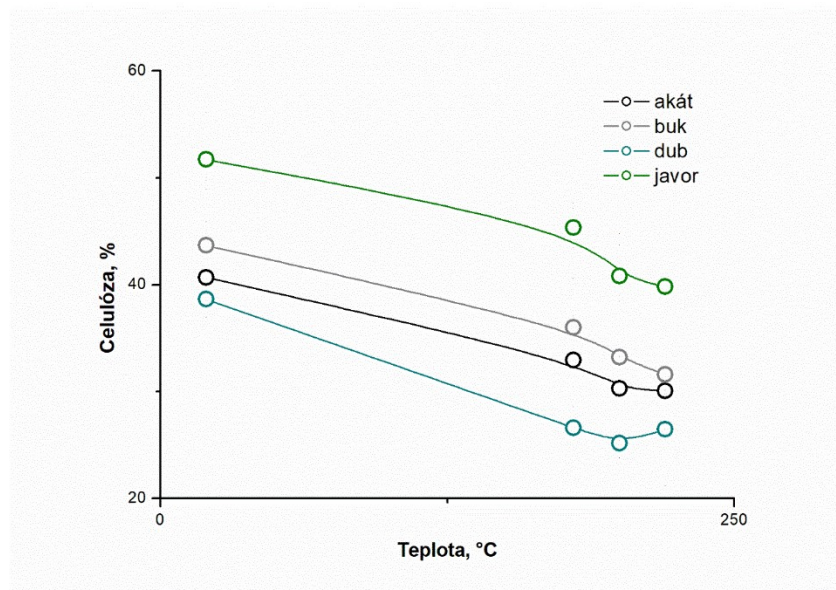
V porovnání s jinými autory, trnovník akát měřili (Sikora et al., 2022) také docílili poklesu při 210 °C na hodnotu extraktiv 1,6 %, avšak hodnoty pro referenční vzorek měli vyšší 5,7 %. Lee et al. (2018) se zajímali bambusem, kde v původním vzorku bylo dosaženo 6,4 % a zastoupení extraktiv při zvýšené teplotě se podobalo procesu jako u dubu či modřínu, jelikož u teploty 190 °C došlo ke zvýšení extraktiv a pro teplotu 210 °C opět k poklesu. Gaff et al. (2019) se zabývali modifikací dubu a smrku. Pro obě dřeviny vlivem teploty extraktiva rostly, což může být i způsobeno jiným typem použitého rozpouštědla k extrakci. Referenční hodnota dubu byla také vyšší, a to 4,3 %, zatímco pro smrk byla podobná námi naměřené hodnotě 1,0 %.

5.2.2 Obsah celulózy

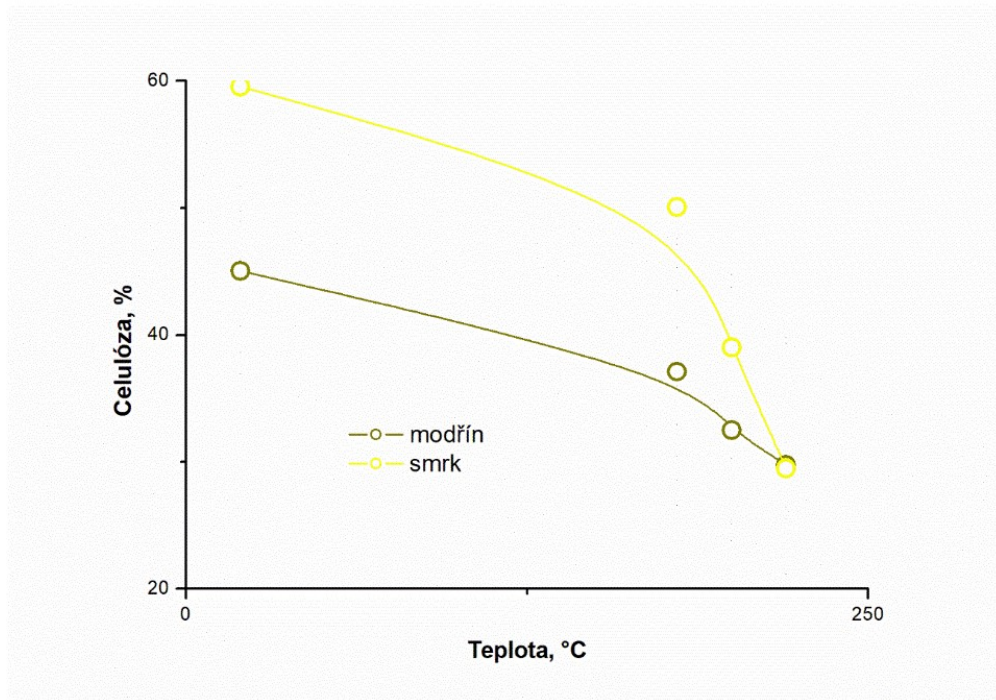
Množství celulózy jsme posuzovali metodou podle Seiferta, která patří k nejpřesnějším. V Tabulce 5.4. si můžeme všimnout, že u všech dřevin docházelo k poklesu jejího procentuálního zastoupení ve dřevě. Jedinou výjimkou je v tomto případě dub a výsledek je pravděpodobně ovlivněn odlišnou strukturou již na makroskopické úrovni. Pokles množství celulózy byl při různých teplotách u různých dřevin odlišný a nelze jej moc zobecnit. U většiny z nich došlo k největšímu poklesu množství celulózy již při úpravě 180 °C, u merbau dokonce o téměř 20 %. U španělského cedru docházelo pouze k mírnému úbytku celulózy a při 220 °C pak množství kleslo o 17 %. U meranti došlo k lineárnímu poklesu, a to přibližně o 10 % mezi jednotlivými úpravami.

Obsah Seifertovy celulózy (%)				
Dřevo	Teplota termické úpravy			
	Reference	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	40,69	32,93	30,26	30,06
Buk	43,68	36,00	33,18	31,57
Dub	38,63	26,58	25,14	26,44
Iroko	51,72	45,34	40,82	39,82
Javor	45,04	37,10	32,49	29,75
Meranti	59,54	50,05	39,03	29,46
Merbau	50,03	30,45	25,44	25,47
Modřín	48,98	47,62	44,80	39,34
Padouk	45,90	40,59	33,21	30,14
Smrk	36,98	28,57	23,80	21,16
Šp. Cedr	49,78	47,17	43,75	26,44
Teak	56,10	43,46	38,43	39,33

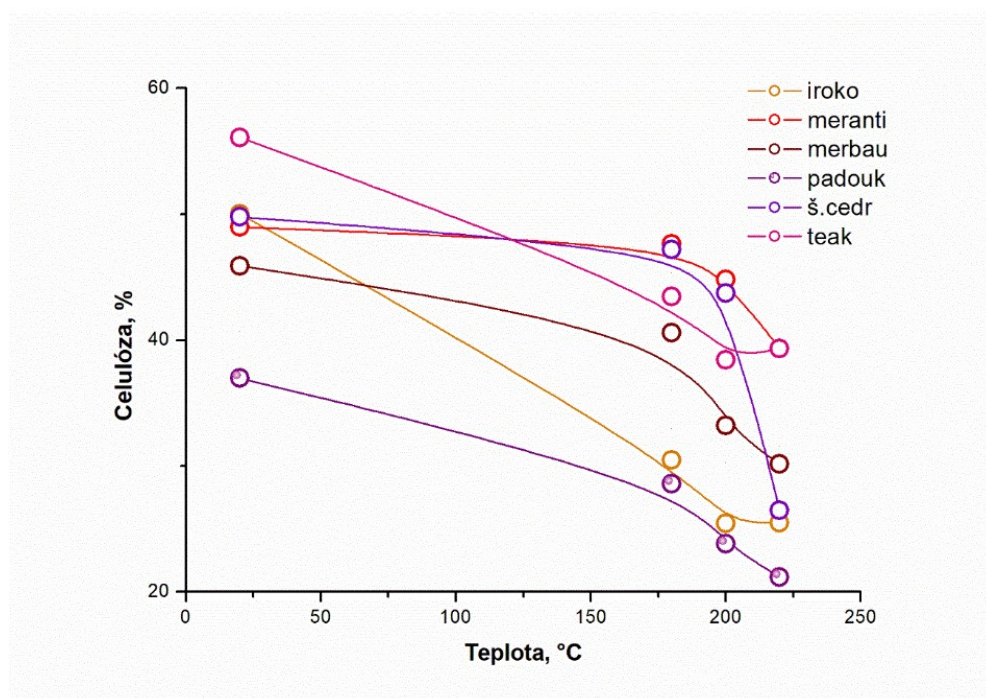
Tab. 5.4: Procentní obsah Seifertovy celulózy v závislosti na teplotě termické úpravy



Obr. 5.5: Celulóza zastoupená v listnácích



Obr. 5.6: Celulóza zastoupená v jehličnanech



Obr. 5.7: Celulóza zastoupená v tropických dřevinách

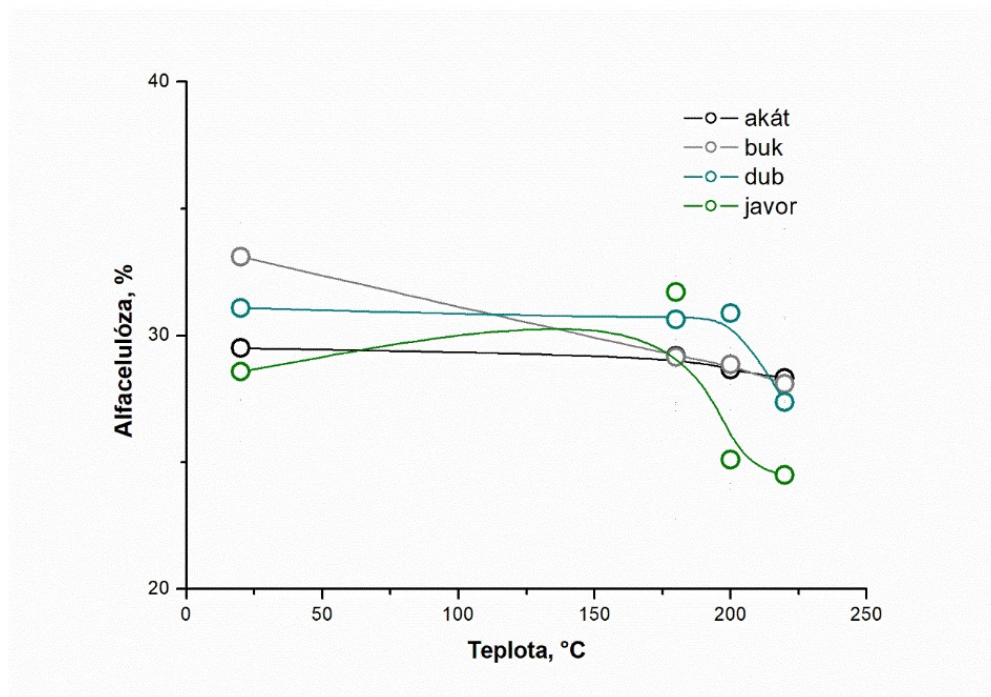
V porovnání s ostatními autory, kteří se termickou modifikací zabývají, byly Sikorou et al. (2022) zjištěny pro trnovník akát téměř shodné hodnoty s námi. Pro referenční vzorek autoři dosáhli 41,1 %, pro 160 °C 32,7 %, pro 180 °C 30,6 % a pro 210 °C 28,8 % celulózy. Pro modifikovaný dub a smrk bylo dosaženo v práci Gaff et al. (2019) postupně rostoucích hodnot v závislosti na rostoucí teplotě, což může být způsobeno tím, že autoři nevztahovali zastoupení na modifikovaný vzorek, který již ztratil hmotu termováním. Pro referenční vzorky také dosáhli vyšších hodnot, a to pro dub 47,9 % a pro smrk 46,7 % celulózy.

Nerozpustná část celulózy, α -celulóza se ve většině vzorků nacházela ve dřevě v menším množství než Seifertova celulóza. Jak je uvedeno výše v textu, způsoby získání celulózy nejsou dokonalé, a tak v sobě obsahují i malé množství jiných látek, které tyto výsledky ovlivňují.

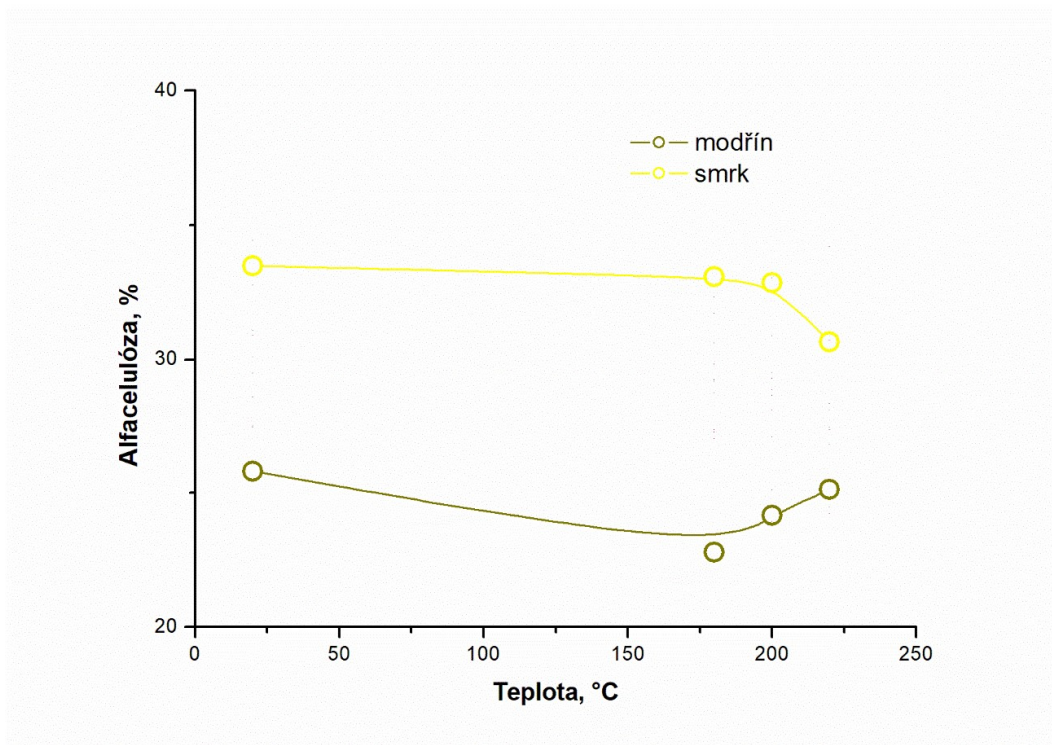
U většiny dřevin došlo ke klesání procentuálního zastoupení α -celulózy (Tab. 5.5), což odpovídá poklesu Seifertovy celulózy. Rozdíly už ale nejsou tak významné. Opačného výsledku si můžeme všimnout u padouku, kde množství α -celulózy s teplotou roste. Srovnáme-li procentuální zastoupení Seifertovy celulózy a α -celulózy, zjistíme, že nerozpustný podíl celulózy stoupá, což je způsobeno právě ztrátou hemicelulóz při termické modifikaci.

Obsah α -celulózy (%)				
Dřevo	Teplota termické úpravy			
	Reference	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	29,50	29,20	28,65	28,31
Buk	33,10	29,15	28,85	28,07
Dub	31,08	30,62	30,88	27,35
Iroko	28,57	31,71	25,10	24,48
Javor	25,80	22,77	24,16	25,12
Meranti	33,49	33,07	32,85	30,65
Merbau	30,09	28,72	29,51	27,43
Modřín	27,48	27,34	23,94	24,22
Padouk	27,43	32,33	33,05	34,21
Smrk	32,77	29,84	29,26	30,72
Šp. Cedr	34,44	27,25	27,07	27,35
Teak	30,91	27,02	28,06	26,81

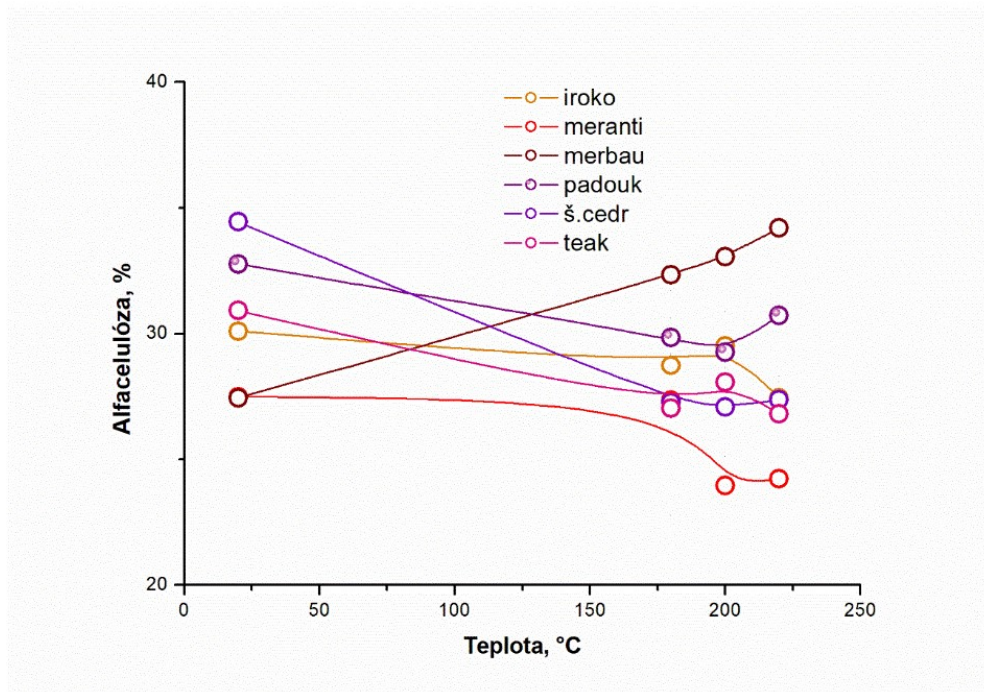
Tab. 5.5: Procentní obsah α -celulózy v závislosti na teplotě termické úpravy



Obr. 5.8: Alfacelulóza zastoupená v listnácích



Obr. 5.9: Alfacelulóza zastoupená v jehličnanech



Obr. 5.10: Alfacelulóza zastoupená v tropických dřevinách

Alfacelulózou při termické modifikaci se zabývali u bambusu Lee et al. (2018). Avšak v jejich případě bylo zjištěné množství alfacelulózy u referenčního vzorku 45,4 %, což je více než u jakéhokoliv z námi uvedených měření. Každopádně u bambusu byl klesající trend vlivem teploty obdobný jako u smrku, buku či akátu. Bohužel další autoři tuto hodnotu neuvádějí, takže nelze porovnat alfacelulóza s termickou modifikací podobných dřevin.

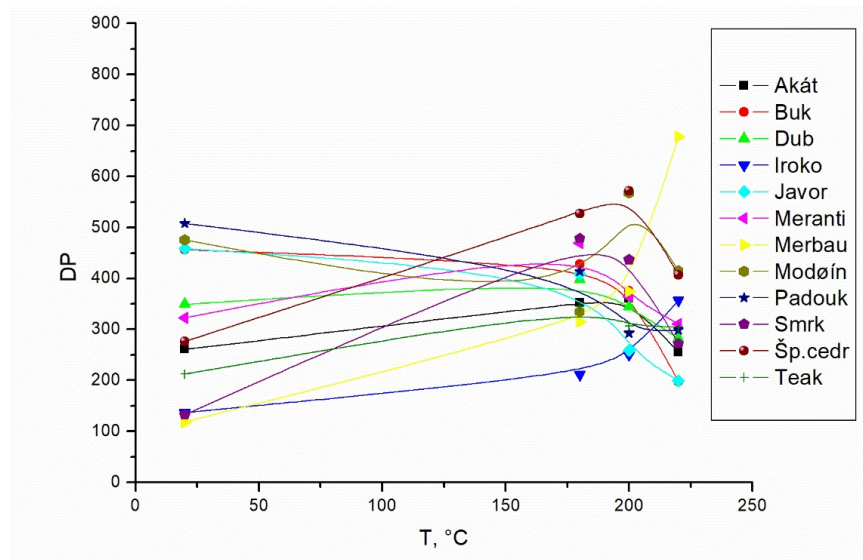
5.2.3 Polymerační stupeň

Polymerační stupeň byl dopočítán pomocí viskozitního poměru, redukované viskozity, limitního viskozitního čísla. Všechny tyto parametry jsou uvedeny v kapitole 8 – Samostatné přílohy. Délka polymeračního stupně (Tab. 5.6) je v závislosti na teplotě termování a dřevině různá. V případě tropických dřevin merbau a iroko délka polymerního řetězce rostla i v případě úpravy teplotou 220 °C. Naopak u dřeva buku, javoru, padouku docházelo k poklesu délky řetězce spolu se zvyšující teplotou úpravy. Dřevo dubu, meranti, smrku, španělského cedru a teaku má i výrazně delší řetězec celulózy při termování 180 °C a s nadále zvyšující se teplotou jeho délka opět klesala. V případě akátu pak došlo ke zvyšování krystalinity do 200 °C a následnému poklesu. U modřínu došlo k výraznému zvýšení při úpravě 200 °C, ačkoliv při úpravě nižší i vyšší teplotou docházelo k poklesu.

Průměrný polymerační stupeň				
Dřevo	Teplota termické úpravy			
	Reference	180 °C	200 °C	220 °C
Akát	260,64	352,05	359,88	254,59
Buk	457,00	428,04	375,64	197,47
Dub	349,30	398,13	343,94	282,72
Iroko	137,00	211,16	249,95	356,78
Javor	458,71	409,00	258,58	198,99
Meranti	322,64	469,60	364,12	310,93
Merbau	118,13	314,75	374,38	678,37
Modřín	475,45	334,81	568,09	414,75
Padouk	507,63	414,04	292,56	298,73
Smrk	132,28	478,51	436,74	271,64
Šp. Cedr	276,35	527,16	571,98	407,46
Teak	212,49	344,84	306,00	304,28

Tab. 5.6: Polymerační stupeň v závislosti na teplotě termické úpravy a dřevině

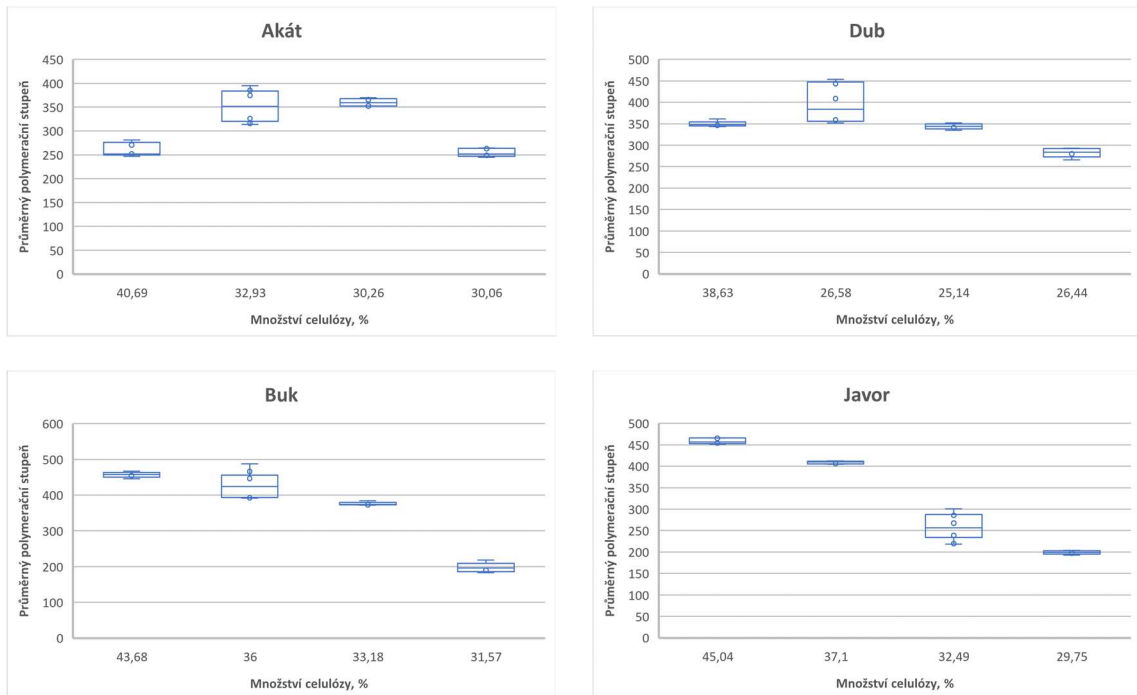
Jelikož polymerační stupeň byl hlavním cílem zkoumání v této práci, tak na následujícím Obrázku jsou porovnány jednotlivé dřeviny.



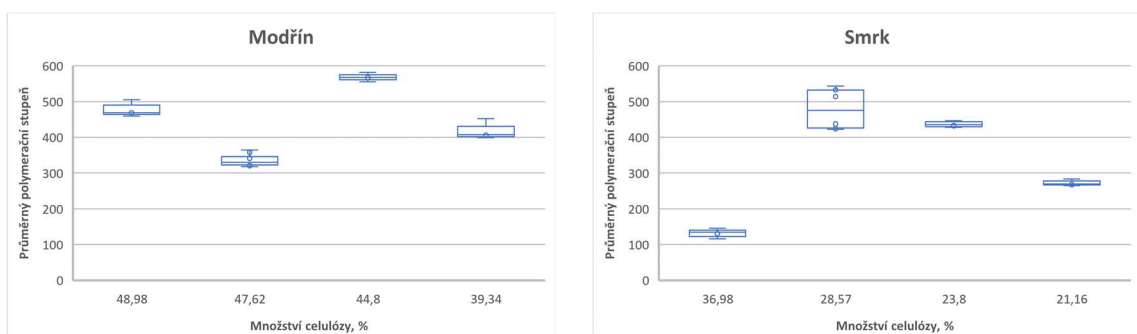
Obr. 5.11: Polymerační stupeň v závislosti na teplotě termické úpravy a dřevině

Jelikož každá dřevina má jiný trend, byla provedena pro každou dřevinu korelace průměrného polymeračního stupně v závislosti na obsahu celulózy.

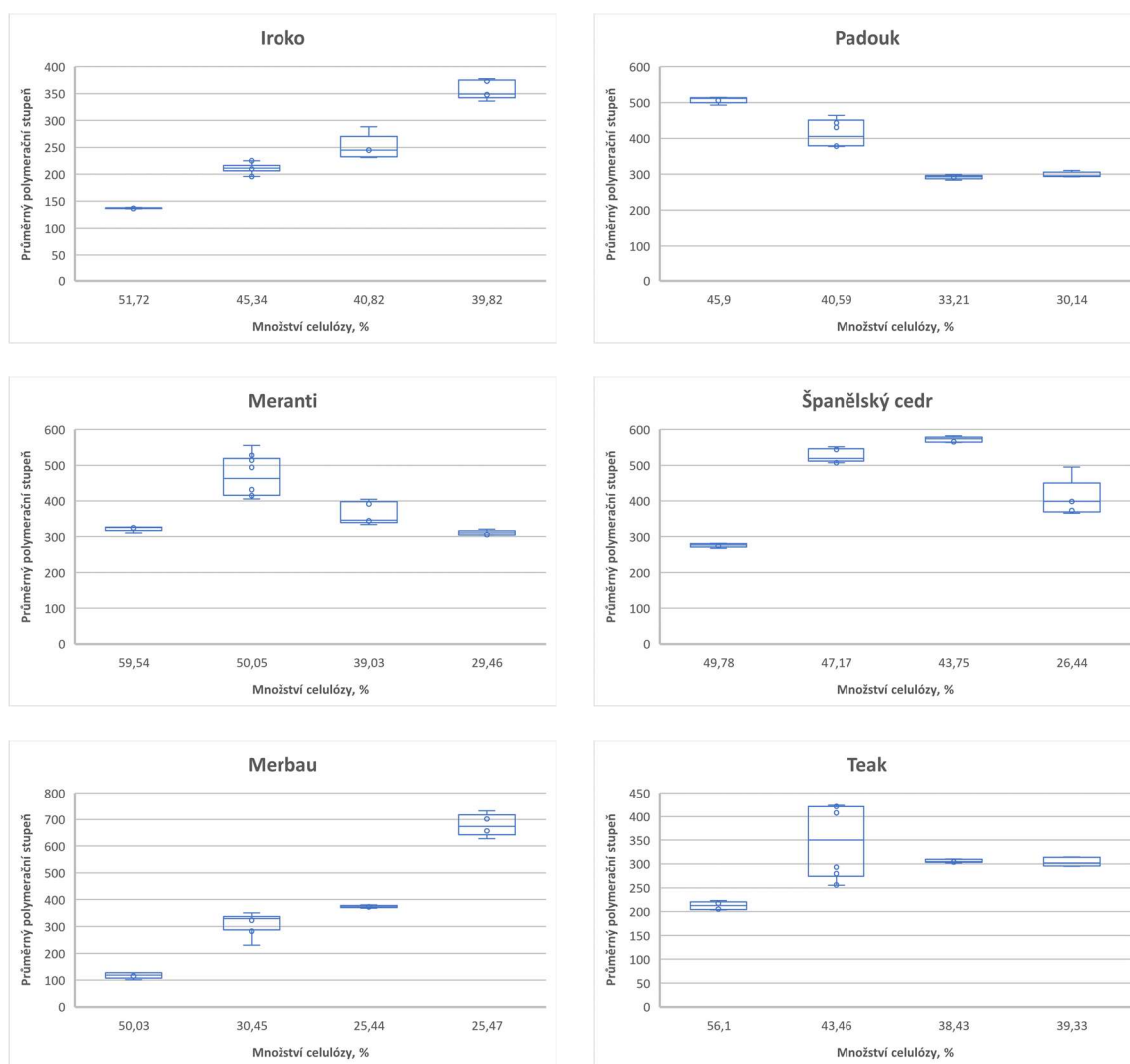
Jednotlivé korelace jsou uvedeny na následujících Obrázcích a v Tabulce 5.7 jsou uvedeny korelační rovnice pro jednotlivé dřeviny.



Obr. 5.12: Závislost polymeračního stupně na množství celulózy u listnatých dřevin



Obr. 5.13: Závislost polymeračního stupně na množství celulózy u jehličnatých dřevin



Obr. 5.14: Závislost polymeračního stupně na množství celulózy u tropických dřevin

Z předcházejících závislostí na Obrázku 5.12 je u listnáčů, s výjimkou akátu, vidět závislost, že čím nižší je množství celulózy, tím vyšší je stupeň polymerace. U jehličnatých dřevin není vidět žádná závislost mezi množstvím celulózy a polymeračním stupněm. Tropické dřeviny mají různé závislosti. Pro iroko, merbau a teak můžeme vidět závislost, jak polymerační stupeň roste při nižším zastoupení celulózy. Španělský cedr má podobný trend jako smrk, což může být způsobeno tím, že se jedná o jehličnan. Zatímco padouk má závislost podobnou listnatým stromům.

Námi zjištěný polymerační stupeň v porovnání s trnovníkem akátu, který uvádí Sikora et al. (2022), byl velmi obdobný trend závislosti polymeračního stupně na teplotě. Autoři uvádí referenci 260,6, pro 160 °C 352,1, pro 180 °C 359,9 a pro 210 °C 254 hodnotu polymeračního stupně. Kačíková et al. (2013) uvádí hodnoty polymeračního stupně pro smrk ztepilý při termické modifikaci 1039 pro referenční vzorek, pro 159 °C 1079, pro 187 °C 964 a pro 221 °C 840, což jsou hodnoty, které jsou výrazně vyšší než námi naměřené pro modifikovaný smrk. A hlavně trend je úplně jiný než u námi měřeného termovaného smrku.

6 Závěr

Tato práce se zabývala zjištěním množství celulózy a jejím polymeračním stupněm u 12 různých dřevin po termické úpravě při 180, 200 a 220 °C. Z měření vyplynulo, že množství celulózy se vlivem teploty u všech dřevin zmenšuje. Množství α -celulózy a délka polymerního řetězce se ale v závislosti na teplotě zvětšuje nebo zmenšuje podle druhu dřeviny a působící teplotě. Bylo zjištěno, že k podobnému chování dochází náhodně, a tedy ne na základě toho, zda je dřevina domácí nebo tropická, respektive listnatá nebo jehličnatá.

Nejmenšího úbytku celulózy bylo naměřeno u dřeva modřínu (1,3 % při 180 °C). Nejvyšší úbytek byl zaznamenán u meranti, a to o 30 % při 220 °C, tedy na polovinu množství než u referenčního vzorku. V případě měření množství α -celulózy byl zjištěn také nárůst. Konkrétně u iroka došlo k nárůstu o 3 % při 180 °C a při vyšších teplotách podíl klesal. U padouku její množství rostlo i při 220 °C o 6,7 %. K největšímu úbytku došlo u dřeva španělského cedru a to 7 %, různé teploty ale tuto ztrátu neměnily.

Změna délky polymerního řetězce v závislosti na teplotě byla různá a různá teplota jej buď zmenšovala nebo zvětšovala. Nejlepšího výsledku bylo docíleno u dřeva merbau při 220 °C, kde v porovnání s referenčním vzorkem došlo k šestinásobnému prodloužení ze 118 na 678, oproti 180 °C pak ke dvojnásobnému. Nejdělsích řetězců u jednotlivých dřevin bylo docíleno následovně: 220 °C pro iroko a merbau, 200 °C pro akát, modřín a španělský cedr, 180 °C pro dub, meranti, smrk a teak. Modifikace zkrátila polymerní řetězec při každé teplotě dřevu buku, javoru a meranti.

7 Literatura

BOONSTRA, M.J.; ACKER, J.V.; TJEERDSMA, B.F.; KEGEL, E.V. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents, *Annals of Forest Science* 2007, č. 64(7), 679–690. ISSN 1286-4560.

ČERVENKA, E.; KRÁL, Z., TOMIS, B. *Chemie dřeva a celulózy I.–III.* Praha: SNTL 1980, 228.

ČSN EN 323 (50 0258). *Dosky z dřeva. Zisťovanie hustoty.* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994, 8.

DIETENBERGER, M.A.; HASBURGH, L.E. *Wood Products: Thermal Degradation and Fire.* Madison: Elsevier Inc. 2016, 7. ISBN 9780128035818.

DESCH, H.E.; DINWOODIE, J.M. *Timber: Structure, Properties, Conversion and Use.* 7. vydání. London: Macmillan Press Ltd 1996, 306. ISBN 0-333-60905-0.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Wood Chemistry and Wood Biotechnology.* Stockholm: De Gruyter, Inc. 2009, 320. ISBN 9783110213409.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Berlin: De Gruyter, Inc. 1983, 632. ISBN 9783110084818.

GAFF, M.; KAČÍK, F.; GAŠPARÍK, M. Impact of thermal modification on the chemical changes and impact bending strength of European oak and Norway spruce, *Composite Structures* 2019, č. 216, 80–88. ISSN 0263-8223.

GANDELOVÁ, L.; HORÁČEK, P., ŠTEZINGEROVÁ, J. *Nauka o dřevě.* 2. nezm. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita 2002, 176. ISBN 80-715-7677-1.

GEOFFREY, D. Wood and Fibre Morphology. In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Wood Chemistry and Wood Biotechnology.* Berlin: De Gruyter, Inc., 2009, 25. ISBN 978-3-11-021339-3.

HILL, C.; ALTGEN, M.; RAUTKARI, L. Thermal modification of wood—a review: chemical changes and hygroscopicity, *Journal of Materials Science* 2021, č. 56(11), 6581–6614. ISSN 0022-2461.

JANKOVSKÝ, M.; STASZKOVÁ, L., LACHMAN, J. *Chemie dřeva.* Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze 1999, 211. ISBN 80-213-0559-2.

KAČÍK, F.; SOLÁR, R. *Analytická chémia dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene 1999, 369. ISBN 80-228-0882-0.

KAČÍK, F.; TRIBULOVÁ, T. *Chémie dreva*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze 2020, 101. ISBN 978-80-213-2938-6.

KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F.; ČABALOVÁ, I.; DURKOVIČ, J. Effects on thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood, *Bioresource Technology* 2013, č. 144, 669–674. ISSN 0960-8524.

LEE, C.H.; YANG, T.H.; CHENG, Y.W.; LEE, C.J. Effects of thermal modification on the surface and chemical properties of moso bamboo, *Construction and Building Materials* 2018, č. 178, 59–71. ISSN 0950-0618.

MEIER, E. *The Wood Dictionary: From Acacia to Ziricote, a Guide to the World's Wood*. Hawthorne: Sierra's Ascent 2021, 272. ISBN 9780982246061.

PARHAM, R.A.; GRAY, R.L. Formation and Structure of Wood. In: ROWELL, R. *The Chemistry of Solid Wood*. Washington DC: American Chemical Society, 1984, 54. ISBN 0-8412-0796-8.

POLETTI, M.; ZETTERA, A.; SANTANA Z. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanism, *Bioresource Technology* 2012, č. 126, 7–12. ISSN 0960-8524.

POŽGAJ, A.; CHOVANEC, D.; KURJATKO, S., BABIAK, M. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. Bratislava: Príroda 1993, 486. ISBN 80-07-00600-1.

ROČEK, I. *Dřevo tropických oblastí*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze 2005, 327. ISBN 80-213-1346-3.

ROWELL, R.M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton: CRC Press 2012, 703. ISBN 9780429109096.

SALMÉN, L. Wood morphology and properties from molecular perspectives, *Annals of Forest Science* 2015, č. 72(6), 679–684. ISSN 1286-4560.

SANDBERG, D.; KUTNAR, A.; MANTANIS, G. Wood modification technologies – review, *IForest – Biogeosciences and Forestry* 2017, č. 10(6), 895–908. ISSN 1971-7458.

SHEBANI, A.N.; VAN REENEN, A.J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochimica Acta* 2008, č. 471(1–2), 43–50. ISSN 0040-6031.

SHMULSKY, R.; JONES, P.D. *Forest products and wood science*. 2. vydání. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 2019, 478. ISBN 9781119426363.

SIKORA, A.; HÁJKOVÁ, K.; JURCZYKOVÁ, T. Degradation of Chemical Components of Thermally Modified *Robinia pseudoacacia* L. Wood and Its Effect on the Change in Mechanical Properties, *International Journal of Molecular Sciences* 2022, č. 23, 15652. ISSN 1422-0067.

SJÖSTRÖM, E.; ALEN, R. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. New York: Springer-Verlag 1999, 316. ISBN 978-3-642-08317-4.

TSOUMIS, G. *Science and Technology of Wood: Structure, Properties, Utilization*. New York: Chapman & Hall 1991, 494. ISBN 0-412-07851-1.

UMEZAWA. Chemistry of Extractives. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*. Boca Raton: CRC Press 2014, 30. ISBN 9780429175336.

WALKER, A. *Dřevo – velká encyklopedie: 150 druhů dřeva*. Praha: Grada Publishing, a.s. 2009, 192. ISBN 978-80-247-2858-2.

WIEDENHOEFT, A. Structure and Function of Wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. Madison: USDA 2010, 16.

WRIGHT, P.J.; WALLIS, A.F.A. Rapid determination of cellulose in plantation eucalypt woods to predict kraft pulp yields, *Tappi Journal* 1998, č. 81(2), 26–30. ISSN 0734-1415.

XU, J.; ZHANG, Y.; SHEN, Y.; LI, C.; WANG, Y.; MA, Z.; SUN, W. New Perspective on Wood Thermal Modification: Relevance between the Evolution of Chemical Structure and Physical-Mechanical Properties, and Online Analysis of Release of VOCs, *Polymers* 2019, č. 11(7), 1145. ISSN 2073-4360.

YILDIZ, S.; GÜMÜŞKAYA, E. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood, *Building and Environment* 2007, č. 42(1), 62–67. ISSN 0360-1323.

Tappi Test Methods. Georgia: Tappi Press Atlanta, 2004. ISBN 1-930657-33-1.