

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Fakulta lesnická
a dřevařská**

**Hodnocení barevnosti a chromoforních struktur
termicky modifikovaných exotických dřev**

Diplomová práce

Vypracoval: Bc. Ondřej Šárovec

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, Ph.D.

2023

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Ondřej Šárovec

Dřevařské inženýrství

Název práce

Hodnocení barevnosti a chromoforních struktur termicky modifikovaných exotických dřev

Název anglicky

Evaluation of chromaticity and chromophoric structures of thermally modified exotic woods

Cíle práce

Cílem této diplomové práce je analýza barevnosti a identifikaci chromoforních struktur 7 vybraných druhů termicky upravených exotických dřev při teplotách 180 °C, 200°C a 220 °C a z nich získaných extraktivních látek pomocí dostupných spektroskopických a spektrofotometrických metod. Výsledky budou zpracovány a vyhodnoceny v programu Statistica.

Metodika

1. Literární přehled dané problematiky: barevnost exotických dřev, extraktivní látky, termická modifikace, chemie chromoforů (březen – září 2022).
2. Metody UV-Vis spektrofotometrie a UV-Vis difúzní reflektance. Barevný prostor CIELab(říjen 2022).
3. Experimentální část: Návrh experimentu, příprava pevných a kapalných vzorků včetně extrakce (v acetonu, ethanolu, ethanol-toluenu) z již termicky modifikovaných dřev. Měření CIELab, UV-Vis spekter příslušných vzorků (listopad 2022 – leden 2023).
4. Statistické zpracování výsledků, jejich interpretace, a vyhodnocení (únor 2023).
5. Závěr se stěžejními výstupy práce a doporučení pro praxi (březen 2023).

Doporučený rozsah práce

60 stran

Klíčová slova

Tropické dřevo, extraktiva, chromofory, totální barevná diference, UV-Vis difúzní reflektance

Doporučené zdroje informací

- Ayata U., Gurleyen L., Esteves B. 2017. Effect of heat treatment on the surface of selected exotic wood species. *Drewno* 60 (199), 105 – 116.
- Feist, W. C., Hon, D. N. S. 1984. *The Chemistry of Solid Wood*. Edited by R. M. Rowell, J. Am. Chem. Soc., Washington D.C., vol. 11, pp. 401-451. ISBN: 9780841207967.
- Chen, Y., Fan, Y., Gao, J., Stark, N. M. 2012. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood flour. *BioResources*, 7(1), 1157-1170.
- Loureiro, P.E.G., Fernandes, A.J.S., Carvalho, M.G.V.S., Evtuguin, D.V. 2010. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. In *Carbohydrate Research*. 345(10), 1442–1451.
- Sehlstedt-Persson, M. 2003. Colour responses to heat treatment of extractives and sap from pine and spruce. *Proceedings of: 8th International IUFRO Wood drying conference*, 459-464.
- Schmidt, J., Heitner, C. 1999. Use of diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy to characterize chromophores in wood fibers. In *Advances in Lignocellulosic Characterization*. Ed. Argyropoulos, D. Atlanta: TAPPI Press, 1999, 179–199. ISBN 9780898523577.
- Tribulová, T., Kačík, F., Evtuguin, D., Čabalová, I. 2016. Assessment of chromophores in chemically treated and aged wood by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. *Cellulose Chem. Technol.*, 50 (5-6), 659-667.
-

Předběžný termín obhajoby

2022/23 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

Ing. Kateřina Hájková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 13. 7. 2022

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 31. 8. 2022

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 31. 03. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Hodnocení barevnosti a chromoforních struktur“ vypracoval samostatně a citoval jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil a které jsem rovněž uvedl na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědom, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědom, že odevzdáním diplomovou práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 31.3.2023

Bc. Ondřej Šárovec

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucí své diplomové práce, Ing. Tereze Jurczykové, Ph.D., za její laskavý a otevřený přístup a za čas, který mi věnovala. Také bych rád poděkoval Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D., za ochotu a pomoc, zejména při práci v chemické laboratoři a panu doc. Ing. Richardovi Hřčkovi, PhD, za pomoc při měření ve Zvolenu. Nemalé poděkování patří také mé slečně a rodině, kteří mi byli v průběhu studia významnou oporou.

Souhrn

Tato práce sleduje vliv teploty termické modifikace na vybrané optické vlastnosti exotických dřev, jejichž hodnoty nám poskytují informace pro obecnou charakterizaci chromoforních struktur a jejich kvantitativní zhodnocení. Tyto části molekul způsobují barevnost materiálu a jejich tvorba je ovlivněna například právě tepelnými reakcemi, v důsledku degradace amorfních částí polysacharidů a extraktivních látek.

Hodnoceny byly referenční a termicky modifikované vzorky (při 180, 200 a 220 °C) španělského cedru (*Cedraleda odorata*), iroka (*Chlorophora excelsa*), merbau (*Intsia spp.*), meranti (*Shorea spp.*), padouku (*Pterocarpus soyauxii*) a teaku (*Tectona grandis*). Na těchto vzorcích probíhalo spektroskopické měření parametrů (L^* , a^* , b^*) barevného prostoru CIE Lab a měření UV-Vis difúzní reflektance (parametry k/s , žlutost Y a ISO jas). Z naměřených údajů byly dopočteny hodnoty totální barevné difference ΔE^* a reverze jasu (PCN). Ze vzorků těchto dřev byla zároveň získána jejich extraktiva rozpustná v acetonu, etanolu a etanol-toluenu a bylo stanoveno jejich množství (hm.% z původního vzorku dřeva). Na vzorcích jednotlivých extraktiv probíhalo taktéž měření parametrů (L^* , a^* , b^*) barevného prostoru CIE Lab a indexu žlutosti Y_i pomocí UV-VIS spektrofotometru a opět byly dopočteny hodnoty totální barevné difference ΔE^* . Veškeré naměřené a dopočítané hodnoty byly zpracovány pomocí programu MS Excel a statisticky vyhodnoceny v softwaru TIBCO Statistica - verze 14.

S rostoucí teplotou termické modifikace ztrácí vzorky jas, tmavnou a narůstá jejich celková barevná změna ΔE^* , s výjimkou merbau mezi 200 a 220 °C. Podobný průběh UV-Vis DR spekter má padouk, merbau a teak při teplotě 200 a 220 °C. Nejvíce extraktiv (mastných a pryskyřičných kyselin a sterolů) bylo u referenčních vzorků získáno při extrakci v acetonu. U zbylých teplot byl nejvyšší zisk při extrakci v etanolu, jež izoluje především třísloviny, glykosidy či barviva. Aplikací shlukové analýzy v rámci PCA na tři hlavní komponenty, bylo získáno 5 shluků. Shluky 1, 2, 4 a 5 tvoří zejména referenční a termicky modifikované vzorky při 180 °C. Shluk 3 je tvořen dvanácti vzorky, z většiny termicky modifikovanými teplotou 200 a 220 °C. Statisticky bylo prokázáno, že žlutost dřev (Y) má velmi vysokou závislost s jasnem (L^*). Závislost byla pozorována i mezi žlutostí (Y) a indexem žlutosti extraktiv získaných v acetonu $Y_i(\text{Ac})$, jejichž vztah byl popsán rovnicí.

Klíčová slova: Tropické dřevo, extraktiva, chromofory, totální barevná difference, UV-Vis difúzní reflektance

Summary

This work investigates the effect of thermal modification temperature on selected optical properties of exotic woods, whose values provide information for general characterization of chromophoric structures and their quantitative evaluation. These parts of the molecules cause the colour of the material and their formation is influenced, for example, by thermal reactions, due to the degradation of amorphous parts of polysaccharides and extractives.

Reference and thermally modified samples (at 180, 200 and 220 °C) of Spanish cedar (*Cedraled odorata*), iroko (*Chlorophora excelsa*), merbau (*Intsia spp.*), meranti (*Shorea spp.*), padouk (*Pterocarpus soyauxii*) and teak (*Tectona grandis*) were evaluated. Spectroscopic measurements of CIE Lab color space parameters (L^* , a^* , b^*) and UV-Vis diffuse reflectance measurements (k/s , Y-yellowing and ISO brightness parameters) were performed on these samples. From the measured data, the values of total colour difference ΔE^* and brightness reversion (PCN) were calculated. At the same time, acetone, ethanol and ethanol-toluene soluble extracts were obtained from the wood samples and their amount (mass % of the original wood sample) was determined. Measurements of the parameters (L^* , a^* , b^*) of the CIE Lab colour space and the yellowness index Y_i were also carried out on the samples of each extractant using a UV-VIS spectrophotometer and again the values of the total colour difference ΔE^* were calculated. All the measured and calculated values were processed using MS Excel and statistically evaluated using TIBCO Statistica version 14 software.

As the thermal modification temperature increases, the samples lose brightness, darken and their overall colour change ΔE^* increases, except for merbau between 200 and 220 °C. Similar UV-Vis DR spectra are observed for padouk, merbau and teak at 200 and 220 °C. Most of the extractives (fatty and resin acids and sterols) were obtained in the reference samples when extracted in acetone. At the remaining temperatures, the highest yields were obtained when extracted in ethanol, which isolates mainly tannins, glycosides or dyes. By applying cluster analysis within PCA to the three principal components, 5 clusters were obtained. Clusters 1, 2, 4 and 5 consist mainly of reference and thermally modified samples at 180 °C. Cluster 3 consists of twelve samples, mostly thermally modified at 200 and 220 °C. It was statistically shown that the yellowness of the trees (Y) has a very high dependence with the brightness (L^*). A dependence was also observed

between the yellowness (Y) and the yellowness index of extracts obtained in acetone $Y_i(\text{Ac})$, whose relationship was described by Eq.

Keywords: Tropical wood, extractives, chromophores, total color difference, UV-Vis diffuse reflectance

Obsah

1 Úvod	15
2 Cíl práce	17
3 Rozbor řešené problematiky	18
3.1 Způsoby modifikace dřeva	18
3.2 Termická modifikace	19
3.3 Trvanlivost termicky modifikovaného a exotického dřeva	20
3.3.1 Odolnost vůči biologickým škůdcům.....	20
3.3.2 Odolnost vůči atmosférické degradaci.....	21
3.3.3 Protipožární odolnost	21
3.4 Vlastnosti a využití termicky modifikovaného dřeva	22
3.5 Změny v chemickém složení a struktuře termicky modifikovaného dřeva.....	23
3.5.1 Hemicelulózy	24
3.5.2 Celulóza	25
3.5.3 Lignin	26
3.5.4 Extraktivní látky	27
3.6 Barva dřeva a její změna	29
3.6.1 Změna barvy dřeva vlivem světla	30
3.6.2 Změna barvy dřeva vlivem termické modifikace.....	30
3.7 Chemie chromoforů	31
3.8 Hodnocení barevnosti a chromoforů ve dřevě	34
4 Metodika	35
4.1 Termická modifikace zkušebních těles.....	36
4.2 Příprava pevných vzorků pro měření UV-Vis difúzní reflektance	36
4.3 Příprava vzorků extraktivních látek pro spektrofotometrické měření	37
4.3.1 Extraktivní látky stanovené acetonem	38
4.3.2 Extraktivní látky stanovené ethanolem	39
4.3.3 Extraktivní látky stanovené ethanol-toluenovou směsí	40
4.4 Metody měření	40
4.4.1 UV-Vis difúzní reflektance na vybraných vzorcích exotických dřev	40
4.4.2 Spektroskopické měření extraktivních látek v kapalně fázi	43
4.5 Vyhodnocování naměřených dat.....	44
4.5.1 Statistické vyhodnocení	44
5 Výsledky a diskuze.....	46
5.1 Měření barevnosti a kvantitativní hodnocení chromofomických skupin u vzorků dřeva	46
5.1.1 Hodnocení barevnosti pomocí barevného prostoru CIE Lab včetně ΔE^*	46

5.1.2	UV-Vis difúzní reflektance.....	51
5.2	Stanovení obsahu extraktivních látek ve dřevě a měření jejich barevnosti pomocí UV-Vis spektroskopie.....	58
5.2.1	Izolace a spektroskopické měření extraktiv.....	59
5.2.2	Hodnocení množství vyextrahovaných látek v jednotlivých rozpouštědlech	60
5.3	Statistické vyhodnocení experimentu	64
5.3.1	Analýza hlavních komponent (PCA)	64
5.3.2	Funkční závislost žlutosti.....	69
6	Závěr	72
7	Seznam použité literatury	76
8	Přílohy	85
	Charakteristika vybraných exotických dřev	86

Seznam obrázků

Obr. 1. Chemické změny hlavních složek dřeva během termické modifikace (Jurczykova a Kačík, 2020; upravené podle Esteves a Pereira, (2009)	24
Obr. 2. Dehydratace pentóz a vznik 2-furaldehydu (Blažej a Košík, 1985).....	25
Obr. 3. Hypotézy o termolytické degradaci celulózy za vzniku levoglukózanu (Bučko a kol., 1988).....	26
Obr. 4. Dyfenylmethanový (DPM) typ strukturní jednotky ligninu (Jurczykova a Kačík, 2020).....	27
Obr. 5. Chromoforní a leukochromoforní struktury, vznikající z ligninu a jejich absorpční maxima (Polcin, Rapson 1971)	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 6. Chromoforní skupiny vznikající degradací polysacharidů a) deriváty furalu b) konjugované nenasycené oxo-sloučeniny s uvedenými absorpčními maximy (Hodge 1967, Ziobro 1990).....	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 7. Návrh experimentu pro analýzu barevnosti a kvantitativního množství chromoforních skupin v termicky modifikovaném dřevě	35
Obr. 8. Vzorčky exotických dřev, pro měření UV-Vis difúzní reflektance	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 9. Extrakce z referenčních vzorků vybraných tropických dřev, do acetonu, ethanolu a ethanol toluenu	38
Obr. 10. Soxhletova aparatura (1 - varná baňka, 2 - extrakční nástavce podle Soxhleta, 3 - fritra se vzorkem, 4 - chladič).....	39
Obr. 11. Měření barvy, UV-Vis difúzní reflektance a žlutosti exotických dřev, na spektrofotometru Konica Minolta CM-5	41
Obr. 12. Barevný prostor – systém CIE L*, a*, b* (LAB-Kopina, 2022).....	42
Obr. 13. Měření barvy a žlutosti u extraktů v kapalně fázi vybraných exotických dřev na UV-VIS spektrofotometru HACH DR 6000	44
Obr. 14. 3D graf jednotlivých hodnot L*, a*, b* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev	47

Obr. 15. 3D graf jednotlivých hodnot L^* , a^* , b^* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev s ohledem na teplotu modifikace	48
Obr. 16. 3D graf jednotlivých hodnot L^* , a^* , b^* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev – shluková analýza	49
Obr. 17. Totální barevná diference (ΔE^*) vybraných druhů termicky modifikovaných dřev při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C.	50
Obr. 18. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného šp. cedru při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	52
Obr. 19. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného iroka při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	53
Obr. 20. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného padouku při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	54
Obr. 21. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného meranti při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	55
Obr. 22. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného merbau při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	56
Obr. 23. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného teaku při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem	57
Obr. 24. Reverze jasu vybraných druhů dřev při teplotách termické modifikace 180 °C, 200 °C a 220 °C vypočtená z UV-Vis DR spekter	58
Obr. 25. Průměrné množství vyextrahovaných látek v acetonu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev	61
Obr. 26. Průměrné množství vyextrahovaných látek v etanolu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev	62
Obr. 27. Průměrné množství vyextrahovaných látek v etanol-toluenu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev	63
Obr. 28. Graf vysvětlující variabilitu komponent	65

Obr. 29. Projekce jednotlivých vzorků dřev do souřadnicového systému 1. a 2. komponenty	65
Obr. 30. Shluková analýza zobrazená v prostoru prvních 2 hlavních komponent (1, 2)	67
Obr. 31. Shluková analýza zobrazená v prostoru 1. a 3. hlavní komponenty	68
Obr. 32. Shluková analýza zobrazená v prostoru 2. a 3. hlavní komponenty	68
Obr. 33. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a parametrem L*	69
Obr. 34. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a parametrem b*	70
Obr. 35. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a indexem žlutosti extraktivních látek rozpustných v acetonu Yi(Ac)	71
Obr. 36. Jádrové dřevo španělského cedu (The Wood Database, 2023)	86
Obr. 37. Jádrové dřevo iroka (The Wood Database, 2023)	87
Obr. 38. Jádrové dřevo padouku (The Wood Database, 2023)	88
Obr. 39. Dřevo světlečerveného meranti (The Wood Database, 2023)	89
Obr. 40. Jádrové dřevo merbau (The Wood Database, 2023)	90
Obr. 41. Jádrové dřevo teaku (The Wood Database, 2023)	91

Seznam tabulek

Tab. 1. Hodnoty parametru ΔE^* v závislosti na celkové změně barvy (Cui a kol. 2004)	43
Tab. 2. Naměřené (L^* , a^* , b^*) a dopočítané (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^*) hodnoty barevnosti pro vzorky vybraných druhů termicky modifikovaných dřev	46
Tab. 3. Vybrané hodnoty získané měřením UV-Vis difúzní reflektance na analyzovaných vzorcích termicky modifikovaných dřev	51
Tab. 4. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva acetonem (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i) ...	59
Tab. 5. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva etanolem (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i) ...	59
Tab. 6. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva směsí etanol-toluenu (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i).....	60
Tab. 7. Korelační koeficient proměnné žlutosti dřeva (Y) vůči ostatním parametrům ..	69
Tab. 8. Regresní analýza pro závislou proměnnou žlutost dřeva (Y) ze softwaru TIBCO Statistica, verze 14.	70
Tab. 9. Regresní analýza pro závislou proměnnou žlutost dřeva (Y) vysvětlenou indexy žlutosti ze softwaru TIBCO Statistica, verze 14.	71

1 Úvod

Dřevo je materiál, se kterým jsme v kontaktu každodenně, ať už je v nábytku, podlaze, přiznané konstrukci, či v podobě šperku. Mezi charakteristiky které vyhodnotíme jako první, patří jeho barva, zrakový vjem ovlivněný spektrálním složením odražených světelných paprsků. Dopadající paprsky jsou ve dřevě částečně absorbovány chromofory, tzn. částmi molekul, schopných integrovat s ultrafialovými (UV) a viditelnými (Vis) vlnovými délkami elektromagnetického záření. V důsledku toho jsou chromoforní struktury odpovědné za barevnost dřeva, přičemž jsou součástí všech jeho hlavních složek a extraktivních látek, u tropických dřevin zastoupených významněji. Jejich zpravidla nízká koncentrace se zvyšuje depolymerizací, kondenzací či oxidací jednotlivých složek dřeva v důsledku stresových situací (Panshin a Zeeuw, 1980; Rosenau a kol., 2008; Tribulová a kol., 2016).

Takovou situací je i vystavení dřeva teplu, čehož využívá termické modifikace, s cílem zlepšení jeho vybraných vlastností oproti nemodifikovanému dřevu a zvýšení jeho uplatnění. Tento proces probíhá zpravidla v termokomoře, v prostředí vzduchu, vodní páry či vakua, nejčastěji při teplotě mezi 150 – 260 °C. Podstatou termické modifikace jsou přitom cílené zásahy do jeho chemického složení a struktury, mající vliv právě i na barvu a zastoupení chromoforních struktur (Reinprecht a Vidholdová 2008).

Termická modifikace konkrétně exotických dřev je poměrně mladé téma, popsané zejména v pracích a člancích autorů z České a Slovenské republiky. Příkladem mohou být články Kačíkové a kol. (2020, 2021), které se zabývají chemickými změnami ligninu v důsledku termické modifikace u dřeva meranti, padouku, merbau, teaku a iroka. Dalším příkladem jsou články Gašparíka a kol. (2019) a Gaffa a kol. (2023), které hodnotí dopad termické modifikace na barvu a chemické změny u dřeva teaku, meranti, padouku, merbau, iroka a mahagonu, z nichž tato práce také čerpá. Na téma termické modifikace domácích dřev, existuje publikací daleko více.

Žádná z těchto ani jiných prací v oblasti termické modifikace dřeva se však konkrétně nezaměřuje na téma barevnosti v souvislosti s chromoforními strukturami s ní spojených, a to jak u samotného dřeva, tak jeho extraktivních látek, které právě v případě exotických dřevin mohou být významným nositelem barevnosti. Z toho důvodu se tato diplomová práce ubírá tímto poměrně inovativním směrem, jejímž hlavním cílem je analýza barevnosti a kvantitativní analýza chromoforních struktur u šesti vybraných druhů termicky modifikovaných exotických dřev, tj. španělském cedru (*Cedra*

odorata), iroku (*Chlorophora excelsa*), merbau (*Intsia spp.*), meranti (*Shorea spp.*), padouku (*Pterocarpus soyauxii*) a teaku (*Tectona grandis*), při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C včetně referenčního nemodifikovaného vzorku.

K dosažení tohoto cíle bylo nejdříve zapotřebí nastudovat stěžejní témata, stanovit si dílčí cíle a následně vypracovat literární rešerši pro získání dostatečného množství informací o dané problematice. Poté následovala příprava vzorků pro jednotlivá měření a samotné měření předem určených charakteristik. Naměřená a dopočítaná data byla následně softwarově zpracována a výsledky byly hodnoceny, diskutovány a porovnávány. V závěru byly nakonc shrnuty nejpodstatnější výstupy této práce.

2 Cíl práce

Hlavním cílem této diplomové práce je analýza barevnosti a identifikace chromoforních struktur šesti vybraných druhů referenčních (20 °C) a termicky upravených exotických dřev při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C a z nich získaných extraktivních látek pomocí dostupných spektroskopických a spektrofotometrických metod a za použití UV-Vis difúzní reflektance. Výsledky budou zpracovány a vyhodnoceny v programu Excel a Statistica.

Dílčí cíle diplomové práce jsou:

1. Zjištění vlivu teploty termické modifikace na jednotlivé parametry (L^* , a^* , b^*) barevného prostoru CIE Lab, včetně totální barevné difference a na parametry UV-Vis difúzní reflektance (k/s , žlutost Y a ISO jas) včerně reverze jasu, u dřeva španělského cedru (*Cedraledora odorata*), iroka (*Chlorophora excelsa*), merbau (*Intsia spp.*), meranti (*Shorea spp.*), padouku (*Pterocarpus soyauxii*) a teaku (*Tectona grandis*).
2. Zjištění vlivu teploty termické modifikace na jednotlivé parametry (L^* , a^* , b^*) barevného prostoru CIE Lab, index žlutosti (Y_i) a množství extraktiv (hm. %) izolovaných z těchto dřev do acetonu, etanolu a etanol-toluenu.
3. Statistické vyhodnocení naměřených dat pevných vzorků a extraktiv za použití uvedených statistických metod: shluková analýza, analýza hlavních komponent, korelace (Pearsonův korelační koeficient) a regresivní analýza.
4. Kvantitativní zhodnocení výskytu chromoforních struktur v analyzovaných druzích exotických dřev, s ohledem na teplotu termické modifikace.

3 Rozbor řešené problematiky

Tato kapitola rozebírá v krátkosti nejprve obecně termickou modifikaci (Kap. 3.2), trvanlivost (Kap. 3.3), vlastnosti a využití (Kap. 3.4) termicky modifikovaného dřeva. V dalších podkapitolách je už konkrétně diskutován vliv této modifikace na strukturu a chemické složení dřeva (Kap. 3.5), změny barvy dřeva (Kap. 3.6), chemie chromoforů (Kap. 3.7) a hodnocení barevnosti a chromoforů ve dřevě (Kap. 3.8).

3.1 Způsoby modifikace dřeva

Modifikací dřeva se snažíme změnit jeho strukturu, v důsledku čehož se mění jeho vybrané vlastnosti, jako je např.: barevná stálost, hydrofobičnost, termická odolnost, pevnost, či rozměrová stabilita, v závislosti na zvoleném typu modifikace a při zachování jeho ostatních vlastností (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Mezi nejčastější způsoby modifikace v dnešní době patří modifikace termická, chemická, mechanická, hydrotermická a biologická. Tyto způsoby modifikace jsou stručně shrnuty v níže uvedených odstavcích. Termická modifikace, které se týká experimentální část této diplomové práce, je více popsána v samostatné kapitole 3.2.

Při chemické modifikaci reagují dodávané chemické látky se složkami dřeva a vytváří nové chemické vazby. Tyto látky zůstávají buď v lumenech buněk, případně se dostávají i do jejich stěn. Často využívaný je amoniak, jež zvyšuje hygroskopicitu dřeva, či acetanhydrid, zvyšující rozměrovou stabilitu. Patří sem také impregnace, čili vtlačování impregnační látky (olejů či pryskyřic) do dřeva, která významně zvyšuje jeho trvanlivost (Rowell, 1984; Hill, 2006).

Mechanická modifikace je realizována lisováním působením vnějšího tlaku, které umožňuje pórovitá struktura (lumeny trachejí a tracheid) dřeva. Lisování napříč vláken zvyšuje hustotu a tedy i pevnost dřeva. Lisování podél vláken výrazně zvyšuje jeho ohýbatelnost, čehož lze využít u ohýbání za studena pro estetické účely (Kupsa, 2019).

Hydrotermickou modifikací se rozumí spolupůsobení tepla (70 až 140 °C) a vodní páry nebo vody na dřevo pro dosažení dočasných či trvalých změn jeho fyzikálních a mechanických vlastností. Dočasná je například jeho sterilizace, či zvýšení pružné a plastické deformace. Trvalou změnou je například barevná egalizace. Nesprávnou úpravou mohou vznikat hloubkové trhliny nebo nežádoucí barevné změny (Trebula, 1996; Kafka, 1989).

Biologická modifikace dřeva využívá například to, že některé typy bakterií (*Bacillus subtilis*) svým působením narušují tečky a dvojtečky v buněčných stěnách, či degradují buněčný obsah dřevných paprsků. Podle Ellwooda a Ecklanda (1959) to má za následek zvýšení propustnosti dřeva, čehož lze využít při jeho impregnaci, popřípadě natírání. Ve fázi výzkumu je využito bílé hniloby (*Ceriporiopsis subvermispora*), pro řízený proces delignifikace štěpky v papírenském průmyslu (Solár a Lang, 2006). U dřevozbarvujících hub se může využít barevných efektů k oživení dřevěných designerských prvků (Joleková a kol., 1996).

3.2 Termická modifikace

Pozitivní dopad působení tepla na dřevo znali již naši předkové, kteří opalovali konce oštěpů a kůlů, čímž zvýšili jejich tvrdost, respektive odolnost, vůči vodě (Reinprecht a Vidholdová, 2008). Tiemann (1915) ohříval na vzduchu vyschlé dřevo v přehřáté páře o teplotě 150 °C po dobu 4 hodin. To mělo za následek snížení jeho sorpční vlhkosti o 10- 25 % (Hill, 2006). První přínosy termické modifikace, založené na vědeckých výzkumech, byly v období 30. až 70. let 20. století. (Stamm a kol., 1946). Ze všech studovaných způsobů modifikace dřeva, je termická modifikace zatím nejpokročilejší (Hill, 2006). V poslední době stále roste zájem o termicky modifikované dřevo, způsobený nedostatkem trvanlivého dřeva, legislativními změnami omezujícími použití toxických látek na dřevěné konstrukce a zvýšeným zájmem o trvanlivý stavební materiál (Jurczykova a Kačík, 2020).

Cílem termické modifikace dřeva je zlepšit jeho vybrané vlastnosti oproti rostlému dřevu, díky čemuž ho lze použít do náročnějších exteriérových a interiérových expozic. Modifikace probíhá působením vysokých regulovaných teplot a určitého prostředí (vzduch, vodní pára, olej, vakuum atd.) v termokomoře (autoklávu). Vyhřívání spalováním uvolňovaných plynů zvyšuje ekologičnost procesu. Velikost změn v chemické struktuře je ovlivněna zejména teplotou v rozmezí 150–260 °C, délkou expozice, prostředím, vstupní vlhkostí, katalyzátory, rozměry dřeva a jeho druhem. Volba těchto proměnných má významný vliv na jeho konečné vlastnosti. Modifikovat lze jak mokré, tak vzduchem sušené dřevo (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

V současné době se v Evropě nejvíce využívají tyto modifikace:

- příprava v ochranné atmosféře vzduchu ThermoWood® - Finsko (Hill, 2006; ThermoWood association - Production statistics, 2021; Viitaniemi a Jämsä; 1996, Jones a kol., 2006),
- příprava v prostředí inertních plynů RetificatedWood - Francie (Armines, 1986),
- příprava v ochranném prostředí vodní páry Plato®Wood - Nizozemsko (Kubš, 2019; Militz, 2001),
- příprava v horkých olejích OHT-Wood - Německo (Reinprecht a Vidholdová, 2008; Tjeerdsma a kol., 2005).
- zatím v menší míře se rozvíjí Termovuoto (Itálie), WTT (Dánsko), Huber Holz (Rakousko) a Firmolin (Nizozemsko).

Jednotlivé procesy termické modifikace mají své patentově chráněné normy (EP0759137 - Viitaniemi a kol., 1995 apod.) a přesně dané postupy a metody v závislosti na zvoleném druhu dřeva (listnaté či jehličnaté).

3.3 Trvanlivost termicky modifikovaného a exotického dřeva

Pod tímto pojmem se skrývá zejména odolnost dřeva vůči dřevokazným houbám, hmyzu, plísním a dalším biologickým škůdcům. Dále sem můžeme zahrnout jeho odolnost vůči požáru, atmosférické degradaci či mechanickému opotřebení (Stamm, 1946; Kubš, 2019). Termicky modifikované dřevo se zatím (podle EN 335-1) nedoporučuje používat do náročných expozic v kontaktu se zemí, tj 4. a 5. třída ohrožení (Syrjänen a Kangas, 2000; Scheiding a kol., 2005). Používá se zejména pro 3. třídu ohrožení, což značí exteriér bez kontaktu se zemí (Reinprecht a Pánek, 2016).

Tropická dřeva jsou v porovnání s dřevem pocházejícím z mírného pásma obecně více odolné, z důvodu odlišné struktury a vyššího zastoupení extraktivních látek. Z tohoto důvodu není nutné běžně využívané exotické dřevo termicky modifikovat. Avšak trvanlivost exotických dřev je striktně závislá na jejich hustotě (Rasdianah a kol., 2018).

3.3.1 Odolnost vůči biologickým škůdcům

Biologická odolnost roste, díky úpravě vyššími teplotami (150-260 °C), při nichž se mění chemické složení dřeva. Rozkládají se například hemicelulózy, které jsou potravou pro hmyz a houby (Kubš, 2019). Z termicky degradovaných složek dřeva

(fenantrén) vznikají látky biocidního charakteru (Kretschmann, 1997). Klesá také podíl hydroxylových (-OH) skupin, v důsledku čehož se snižuje vlhkost dřeva, na které jsou tyto škůdci závislí (houby $w_{\min} = \text{cca } 20 \%$, hmyz $w_{\min} = \text{cca } 10 \%$) (Yinodotlgör, 2010).

Do 1. třídy (velmi trvanlivé) se řadí zejména jádrové zóny exotických dřev s vyšším podílem tříslovin a extraktivních látek (merbau, padouk, teak, jarrah, greenheart atd.). Také termitům dokáží odolávat některá exotická dřeva jako je (iroko, padouk, bubinga, amarante, onak, balau, walaba atd.) (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Mezi exotická dřeva s nízkou hustotou (okolo 480 kg/m^3 při 12% vlhkosti) patří světlečervené meranti (*Shorea spp.*), které je zároveň těžko impregnovatelné ochrannými látkami, má horší rozměrovou stabilitu a je velmi málo odolné vůči biologickým škůdcům (Rasdianah a kol., 2018; The Wood Database, 2023)

3.3.2 Odolnost vůči atmosférické degradaci

V důsledku zvýšené rozměrové stability a trvale nižší rovnovážné vlhkosti termicky modifikovaného dřeva, nedochází na jeho povrchu k tak častému vzniku trhlinek (Kretschmann, 1997). Působením UV záření, kyselých dešťů a kyslíku, ztrácí termicky modifikované, stejně jako exotické dřevo, svou často tmavou barvu, která se mění v šedivé odstíny (viz Kap. 3.6.1). Z toho důvodu se zejména dřevo v exteriéru povrchově ošetřuje barvami s podílem pigmentů a UV-absorbentů, různými oleji apod. (Welzbacher, 2005). Za nevýhodu termicky modifikovaného dřeva, můžeme považovat jeho větší náchylnost na erozi povrchu (oproti nemodifikovanému dřevu), působením abrazivních částic unášených větrem (Kačíková a kol., 2013).

3.3.3 Protipožární odolnost

Výhodou této modifikace je nižší tvorba dýmu při hoření dřeva. Naopak se ale v porovnání se nemodifikovaným dřevem mírně snižuje jeho požární odolnost (Kretschmann, 1997; Wang a Cooper, 2007). Kadlicová a kol. (2019), zjistili, že termická modifikace dřeva iroka ($180 \text{ }^\circ\text{C}$), neměla zásadní vliv na míru hořlavosti, zatímco povrchová úprava pomocí retardéru hoření ano. Vzorky iroka ošetřené retardérem hoření Flamgard (vrstva 2-3 mm) měly sníženou míru hořlavosti o více než polovinu, a to bez ohledu na úpravu pomocí termické modifikace. Podle výzkumu Gaffa a kol. (2019) má termická modifikace takového dřeva negativní vliv na jeho protipožární vlastnosti, konkrétně vznícení a hoření. Termická modifikace dřeva meranti a merbau (160 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$), způsobila snazší vznícení a intenzivnější hoření oproti nemodifikovaným

vzorkům. Autoři doporučují přidání retardérů hoření na termicky modifikované dřevo, což je také cílem jejich budoucích experimentů (Osvaldová a kol., 2018).

3.4 Vlastnosti a využití termicky modifikovaného dřeva

Termicky modifikované dřevo představuje materiál se širokými možnostmi využití. Ve srovnání s neupraveným dřevem má nejen tmavší barvu, ale především zlepšenou rozměrovou stabilitu a odolnost. Pro termickou modifikaci se využívá například dřevo borovice, smrku, břízy, osiky, buku či jasanu, které by jinak bylo nutné (pro většinu exteriérových aplikací) chemicky, tedy i méně ekologicky, ošetřit (Reinprecht a Pánek, 2016).

Rozdílné technologické postupy termické modifikace dřeva, ovlivňují pokaždé jeho jiné vlastnosti, v závislosti na budoucím využití (interiér, exteriér). V exteriéru má největší využití pro 3. třídu ohrožení, a to například pro okna, vchodové dveře, obklady fasád, zahradní nábytek, terasy, ploty, altány atd. V interiéru má potom největší využití pro třídy ohrožení 1 a 2, například pro nábytek (i koupelnový), obložení stropů a stěn, podlahy (parkety), sauny, hudební nástroje atd. Mezi často vyhledávané designové doplňky patří právě jeho, zpravidla tmavá barva. Oblíbené je také pro odolnost vysokým teplotám a vlhku, aniž by bylo nutné ho dále upravovat (Kubš, 2019; Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Využití nalézá tato modifikace také u velkoplošných materiálů, kdy Pelaez-Samaniego a kol. (2013) pozorovali zvýšenou rozměrovou stabilitu a snížení absorpce vody u OSB, MDF a WPC materiálů, vyrobených z termicky modifikovaného dřeva.

V menším rozsahu byly provedeny experimenty termické modifikace také na exotických dřevěch (teak, meranti, merbau, padouk) (Gašparík a kol., 2019; Corleto a kol., 2020; Ditommaso a kol. 2020; Kačíková a kol., 2021; Gaff a kol., 2023).

Termická modifikace exotických dřev může být využita k barevné homogenizaci pro dekorativní účely. Dále bylo pozorováno zvýšení trvanlivosti a barevné stability u bělového dřeva teaku (*Tectona grandis*) při termické modifikaci 180 °C, což zvyšuje možnosti jeho využití a konkurenceschopnost na trhu (Garcia a kol., 2014). Přepokládá se, že termická modifikace zlepší fyzikální vlastnosti mladého (patnáctiletého) teakového dřeva. Jeho hustota vlivem teploty mírně poklesla, avšak v důsledku snížené absorpce vody se podstatně zlepšila jeho rozměrová stabilita. Povrch teaku ztmavl a získal rovnoměrnější hnědou barvu (Priadi a kol., 2019). Pokles hustoty, barevné ztmavnutí

a významné zlepšení rozměrové stability byl pozorován také po termické modifikaci u dřeva iroka (Icel a kol., 2017). Podobné změny pozorovali také (Kroupa a kol., 2018) u termicky modifikovaného dřeva padouku a iroka. Gaff a kol. (2023), pozorovali tmavnutí a hnědnutí povrchu dřeva padouku, merbau, iroka a mahagonu v důsledku jejich termické modifikace 160, 180 a 210 °C. Konkrétně došlo k poklesu světlosti (L^*) a chromatických hodnot (a^* a b^*).

Pro velmi hodnotné dřevěné povrchy, exkluzivní podlahy, nábytek, vybavení interiérů rezidencí, letadel a luxusních jachet jsou přednostně využívány právě tmavě zbarvená tropická dřeva (Passauer a kol., 2015).

Pro venkovní aplikace se často využívá dřevo merbau, jehož nevýhodou je snadná vylouhovatelost vodou ředitelných látek, jež obarvují okolní materiály. Tuto nevýhodu lze řešit termickou modifikací (Liao a kol., 2016; Hu a kol., 2012). Podle Ditommasa a kol. (2020) termická modifikace do 180 °C také zlepšila kvalitu povrchu frézováním obráběných vzorků dřeva merbau. Teplota 210 °C měla již za následek snížení kvality povrchu.

V důsledku termické modifikace má dřevo nejen tmavší barvu, ale také zlepšenou rozměrovou stabilitu. Nežádoucím faktorem je zpravidla pokles mechanických vlastností. Z toho důvodu se termicky modifikované dřevo nepoužívá na konstrukční účely (Hill 2006). Dřevo padouku nemělo při modifikaci do 180 °C významné ztráty pevnosti v ohybu, v porovnání s neupraveným dřevem. Významná ztráta pevnosti v ohybu nastala při úpravě 210 °C (Corleto a kol., 2020).

3.5 Změny v chemickém složení a struktuře termicky modifikovaného dřeva

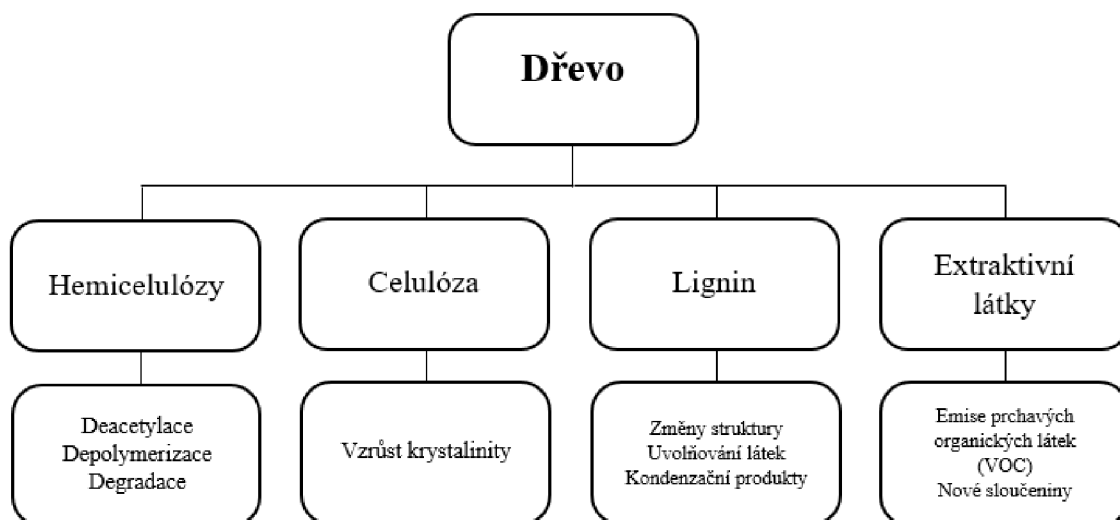
Podstatou termické modifikace jsou cílené změny jeho chemického složení a struktury působením tepla, za účelem pozitivních změn některých jeho vlastností (barva, hygroskopicita, rozměrová stabilita atd.) (Kubš, 2019).

Mezi hlavní složky dřeva patří celulóza, hemicelulózy a lignin. Vedlejšími složkami jsou pak extraktivní látky organického i anorganického původu. Tyto složky jsou u každého druhu zastoupeny v jiném množství a vytváří originální struktury, které ovlivňují jeho další vlastnosti.

Výraznější změny dřeva se projevují až při teplotách termické modifikace nad 100 °C. Pod touto teplotou je dopad na chemické změny minimální. Po počáteční

dehydrataci dřeva (odpaření vody) jako první začínají degradovat jeho extraktivní složky (trísloviny, pryskyřice, atd.). Další výrazný rozklad nastává u hemicelulózy, a to i při teplotě pod 200 °C. Celulóza se začíná rozkládat při zvýšení teploty nad 300 °C. Lignin je nejstabilnější složkou dřeva a degraduje až okolo teploty 350 °C (Reinprecht a Lehárová, 1997; Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Míra rozkladu jednotlivých složek závisí na délce působení a teplotě, při které modifikace probíhá. Teplota 20–150 °C způsobuje sušení dřeva, počínaje ztrátou vody volné a později i vázané. Výrazné chemické změny probíhají při teplotách 180–250 °C a z toho důvodu se obvykle využívají pro termickou modifikaci. Při vyšších teplotách (270–500 °C) probíhá již proces zuhelnatění, kdy vzniká oxid uhličitý CO₂ a pyrolytické produkty. Přehled změn u jednotlivých složek dřeva je znázorněn na (Obr. 1) (Jurczykova a Kačík, 2020).



Obr. 1. Chemické změny hlavních složek dřeva během termické modifikace (Jurczykova a Kačík, 2020; upravené podle Esteves a Pereira, (2009)

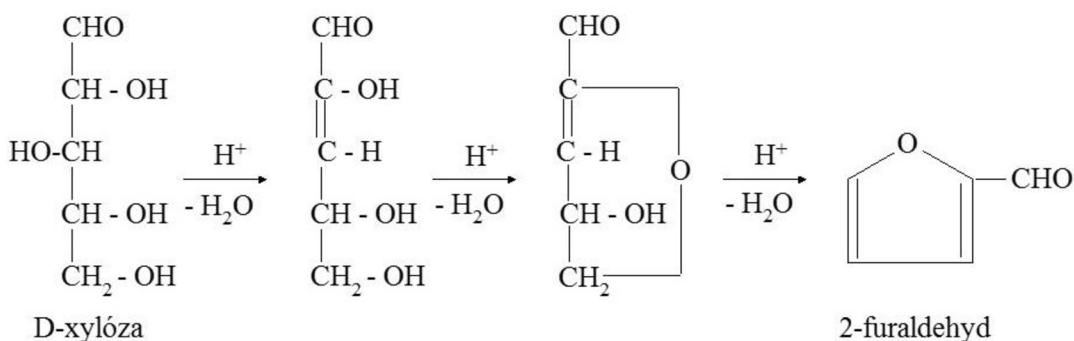
3.5.1 Hemicelulózy

Hemicelulózy jsou z hlavních složek dřeva nejméně termicky stálé a začínají degradovat jako první. Jelikož jsou hemicelulózy sloučeniny různého strukturního i chemického složení, dochází k jejich rozkladu ve dvou stupních. V prvním se částečně odbourávají dlouhé řetězce na kratší a ve druhém degradují na monosacharidy až těkavé látky. Vliv na jejich stabilitu má stupeň acetylace a polymerizace (Jurczykova a Kačík 2020).

K termolýze hemicelulóz dochází v teplotním rozmezí 100–260 °C. Do teploty 150 °C probíhá nejdříve jejich dehydratace a nad touto teplotu začíná probíhat i jejich

depolymerizace. Rozkladem hemicelulóz vzniká například kyselina octová, methanol a těkavé heterocyklické sloučeniny, např. furany, 2-furaldehyd, γ -valerolakton atd. Bylo také zjištěno, že degradace hemicelulóz probíhá ve větším rozsahu se zvyšující se teplotou a dobou expozice (Bourgois a kol., 1989).

U tvrdých dřev (z exotických např. merbau, teak, iroko či padouk), jsou hemicelulózy obecně náchylnější na degradaci, a to z důvodu vyššího obsahu pentóz (Obr. 2). Důvodem je také vyšší zastoupení hemicelulóz ve dřevě, v porovnání s měkkými druhy dřev (Fengel a Wegener, 1989; The Wood Database, 2023). Termickou modifikací (160, 180 a 210 °C) afrického padouku, se podíl celulózy a ligninu zvyšoval, zatímco podíl hemicelulózy se snižoval, a to výrazně při 210 °C (Corleto a kol., 2020). Podstatné snížení zastoupení hemicelulózy, bylo pozorováno také u termicky modifikovaného dřeva merbau (210 °C) (Ditommaso a kol., 2020).



Obr. 2. Dehydratace pentóz a vznik 2-furaldehydu (Blažej a Košík, 1985)

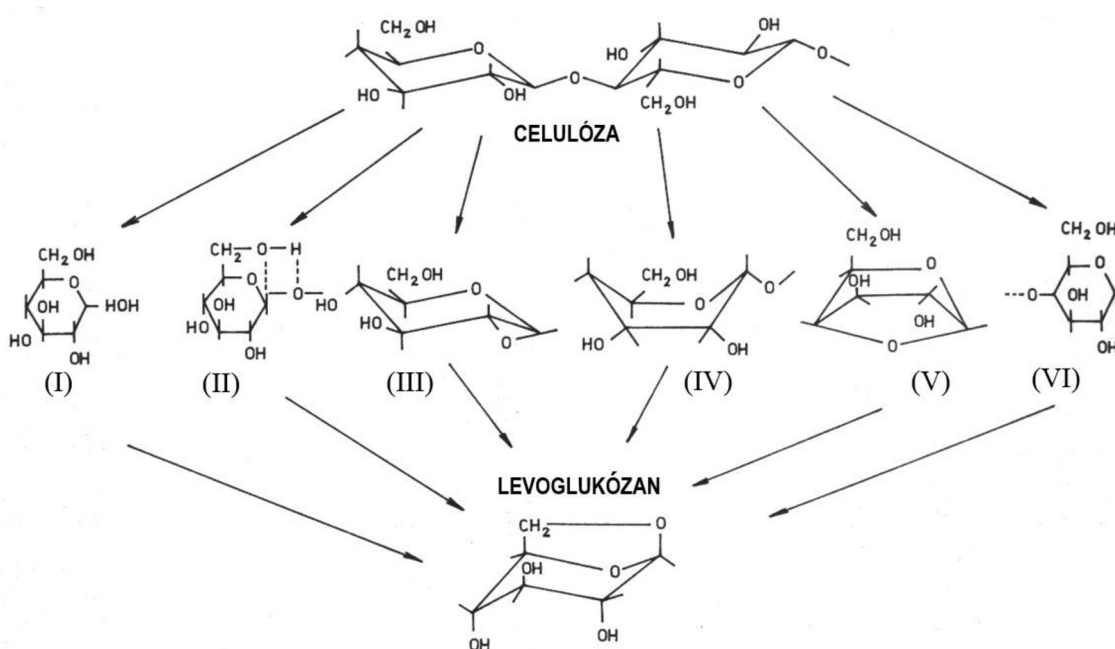
3.5.2 Celulóza

Je obecně známo, že celulóza je při vyšších teplotách odolnější než hemicelulóza, což je pravděpodobně v důsledku její krystalické struktury. Ke snižování jejího polymerizačního stupně dochází již za teploty 150 °C. To je pravděpodobně způsobeno amorfní částí celulózy, která je náchylnější na tepelný rozklad. K degradaci krystalického podílu celulózy dochází až vlivem teplot v rozmezí 300–340 °C (Kim a kol., 2001).

Odbouráváním amorfní části se zhoršuje přístup pro molekuly vody, díky čemuž klesá i rovnovážná vlhkost celulózy, resp. dřeva. Zahříváním celulózy v teplotním rozmezí 120 až 350 °C probíhají tři primární reakce: termooxidace, dehydratace a depolymerizace spojená s tvorbou glykozidů. Průběh těchto reakcí významně ovlivní i průběh degradace celulózy. Termooxidace a dehydratace probíhají zejména v amorfní

části celulózy. Současně probíhající depolymerizace se zastaví při hodnotě průměrného polymerizačního stupně 170 až 190 (Jurczykova a Kačík 2020).

Při teplotě nad 300 °C se dominantní reakcí celulózy stává právě její depolymerizace za tvorby levoglukózanu (Obr. 3) (Sanderman a Augustin, 1964). Jedná se o hlavní produkt vznikající termickou degradací krystalické celulózy. V této podobě je nehořlavý a s kyslíkem reagují až sekundární produkty vzniklé jeho termickou degradací (CO, CO₂). Ta probíhá při dalším postupném zvyšování teploty do oblasti 500 °C, zároveň se uvolňuje i H₂O. Vznikat mohou ale i dehtové látky a zuhelnatělý zbytek (Jurczykova a Kačík 2020).



Obr. 3. Hypotézy o termolytické degradaci celulózy za vzniku levoglukózanu (Bučko a kol., 1988)

Při termické modifikaci v prostředí vzduchu je degradace celulózy rychlejší z důvodu oxidace –OH skupin. Je také patrné její žloutnutí v důsledku uvolňování karbonylových skupin (Hill, 2006).

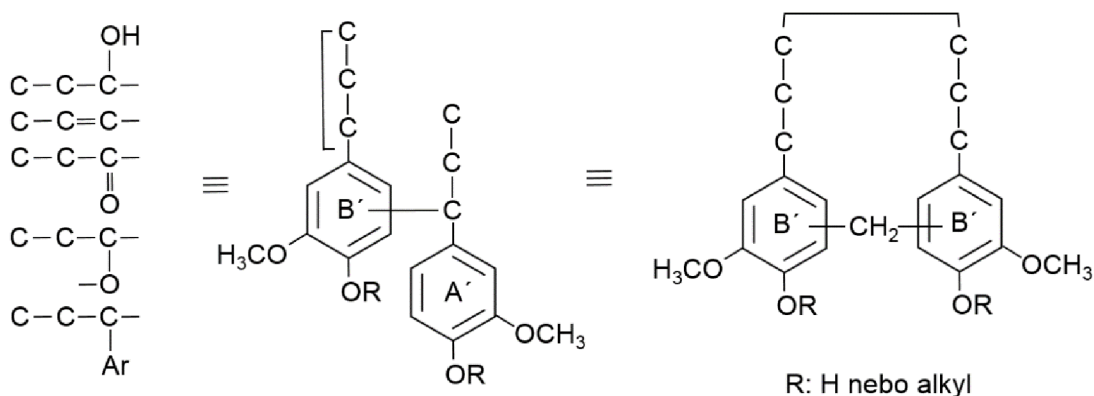
3.5.3 Lignin

Jedná se o nejstabilnější složku buněčné stěny dřeva vůči tepelnému působení. Jeho trojrozměrná benzoidní struktura významně odolává působení tepla. V důsledku rozkladu hemicelulóz a celulózy, roste procentuální zastoupení ligninu k objemu dřeva, přičemž významné změny jsou v jeho struktuře zaznamenány až při 280 °C a výše (Sarni a kol., 1990).

S rostoucí teplotou termické modifikace, dochází nejdříve k jeho plastifikaci, a to při teplotách 100–180 °C. Při zvýšení teploty na 180 °C, jsou patrné jeho chemické změny depolymerizačního a kondenzačního charakteru (Reinprecht a Vidholdová, 2008). S rostoucí teplotou se odštěpují některé jeho funkční skupiny (-COOH, -CHO, -OCOCH₃, -OH, -CH₃, -OCH₃, -CH₂OH). Nižší teploty způsobují štěpení vazeb ligninu (tzv. depolymerizace) a při vyšších teplotách převládají, již zmíněné, kondenzační reakce. Kačíková a kol. (2021), zjistili, že během termické modifikace (160, 180 a 210 °C) dřeva meranti, padouku a merbau, dochází v ligninu k současné degradační a kondenzační reakci, která převažuje při vyšších teplotách.

Na spojení ligninu se podílí dva odlišné typy vazeb: vazby uhlík-uhlík (C-C) a etherové vazby (C-O-C). Nejvíce náchylné jsou vazby etherové, alkyl-arylové a fenylglykozidové, jež se obvykle štěpí při teplotách 270–300 °C, případně nižších, jsou-li v ligninu přítomny volné -OH skupiny. Vazby C-C se štěpí při teplotách 325–330 °C, u rozvětvených řetězců opět i při nižších. Teploty v rozmezí 350–400 °C způsobují štěpení etherové vazby mezi methoxyly s aromatickým jádrem, což je způsobeno sterickými podmínkami v kondenzovaném systému (Kačík, 2000).

V důsledku termické modifikace nad 220 °C vznikají z ligninu difenylmethanové (DPM) typy strukturních jednotek (Obr. 4), které se snadno oxidují a vznikají barevné mezomerní chinonmethidy. Tyto DPM typy struktur výrazně ovlivňují barvu, reaktivitu a rozpustnost ligninové makromolekuly (Jurczykova a Kačík 2020).



Obr. 4. Dyfénylmethanový (DPM) typ strukturní jednotky ligninu (Jurczykova a Kačík, 2020)

3.5.4 Extraktivní látky

Kromě základních složek obsahuje dřevo také určité množství látek různého složení, které je možné ze dřeva získat vyextrahováním za použití různých rozpouštědel,

jimiž může být voda nebo rozpouštědla organického charakteru. Takto získané látky se nazývají extraktivní a jsou převážně organického původu. Vodorozpustné sacharidy a anorganické látky však také patří mezi extraktivní látky (Blažej a kol., 1975).

Množství extraktivních látek a jejich složení je různé pro různé druhy dřeva. Liší se i v závislosti na věku daného stromu, místě odběru vzorku (kořeny, jádro, běl, kůra, větve ap.), době těžby, podle stanoviště i na metodě stanovení jednotlivých složek. Tyto veličiny jsou také ovlivněny převládajícím druhem buněk ve dřevě. U parenchymatických buněk jsou obsaženy např. tuky a některé glukany, pokud se v epitelových buňkách nachází ve větším množství pryskyřičné kyseliny (Kačík a Solár, 1999; Solár, 2000).

Vlivem zvýšených teplot podléhají extraktivní látky různým fyzikálním a fyzikálně-chemickým změnám. Voskové, tukové a pryskyřičné látky se dostávají do kapalného i plynného stavu a migrují k vnějšímu povrchu dřeva. Nuopponen a kol. (2003) vystavili termické modifikaci v prostředí páry po dobu tří hodin prkno ze skotské borovice, což zapříčinilo migraci tuků a vosků podél axiálního parenchymu na povrch dřeva. V důsledku termické modifikace se mohou na povrchu dřeva vytvářet nevzhledné pryskyřičné skvrny, jež se pak odstraňují pomocí hoblováním (Hill, 2006).

Vysoké teploty přeměňují některé extraktivní látky na prchavé organické komponenty (VOC – volatile organic compounds), jež se ze dřeva vypaří. U termicky modifikovaného dřeva je snižená hladina emise terpenů, ale v porovnání s rostlým dřevem byly zjištěny vyšší emise kyseliny octové, vzniklé z acetylových skupin hemicelulóz (Mayes a Oksanen, 2002). Nové typy extraktivních látek se tvoří z hemicelulóz (2-furaldehyd apod.), z celulózy (laktony apod.) a z ligninu (kyselina mravenčí, metanol, monomerní deriváty fenolů apod.). Vznikají zejména už pod teplotou 195 °C, kdy ještě výrazněji nepodléhají kondenzaci. Je možné je vyextrahovat směsí nepochárných a středně polárních organických rozpouštědel (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Gašparík a kol. (2019) zjistili, že termická modifikace měla za následek zvýšení procentuálního zastoupení extraktivních látek, celulózy a ligninu v dřevě teaku a meranti. Podobně v eukalyptovém dřevě se zvýšilo procentuální zastoupení extraktivních látek, kdy téměř všechny původní extrakty zmizely a vznikly nové sloučeniny v důsledku degradace hemicelulóz a ligninu (Esteves a kol., 2008).

Extraktivní látky degradují při vysokých teplotách, ale nové extraktivní látky vznikají degradací hlavních složek dřeva (Kačíková a kol., 2013; Sikora a kol., 2018).

3.5.4.1 Druhy a rozpustnost extraktivních látek

Při stanovování podílu hlavních složek dřeva, se zpravidla odstraňují právě extraktivní látky, jejichž zastoupení může způsobovat odchylku hlavních složek. Extraktivní látky dělíme dle chemické povahy a struktury nebo podle polariry a s ní související dominantní rozpustnosti v rozpouštědlech. Nepochární rozpouštědla pro stanovení extraktiv jsou např. benzen, petroether, ether a toluen. Těmito rozpouštědly se odstraňují zejména tuky, mastné kyseliny a jejich estery, pryskyřice a pryskyřičné kyseliny, vosky a steroly. Jako polární rozpouštědlo se využívá voda (horká či studená), která odstraňuje soli a sacharidy. Polárním rozpouštědlem je také ethanol, který zbavuje dřevo tříslovin, barviv či glukosidů. Polární rozpouštědla dobře vnikají do buněčných prostor, díky čemuž částečně bobtná buněčná stěna. Rozpouští mastné a pryskyřičné kyseliny (pryskyřice a vosky), v menší míře také tuky, ale i část sacharidických látek, tříslovin a lignin nízkého polymeračního stupně (Červenka a kol., 1980).

3.6 Barva dřeva a její změna

Barva dřeva je zrakový vjem, jež je ovlivněn spektrálním složením odražených světelných paprsků. Z tohoto důvodu je velmi variabilní a liší se jak mezi různými druhy dřev, tak i v rámci jednoho stromu. Rozdílné barvy mají tedy často i jednotlivé kusy dřeva (Panshin a de Zeeuw, 1980).

V případě barvy se jedná o jeden z nejdůležitějších estetických znaků při výběru dřevěného výrobku do interiéru a exteriéru. Důraz je kladen také na její stálost. Barva, jako estetická vlastnost, je stejně jako mechanické vlastnosti ovlivněna chemickým složením a anatomickou strukturou dřeva. Rychlé a přesné určení barvy je v praxi využíváno například při sortimentaci přířezů s podmínkou nízké barevné rozdílnosti (Hrčka, 2008).

Dřevo je tvořeno hlavními stavebními složkami, jimiž jsou celulóza, hemicelulózy, lignin a velká skupina doprovodných složek dřeva (extraktiv), viz kapitola 3.5. Jako bílé se jeví celulóza a hemicelulózy, jelikož neabsorbují viditelné světlo. Přírodní lignin, získaný i minimálními chemickými a fyzikálními změnami, je bledě žluté barvy (Hon a Minemura, 2001). Tyto světlé odstíny jsou zpravidla překryty barvou extraktiv, které jsou výraznější a zásadně tak ovlivňují konečnou barvu dřeva.

Barvu dřeva však mohou velmi výrazně změnit někteří abiotičtí či biotičtí činitelé. Pro nás v této práci je nejvýznamější abiotický činitel postupně se zvyšující teplota

až do 220 °C, které se využívá při samotné termické modifikaci. Její vliv na barvu je popsán níže, v samostatné kapitole 3.6.2. Nejčastěji je změna barvy dřeva vyvolána vlivem světla při běžné expozici v atmosférických podmínkách (Kap. 3.6.1), dále pak zvýšenou vlhkostí či kontaktem s kovy (např. zamodrání dřeva dubu při kontaktu se železem). Mezi biotické činitele způsobující změnu barevnosti dřeva patří např. dřevokazné houby, mikroorganismy či hmyz.

3.6.1 Změna barvy dřeva vlivem světla

Čím dál více se začíná dřevo využívat i na venkovní účely a z toho důvodu se sleduje jeho chování při působení atmosférických podmínek. U slunečního záření má nejvýraznější vliv na barevné změny zejména jeho ultrafialová složka (UV – vlnová délka < 380 nm) (Tolvaj a kol., 2001; Hon, 2001). Největší část tohoto záření je absorbována ligninem (80-95 %), menší část (5-20 %) pohlcuje polysacharidická složka a pouhé 2 % připadají na extraktiva (Kuo a Hu, 1991). Čistá celulóza neabsorbuje světlo ve velkém rozsahu. Při její izolaci a čištění však dochází k absorpci zejména karbonylovými skupinami. Absorpce světla u hemicelulóz je podobná, jako u celulózy. Lignin absorbuje oproti celulóze a hemicelulóze mnohem více záření a podléhá degradaci, při které vznikají radikály a *o*- a *p*- chinony (Kačík a Tribulová, 2020). Proces degradace začíná fotodegradací ligninu, absorbcí fotonů ze slunečního světla chromofory ligninu (makromolekuly-konjugované karbonyly) atd. (Reinprecht a kol., 2018).

Při vystavení dřeva venkovnímu nebo umělému slunečnímu záření, i po relativně krátkou dobu, dochází k dobře pozorovatelným změnám jeho barvy a jasu. U většiny dřev se mění do žluta až hněda a to díky fotooxidaci ligninu a extraktiv. V exteriéru dochází následně i k šednutí povrchu v důsledku vyplavování hnědých rozkladných produktů ligninu (Feist a Hon, 1984). Nejméně stabilní složka dřeva vůči světlu - lignin je rozkládán v povrchových buňkách dřeva a jedná se čistě o povrchový jev. UV záření ani viditelné světlo nedokáže proniknout do hloubky větší než 75 µm, respektive 200 µm. Zjištěné ztmavnutí dřeva až do hloubky 2 mm je pravděpodobně způsobeno následnými řetězovými reakcemi volných radikálů (Hon, 2001).

3.6.2 Změna barvy dřeva vlivem termické modifikace

Mezi fyzikální vlastnosti, které vlivem termické modifikace procházejí změnami patří například: barva, vůně, hmotnost, hustota, vlhkost, hygroskopicitata, rozměrová stabilita, tepelně izolační vlastnosti a akustické vlastnosti.

Rozlišovací a charakteristický znak termické modifikace je změna barvy, závislá na druhu dřeva a podmínkách modifikace (zejména teplota a doba trvání). Obecné pravidlo říká, že zvýšení teploty a doby trvání modifikace vede k výraznému tmavnutí dřeva (Srinivas and Pandey, 2012). Barva dřeva se stává tmavší a červenější s rostoucí teplotou v důsledku tvorby chromoforů, a to zejména v ligninu (Zhang a kol., 2018). Na termicky modifikovaném dřevě vznikají žluto-hnědé až hnědo-černé odstíny, přičemž s rostoucí dobou a teplotou termické modifikace, získává dřevo stále tmavší barvu. Při technologii OHT-Wood, získává dřevo nejen specifickou barvu, ale také lesk (Reinprecht a Vidholdová, 2008).

Barva je dána spíše odlišností jednotlivých složek dřeva než jejich množstvím. Příkladem je celulóza, jež je bílé barvy a její obsah ve dřevě je nejvyšší, ale její barvu často překrývají výraznější extraktivní látky a lignin, jehož obsah ve dřevě je nižší (Požgaj a kol. 1997).

Tropická dřeva mají odlišnou strukturu, v porovnání s dřevem pocházejícím z mírného pásma a tepelné zpracování nemusí mít na jejich vlastnosti takový vliv. Mezi tropická dřeva patří zároveň velké množství, jejichž tepelné zpracování nebylo dosud dostatečně prozkoumáno. To se týká nejen fyzikálních a mechanických vlastností, ale i barevných změn (Gašparík a kol., 2019). Vliv termické modifikace na barvu některých tropických dřev je popsán v kapitole 3.4.

Barevné změny souvisí také s prostředím termické modifikace. Syrjänen a Kangas (2000), vyzorovali, že u termicky modifikovaného dřeva v prostředí vzduchu, byly zaznamenány vyšší barevné změny, než při modifikaci v prostředí dusíku. U výrobků, umístěných do exteriéru a neošetřených oleji či UV-stabilizéry, dochází časem k jejich zešednutí

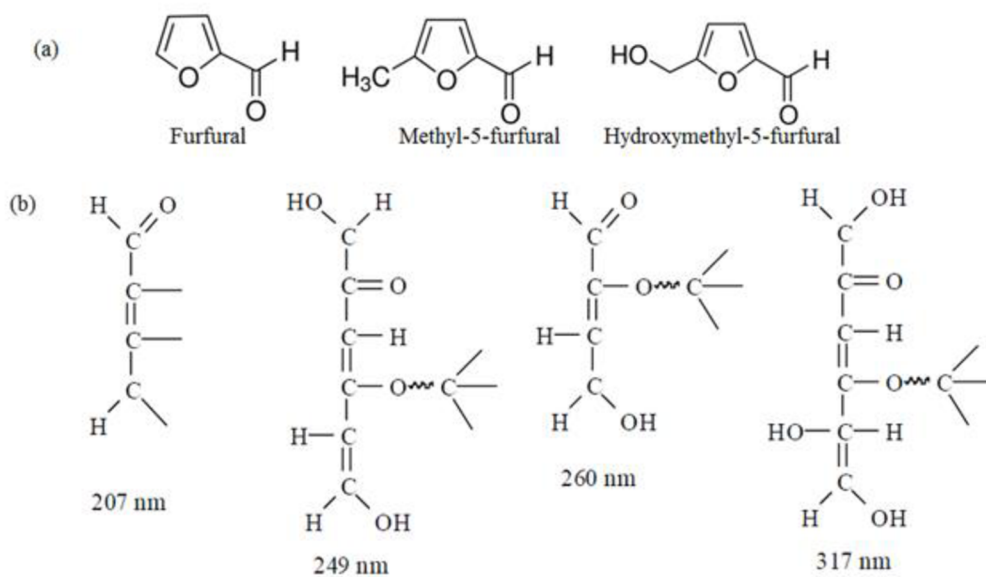
3.7 Chemie chromoforů

Dřevo je poměrně dobrý absorbér světla a je schopno interagovat s řadou vlnových délek elektromagnetického záření, a to díky široké škále chromoforů spojených s jeho základními složkami (Hon 1981; Launer, Wilson 1943). K absorpčnímu koeficientu dřeva přispívají jednotlivé složky přibližně následujícím způsobem: lignin (80-95 %), sacharidy, resp. jejich degradační produkty (5-20 %) a extraktivní látky (kolem 2 %, u tropických dřev však významněji) (Norrström 1969, Falkehad a kol. 1966).

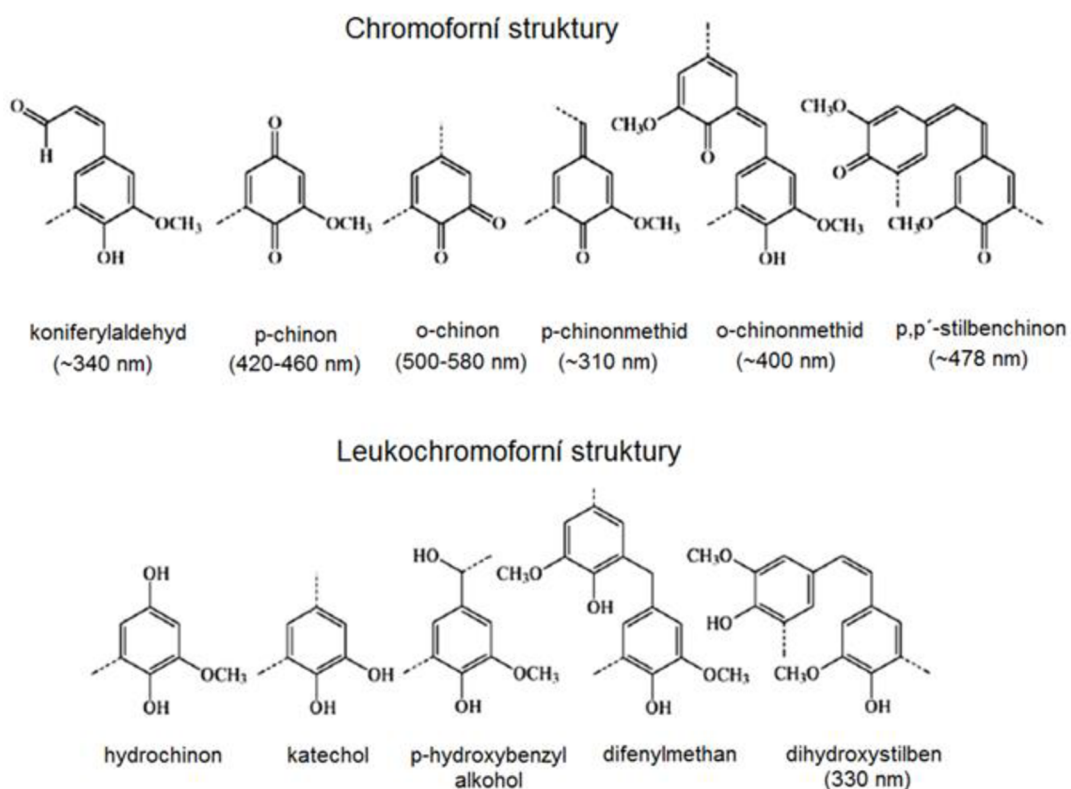
Chromofory představují skupiny atomů nebo části molekul, způsobujících barevnost materiálu, a to právě v důsledku absorpce elektromagnetického vlnění určitých vlnových délek. Příkladem mohou být furanové deriváty, redukované struktury chinonů, chinonstilbeny, stilbeny, katecholy a obecně dvojně vazby a karbonylové skupiny konjugované s benzenovým jádrem, jejichž účinek může být ještě zvýšen auxochromy. Ty představují charakteristické skupiny, jež v blízkosti chromoforů způsobují posun absorpce světla, což má vliv na změnu barvy či odstínu. Příkladem auxochromů mohou být různé zásadité i kyselé skupiny, jako např. -OH, -OCH₃, -COOH. Chromofory vznikají i během přirozeného, či uměle vyvolaného stárnutí, mohou být navázány na dřevěnou matici různými způsoby, buď kovalentně nebo jen jednoduše adsorpcí a mohou se vyskytovat na povrchu nebo ve vnitřní struktuře (Rosenau a kol., 2008). Koncentrace chromoforních struktur je obecně extrémně nízká, ale vzhledem k jejich vysokému extinkčnímu koeficientu jsou však snadno patrné (jeví se jako žloutnutí) (Reeve 1996).

Za příčinu vzniku chromoforů při tepelném zpracování dřeva jsou považovány především oxidační a hydrolytické reakce včetně depolymerizace, které mění vzhled i chemické vlastnosti dřeva. Pokud je přítomna vlhkost, jsou hydrolytické reakce obecně považovány za dominantní proces (Tribulová a kol., 2016). Tvorba nejběžnějších primárních chromoforů do značné míry nezávislá na konkrétním zdroji dřeva je způsobena stresovými reakcemi (oxidačními, hydrolytickými, tepelnými) základních složek dřeva (Ledl, Schleicher 1990).

Na Obr. 6 jsou znázorněny chromoforní struktury vznikající degradací polysacharidů a na Obr. 5 chromofory a leukochromofory (potenciální chromofory vznikající v důsledku oxidace) typické pro lignin (Jurczykova a Kačík, 2020).



Obr. 6. Chromoforní skupiny vznikající degradaci polysacharidů a) deriváty furfalu b) konjugované nenasycené oxo-sloučeniny s uvedenými absorpčními maximy (Hodge 1967, Ziobro 1990)



Obr. 5. Chromoforní a leukochromoforní struktury, vznikající z ligninu a jejich absorpční maxima (Polcin, Rapson 1971)

3.8 Hodnocení barevnosti a chromoforů ve dřevě

Nejčastěji (Huang a kol. 2012; Srinivas, Pandey 2012; Bracík a kol. 2015; Gašparík a kol. 2019; Gaff a kol. 2023) jsou barevné změny dřeva způsobené termickou modifikací nebo povětrnostními vlivy popsány metodou CIE $L^*a^*b^*$, která určuje světlost (L^*), červenost (a^*) a žlutost (b^*) a následně se vypočítává celkový barevný rozdíl ΔE . Několik z výše uvedených autorů se zabývá žloutnutím nebo změnou jasu modifikovaného dřeva, což ukazuje, že jsou tato měření užitečná pro charakterizaci fotodegradace lignocelulózových povrchů. Právě žloutnutí lignocelulózových materiálů a povrchů dřeva ukazuje na změny ve struktuře ligninu, holocelulózy a některých významných extraktivních látek.

UV-Vis DR spektroskopie nám poskytuje nástroj pro obecnou charakterizaci chromoforů dřeva a změny jejich koncentrace korelující s odbarvením dřeva během chemického a mokro-tepelného zpracování (Chen a kol. 2012, Tribulová a kol. 2016). Ukázalo se, že celulóza a hemicelulózy mají relativně nízkou absorpci jak ve viditelné, tak v ultrafialové oblasti. Na druhé straně lignin má nízkou absorpci ve viditelné oblasti vlnových délek, ale rychle se zvyšuje s klesající vlnovou délkou do ultrafialových oblastí (Hartler, Norrström 1969; Norrström 1972). Z UV-Vis DR spekter lze vůči referenčnímu vzork také vypočítat tzv. PC number (reverzi jasu). Tento parametr se využívá především v hodnocení buničín, je však možné aplikovat ho i na dřevo. V práci autorů Agarwal a McSweeney (1997) byly nalezeny lineární korelace mezi těmito hodnotami reverze jasu a žloutnutím termomechanických buničín. Je známo, že reverze jasu je lineárně úměrná koncentraci chromoforů (Cunkle a kol. 1999).

UV-Vis DR ve spojení s FTIR spektroskopií v oblasti hodnocení barevných změn dřeva využili např. Cirule (2016) nebo Kačík a kol. (2022). Forsskåhl a kol. (1995) studovali chromofory v buničinách pomocí hloubkového profilování pomocí fluorescence, UV-Vis difúzní reflektance a FTIR spektroskopie. Nicméně jejich práce nepředkládá srovnání ani korelaci mezi FTIR a UV-Vis DR spektry. Agarwal a Atalla (1994) hodnotí chromofory v buničinách technikou UV-rezonanční Ramanovy spektroskopie (UV-RR), Loureiro a kol. (2010) navíc ve spojení s UV-Vis spektroskopií v režimu difúzní reflektance. Vhodným nástrojem pro kvalitativní analýzu chromoforů i leukochromů se jeví NMR spektroskopie (Argyropoulos, Heitner 1994), opět možná i ve spojení s UV-Vis spektroskopií v režimu difúzní reflektance (Johansson 2002).

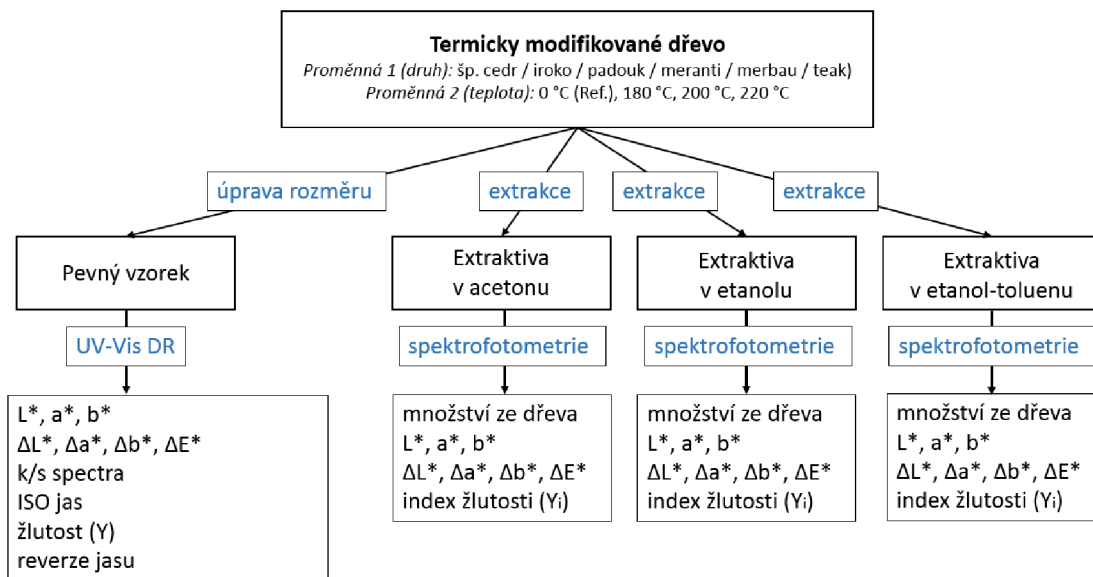
4 Metodika

Tato kapitola popisuje přípravu vzorků analyzovaných dřev (tj. podkapitola 4.1 termickou modifikaci, 4.2 přípravu vhodného rozměru pevných vzorků pro spektrální metody měření a 4.3 izolaci extraktivních látek pro spektrofotometrické hodnocení). Konkrétně byla měření prováděna na 6 exotických dřevěch: španělský cedr, iroko, padouk, meranti, merbau a teak. Sedmý vzorek byl vypuštěn, kvůli jeho druhové nejasnosti. Charakteristika jednotlivých exotických dřev, včetně obrázků, se nachází v Příloze 1 této diplomové práce. Vybrané vzorky dřeva byly pro diplomovou práci poskytnuty Katedrou pro zpracování dřeva a biomateriálů na FLD ČZU v Praze.

V části Metody měření (Kap. 4.4), jsou pak popsány jednotlivé metody používané k hodnocení barevnosti a kvantitativního obsahu chromoforních skupin včetně souvisejících výpočtů (tj. UV-Vis difúzní reflektance pevných vzorků, spektrofotometrie extraktivních látek v kapalně fázi).

Kap. 4.5, představuje metody použité ke zpracování a vyhodnocení všech získaných dat.

Veškeré experimenty byly provedeny dle schématu na Obr. 7.



Obr. 7. Návrh experimentu pro analýzu barevnosti a kvantitativního množství chromoforních skupin v termicky modifikovaném dřevě

4.1 Termická modifikace zkušebních těles

Radiálně nařezané vzorky o rozměrech 20 x 20 x 300 mm (r x t x l), byly pro každý druh dřeva rozděleny do 4 skupin. Jedna skupina byla ponechána jako referenční a zbylé tři byly určeny pro termickou modifikaci teplotami 180, 200 a 220 °C.

Takto připravená zkušební tělesa byla termicky modifikována v termokomoře značky Katres (Kostelec nad Černými lesy - ČZU). Termická modifikace byla provedena ve třech fázích, a to podle principu metody Thermowood[®], jež je licencovaná mezinárodní asociací (International Thermowood Association) ve Finsku.

Vzorky byly v první fázi postupně zahřívány a vysoušeny na 0% vlhkost, a to až do teploty 180, 200 nebo 220 °C. Po dosažení těchto teplot byla potřebná teplota udržována po dobu 3 hodin. Posléze navazoval krok postupného ochlazování komory a klimatizování, pro dosažení teploty okolo 40 °C a vlhkosti 4-7 %. Následně byla komora otevřena a vzorky byly vyndány.

Pro přehlednost a prevenci proti záměně, byly veškeré vzorky označeny zkratkou příslušného dřeva a teplotou termické modifikace. SC – španělský cedr, IR – iroko, PA – padouk, MT – meranti, MB – merbau, TE – teak. Příklad: MB-200 (merbau termicky modifikované při 200 °C), IR-220 (iroko termicky modifikované při 220 °C) atd.

4.2 Příprava pevných vzorků pro měření UV-Vis difúzní reflektance

Z referenčních a termicky modifikovaných vzorků jednotlivých dřev byly z důvodu snazší manipulace a měření na přístroji, odříznuty pomocí čepové pilky ZONA 35-300 vzorky o rozměrech 3 x 20 x 30 mm (Obr. 8). Od každého dřeva při dané modifikaci bylo tímto způsobem připraveno 5 vzorků, na kterých měření probíhalo. Vzorky byly opět důkladně označeny dle výše uvedeného systému, nyní s pořadovým číslem 1-5.



Obr. 8. Vzorky exotických dřev, pro měření UV-Vis difúzní reflektance

4.3 Příprava vzorků extraktivních látek pro spektrofotometrické měření

Pro účely této diplomové práce byly pro stanovení extraktivních látek (Obr. 9) využity metody stanovení do acetonu (C_3H_6O), ethanolu (C_2H_6O) a ethanol-toluenové směsi ($C_2H_6O - C_7H_8$). Tato rozpouštědla byla zvolena, jelikož každé z nich je schopno extrahovat ze dřeva jiné látky.

Ze všech referenčních a termicky modifikovaných vzorků jednotlivých dřev, byla nejprve část dezintegrována (rozemleta) pomocí nožového mlýnu (MF 10 BASIC,

Německo) a následně proseta přes normovanou sadu sít. Pro chemické analýzy byla použita frakce, která propadla sítím 3,15 mm a zůstala na síti 0,25 mm. Od každého dřeva při dané modifikaci byly tímto způsobem připraveny 2 vzorky, na kterých měření probíhalo. Ke standardnímu značení (Kap. 4.1), přibýlo označení typu extraktiva (E-Ac – extraktiva v acetonu, E-Et – extraktiva v etanolu, E-Et-To – extraktiva v etanol-toluenové směsi) a pořadové číslo 1-2.



Obr. 9. Extrakce z referenčních vzorků vybraných tropických dřev, do acetonu, ethanolu a ethanol toluenu

4.3.1 Extraktivní látky stanovené acetonem

Využití acetonu (C_3H_6O) k extrakcím je převážně kvůli jeho nízkému bodu varu, jehož hodnota je $56\text{ }^{\circ}C$. Ze vzorku odstraňuje mastné a pryskyřičné kyseliny a steroly (Červenka a kol., 1980). Extrakce do acetonu probíhá podle Tappi T 280 pm-99 (Tappi, 1999) a Tappi T 280 wd-06 (Tappi, 2015).

Před extrakcí jsou nejprve zváženy prázdné frity a prázdné baňky. Hmotnost dezintegrovaného vzorku dřeva je cca 2 g. Do baňky je nalito 230 ml acetonu. Dále se sestaví Soxhletova aparatura (Obr. 10).



Obr. 10. Soxhletova aparatura (1 - varná baňka, 2 - extrakční nástavce podle Soxhleta, 3 - fritra se vzorkem, 4 - chladič)

Otevřeme přívod vodovodní vody do chladiče a nastavíme příkon topného hnízda, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a aby bylo za 1 hodinu dosaženo 4 extrakčních cyklů. Celková doba extrakce je 5 hodin. Po ukončení je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena a zvážena. Množství extraktu je dopočítáno dle následující rovnice:

$$x_{eA} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (1)$$

kde Δm je v % a značí rozdíl hmotnosti ve varné baňce v g a hodnota $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suché navážky dřeva, použité pro extrakci. Absolutně suchého stavu bylo dosaženo jeho vystavením teplotě 105 °C, po dobu 4 hodin. Po sušení byl vzorek umístěn do exsikátoru a po vychladnutí byl zvážen. (Hájková a kol., 2021 a 2023).

4.3.2 Extraktivní látky stanovené ethanolem

Dalším polárním rozpouštědlem je ethanol (C_2H_6O), který ze vzorku uvolňuje třísloviny, glykosidy či barviva (Červenka a kol., 1980). Při extrakce do ethanolu jsou postupy stejné, jako při extrakci do acetonu (Kap. 4.3.1).

Hmotnost dezintegrovaného vzorku dřeva je cca 2 g. Do varné baňky nalijeme cca 230 ml ethanolu. Sestavíme Soxhletovu aparaturu (Obr. 10) a pustíme přívod vodovodní vody do chladiče. Dále nastavíme příkon topného hnízda, a to tak, aby docházelo ke 4 extrakčním cyklům za hodinu a celková doba extrakce činila 6 hodin. Po ukončení procesu extrakce je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena a zvážena. Množství extraktu je dopočítáno dle rovnice:

$$x_{eE} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (2)$$

kdy jednotka a označení hmotností je shodné, jako v případě extrakce do acetonu (Kap. 4.3.1) (Hájková a kol., 2021 a 2023).

4.3.3 Extraktivní látky stanovené ethanol-toluenovou směsí

Výhodou této směsi je její nekarcinogenita, jelikož neobsahuje benzen. Použité chemikálie jsou ethanol (C_2H_6O) a toluen (C_7H_8). Pomocí této směsi je možné ze dřeva vyextrahovat i látky pryskyřičného charakteru (Milichovský at al., 1979). Stanovení probíhá podle normy Tappi T 5 wd-73 (Tappi, 2015) a Tappi T 6 wd-73 (Tappi, 2015).

Při získávání extraktivních látek pomocí ethanolu a toluenu jsou nejprve zváženy prázdné frity a baňky, s přesností na 4 desetinná místa. Hmotnost dezintegrovaného vzorku dřeva při dávkování činí cca 2 g. Směs ethanolu a toluenu je namíchána v poměru 7:3. Do varné baňky je nalito 230 ml této směsi. Dalším krokem je sestavení Soxhletovy aparatury (Obr. 10). Otevřeme přívod vodovodní vody do chladiče a nastavíme příkon topného hnízda, aby docházelo k varu rozpouštědla za atmosférického tlaku a aby bylo za 1 hodinu dosaženo 4 extrakčních cyklů. Celková doba extrakce je 6 hodin. Po ukončení je vzorek sušen a baňka odpařena, vysušena a zvážena. Množství extraktu bylo dopočítáno dle následující rovnice:

$$x_{eET} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} \cdot 100, \quad (3)$$

Kdy jednotka a označení hmotností je shodné, jako v případě extrakce do acetonu (Kap. 4.3.1) (Hájková a kol., 2021 a 2023).

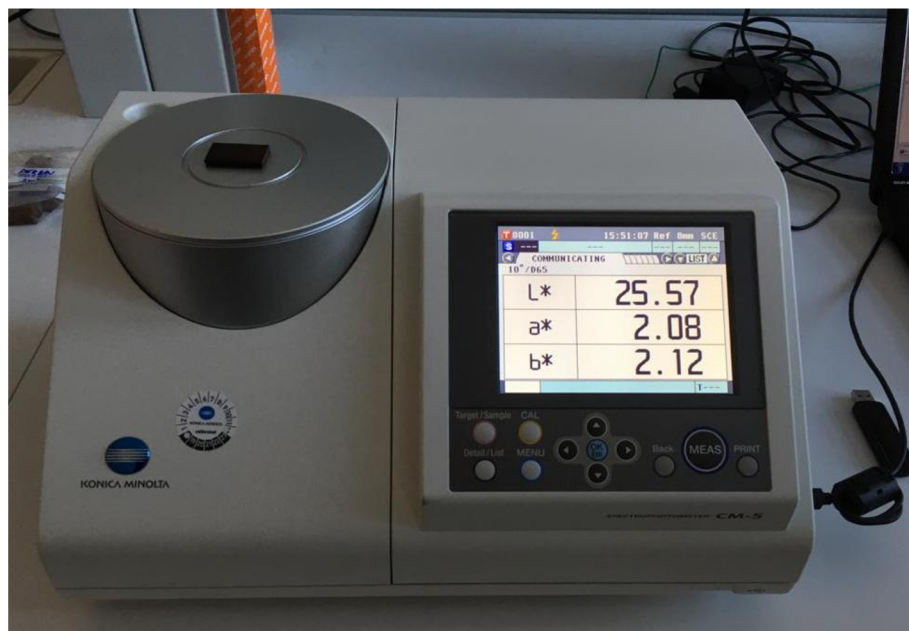
4.4 Metody měření

V této kapitole je popsáno, jakým způsobem a na jakých přístrojích byla jednotlivá měření prováděna. Součástí jsou také vzorce pro výpočet sledovaných charakteristik.

4.4.1 UV-Vis difúzní reflektance na vybraných vzorcích exotických dřev

Charakteristiky popisující barevnost vzorku (L^* , a^* , b^*), k/s spectra, ISO jas a žlutost (Y) byly naměřeny pomocí spektrofotometru Konica Minolta CM-5 (Obr. 11), a to na Technické univerzitě ve Zvolenu, ve spolupráci s panem doc. Ing. Richardem Hřčkou, PhD. Z naměřených údajů byly následně dopočteny parametry ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a reverze jasu.

Vzorky byly před měřením klimatizovány při pokojové teplotě 23 °C a relativní vlhkosti vzduchu 55 %. Před měřením byla provedena automatická kalibrace na nulu a na bílou. Hodnota pozorovatele byla nastavena na 2°, při použití osvětlovače D65 (ISO 2470-2). Samotné měření probíhalo umístěním vzorku na port o průměru 8 mm, opačnou plochou, než byl veden řez čepovou pilkou a zmáčknutím tlačítka „měření“ (Obr. 11).



Obr. 11. Měření barvy, UV-Vis difúzní reflektance a žlutosti exotických dřev, na spektrofotometru Konica Minolta CM-5

Tímto byly získány jak hodnoty L^* , a^* , b^* , určující barvu vzorku, tak i charakteristiky difúzní reflektance SCI (Specular Component Included - uvažující i odraz), jimiž jsou hodnoty: k/s pro 360-740 nm, žlutost Y a ISO jas.

Veličiny žlutosti a jasu byly poskytnuty přístrojem Konica Minolta CM-5 při měření a nebylo třeba je dopočítávat. Žlutost je atribut vnímání barev, podle něhož je barva dřeva posouzena jako odchylka od bezbarvé či preferované bílé, směrem ke žluté. Index žlutosti YI je potom vypočítané číslo ze spektrofotometrických dat a udává nám stupeň odchylky barvy dřeva od bezbarvé nebo od preferované bílé, směrem ke žluté (ASTM E313, 2015). ISO jas (2470-1) udává skutečné procento světla odraženého od vzorku dřeva při 457 nm (Sappi North America, 2017).

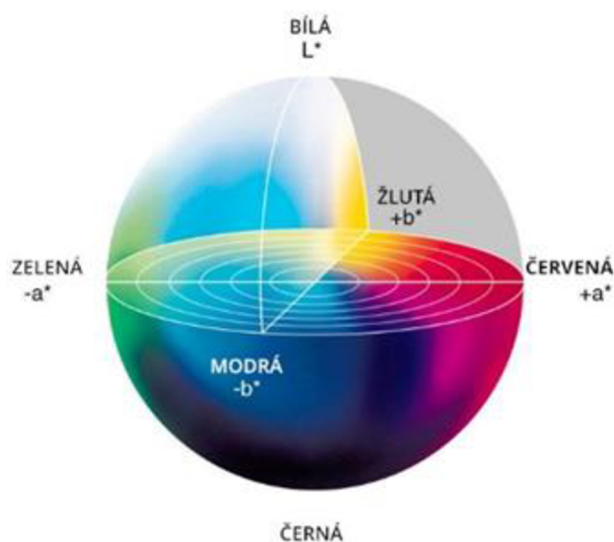
U každého vzorku dřeva bylo měření opakováno na 7 místech a hodnoty jednotlivých charakteristik byly zaznamenány a zprůměrovány v excelovém souboru včetně uvedení směrodatné odchylky.

4.4.1.1 Výpočet celkové změny barvy (ΔE^*)

Barevný prostor je popsán trojosým pravouhlým systémem CIE L^* , a^* , b^* (Obr. 12), který charakterizuje barvu – její jas, odstín a sytost. K tomu slouží 3 osy, kde:

- L^* - vyjadřuje jas v % (0 % černá, 100 % bílá)
- a^* (červenost) - osa udávající vztah mezi červenou (+60) a zelenou (-60)
- b^* (žlutost) - osa udávající vztah mezi žlutou (+60) a modrou (-60)

(LAB-Kopina, 2022)



Obr. 12. Barevný prostor – systém CIE L^* , a^* , b^* (LAB-Kopina, 2022)

Celková barevná změna ΔE^* byla vypočítána za použití barevného systému CIE L^* , a^* , b^* a v souladu s CIE č. 15, ISO 7724/1, ISO 11664-6 (2014), ISO 11664-2 (2022) a ISO 11664-4 (2019). Výpočet byl proveden podle následujícího vzorce:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}, \quad (4)$$

kde ΔE^* představuje celkovou barevnou změnu mezi referenčním (20 °C) a termicky modifikovaným vzorkem (180 °C, 200 °C a 220 °C). ΔL^* , Δa^* a Δb^* jsou potom změny těchto parametrů mezi referenčním (20 °C) a termicky modifikovaným vzorkem (180 °C, 200 °C a 220 °C) (Gašparík a kol., 2019). Podle velikosti hodnoty ΔE^* , můžeme celkovou barevnou změnu ohodnotit následujícími způsoby (Tab. 1).

Tab. 1. Hodnoty parametru ΔE^* v závislosti na celkové změně barvy (Cui a kol. 2004)

$0,5 > \Delta E^* > 0$	Zanedbatelné barevné změny
$0,5 < \Delta E^* < 1,5$	Mírné barevné změny
$1,5 < \Delta E^* < 3,0$	Znatelné barevné změny
$3,0 < \Delta E^* < 6,0$	Citelné barevné změny
$6,0 < \Delta E^* < 12$	Velmi citelné barevné změny
$\Delta E^* > 12$	Celková změna barvy

4.4.1.2 Výpočet reverze jasu

Reverze jasu je také, hlavně v celulózo-papírenském průmyslu, uváděna jako Post colour (PC) number a je možné jí vypočítat z následujícího vzorce ze spektra naměřené difúzní reflektance:

$$PC\ Number = 100 \times \left(\frac{K}{S} \text{ after modif.} - \frac{K}{S} \text{ ref.} \right), \quad \text{kde } \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{457})^2}{2R_{457}}, \quad (5)$$

kde R_{457} odkazuje na reflektanci (jas) při vlnové délce 457 nm, K je koeficient absorpce a S je koeficient rozptylu. V našem případě jsme získali rovnou hodnoty k/s vynesím vlnové délky 457 nm v grafech závislosti k/s na vlnové délce (Kap. 5) (Lähdtie a kol., 2009; Schmidt a Heitner, 1999).

4.4.2 Spektroskopické měření extraktivních látek v kapalně fázi

Za pomoci spektroskopického měření byly stanoveny charakteristiky popisující barevnost vzorku (L^* , a^* , b^*) a index žlutosti a následně dopočteny parametry ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* . Měření bylo realizováno v chemické laboratoři FLD ČZU v Praze na UV-VIS spektrofotometru HACH DR 6000 (Obr. 13).

Vzorky rozpuštěných extraktivních látek (celkem 2 x 24 pro aceton, 2 x 24 pro etanol a 2 x 24 pro etanol-toluen) byly převedeny ze zásobních uzavíratelných zkumavek do obdélníkové kyvety o straně 10 mm, ve které byly měřeny (Obr. 13). Kalibrace přístroje byla automatická na kyvetě s čistou vodou. Měření probíhalo na každém vzorku jednou a naměřené hodnoty byly zaznamenány do excelového souboru. Po každém měření bylo nutné kyvetu důkladně vypláchnout od zbytků extraktu. Celkové změny barvy ΔE^* byly vypočítány dle vzorce (1) a hodnoceny, viz (Kap. 4.4.1.1).



Obr. 13. Měření barvy a žlutosti u extraktů v kapalně fázi vybraných exotických dřev na UV-VIS spektrofotometru HACH DR 6000

4.5 Vyhodnocování naměřených dat

Veškerá naměřená data a vypočítané hodnoty byly v první fázi zpracovány pomocí programu MS Excel (tabulky, sloupcové grafy a spojnicové grafy, resp. UV-Vis DR spektra) a v rámci statistického zpracování i pomocí softwaru TIBCO Statistica - verze 14, za použití níže uvedených statistických metod.

4.5.1 Statistické vyhodnocení

V práci byly použity následující statistické metody:

Korelace (přesněji Pearsonův korelační koeficient) byla využita pro zjištění, které veličiny mají nejsilnější závislost s parametrem žlutosti dřeva. Čím více se absolutní hodnota korelace blíží jedné, tím užší vztah k sobě vyšetřované veličiny mají. Pokud si vykreslíme bodový graf těchto silně korelovaných veličin, budou body ležet blízko přímky (lineární závislost).

Pro určení funkcionálního vztahu mezi žlutostí dřeva a ostatními veličinami souvisejícími s barevností, byla použita **regresní analýza**.

Dalším cílem bylo obecně zjistit, která dřeva a při jaké teplotě modifikace jsou si podobná, resp. mají podobné vlastnosti. Vzali jsme v úvahu průměrné hodnoty jednotlivých atributů pro všechny měřené veličiny, které jsme brali jako vlastnosti jednotlivých dřev. Nepoužili jsme pro dřevo dopočítávané veličiny ISO brightness, yellowness a také veškeré veličiny vztažené k referenčnímu vzorku (tedy „delta“

veličiny), jelikož hodnoty nejsou mezi jednotlivými dřev porovnatelné. Jelikož bylo měřených veličin velké množství, provedli jsme nejprve redukci prostoru veličin pomocí metody hlavních komponent. Následně na třech hlavních komponentách byla provedena **shluková analýza (PCA)** metodou k-průměrů (k-means), kde počet shluků byl automaticky určen softwarem pomocí křížového ověření (cross validation). Výsledkem je zařazení vzorků do pěti skupin.

Statistické vyhodnocení bylo provedeno také za použití koeficientu korelace r , jež poukazuje na těsnost vztahu mezi dvěma proměnnými. Pro vyhodnocení byly použity také hodnoty koeficientu determinace r^2 :

- $r^2 < 10\%$ - nízká závislost,
- $10\% \leq r^2 < 25\%$ - mírná závislost,
- $25\% \leq r^2 < 50\%$ - významná závislost,
- $50\% \leq r^2 < 80\%$ - vysoká závislost,
- $80\% \leq r^2$ - velmi vysoká závislost (Corleto a kol., 2020).

5 Výsledky a diskuze

Tato kapitola obsahuje grafy a tabulky vytvořené z naměřených a dopočítaných hodnot pomocí programu MS Excel a softwaru TIBCO Statistica, verze 14. Pro zjednodušení je v některých částech této kapitoly (především v grafech) využíváno následující označení u jednotlivých 24 vzorků dřeva: SC – španělský cedr, IR–roko, PA – padouk, MT – meranti, MB – merbau, TE – teak. Číslice za zkratkou dřeva (20, 180, 200, 220) udává teplotu modifikace ve °C, resp. referenční vzorek (T = 20 °C).

5.1 Měření barevnosti a kvantitativní hodnocení chromoforních skupin u vzorků dřeva

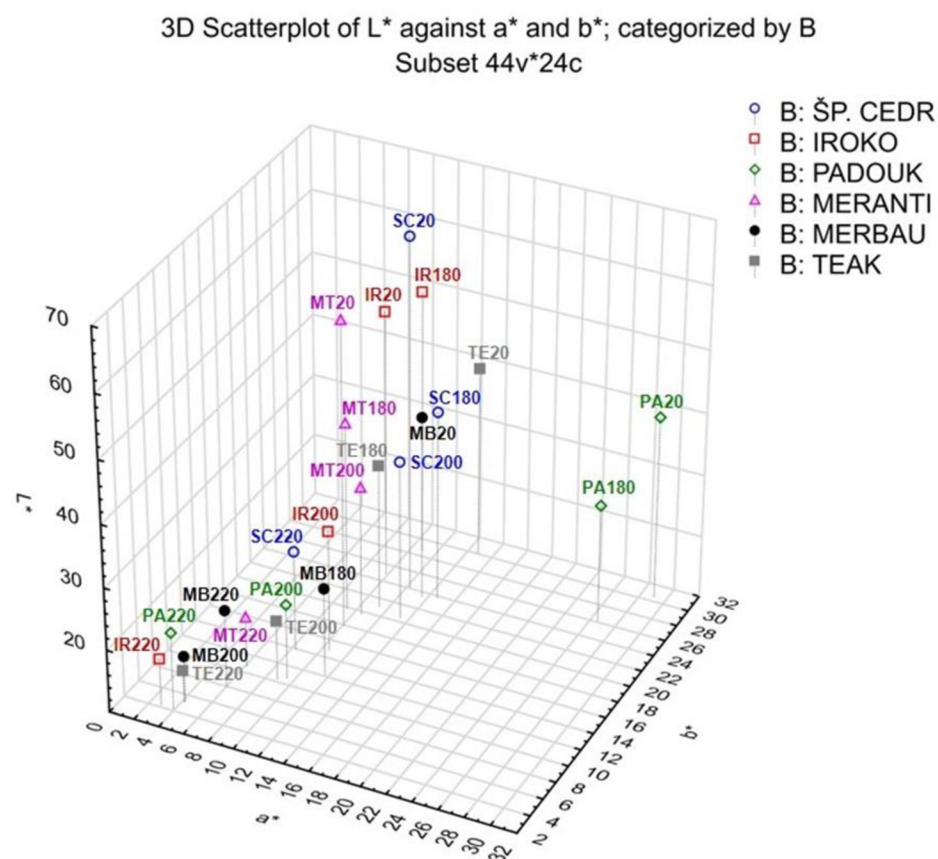
5.1.1 Hodnocení barevnosti pomocí barevného prostoru CIE Lab včetně ΔE^*

Tab. 2. Naměřené (L^* , a^* , b^*) a dopočítané (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^*) hodnoty barevnosti pro vzorky vybraných druhů termicky modifikovaných dřev

Vzorek dřeva	Teplota modifikace	L^*	Sm.odch. \pm	a^*	Sm.odch. \pm	b^*	Sm.odch. \pm	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
ŠP. CEDR	Ref.	66,32	0,34	12,24	0,14	24,10	0,14	x	x	x	x
	T=180 °C	40,42	0,68	14,67	0,25	23,78	0,46	-25,90	2,44	-0,32	26,02
	T=200 °C	35,49	0,79	13,33	0,09	20,49	0,14	-30,83	1,09	-3,61	31,06
	T=220 °C	26,00	0,60	8,30	0,29	13,93	0,47	-40,33	-3,94	-10,17	41,77
IROKO	Ref.	52,58	1,26	9,81	0,14	24,93	1,23	x	x	x	x
	T=180 °C	52,27	0,61	10,86	0,25	28,69	0,30	-0,31	1,05	3,76	3,92
	T=200 °C	29,44	0,79	10,58	0,41	14,86	1,16	-23,15	0,77	-10,07	25,25
	T=220 °C	17,52	1,07	2,91	0,36	4,19	0,50	-35,07	-6,90	-20,74	41,32
PADOUK	Ref.	39,45	0,81	29,00	0,73	30,57	1,35	x	x	x	x
	T=180 °C	28,89	0,87	26,53	0,40	26,19	0,62	-10,56	-2,47	-4,38	11,70
	T=200 °C	22,03	0,41	9,44	0,42	10,68	0,74	-17,42	-19,57	-19,90	32,90
	T=220 °C	22,40	0,51	3,92	0,30	4,17	0,28	-17,05	-25,08	-26,41	40,21
MERANTI	Ref.	58,96	0,31	10,09	0,21	17,91	0,24	x	x	x	x
	T=180 °C	40,25	1,17	9,26	0,49	19,91	1,06	-18,71	-0,83	2,00	18,83
	T=200 °C	30,87	1,12	10,57	0,42	19,68	0,84	-28,09	0,48	1,77	28,15
	T=220 °C	18,09	1,11	6,13	0,72	10,67	1,79	-40,87	-3,96	-7,24	41,70
MERBAU	Ref.	39,29	3,26	13,54	0,91	23,50	4,55	x	x	x	x
	T=180 °C	24,13	0,29	11,70	0,33	12,11	0,39	-15,17	-1,84	-11,39	19,06
	T=200 °C	17,43	0,91	4,24	0,51	5,24	0,13	-21,87	-9,30	-18,26	29,97
	T=220 °C	22,52	0,42	6,06	0,31	7,94	0,54	-16,77	-7,48	-15,56	24,07
TEAK	Ref.	40,38	1,17	14,77	0,23	30,19	0,39	x	x	x	x
	T=180 °C	33,18	1,08	11,32	0,22	21,05	0,15	-7,20	-3,46	-9,14	12,14
	T=200 °C	19,49	0,92	8,87	0,54	10,27	0,69	-20,90	-5,91	-19,92	29,47
	T=220 °C	15,05	0,44	4,17	0,31	5,21	0,41	-25,34	-10,61	-24,98	37,13

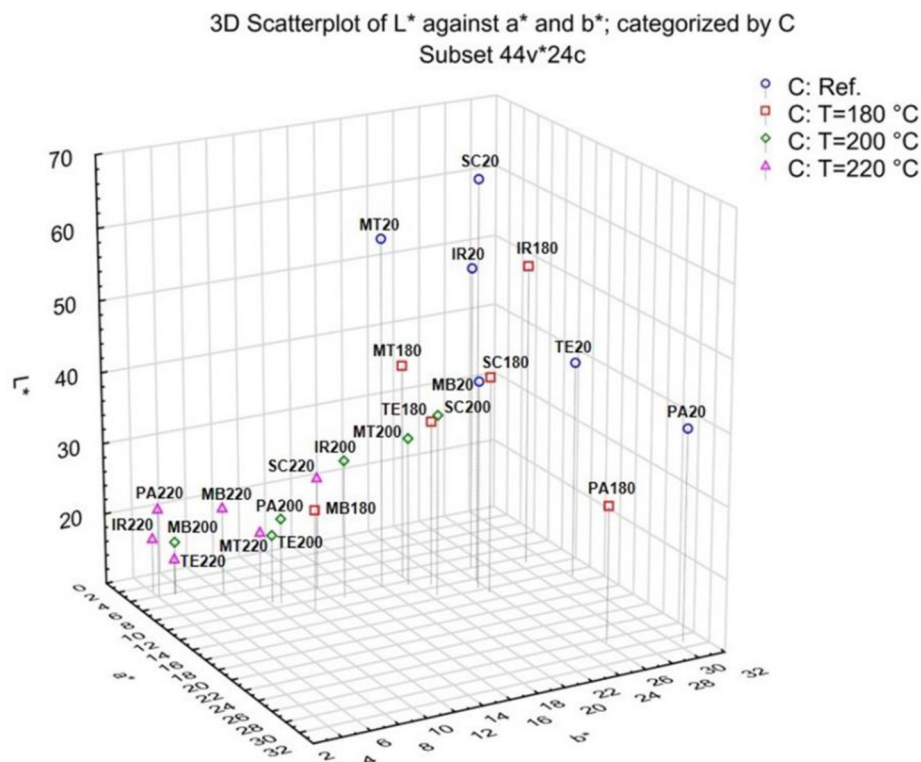
Na následujícím 3D grafu (Obr. 14), jsou vyneseny hodnoty L^* a^* a b^* pro jednotlivé vzorky šesti vybraných druhů exotických dřev (Tab. 2) před (20 °C \approx Ref.) i po termické modifikaci při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C. Z grafu je patrné, že hodnoty a^* a b^* nabývají u všech vzorků pouze kladné hodnoty, jejich barvy jsou tedy do červené (a^*) a do žluté (b^*). Nejvíce zbarvené do červena je ze všech vzorků dřevo

padouku, a to konkrétně PA20 ($a^* = 29,00$) a PA180 ($a^* = 26,53$). Hodnota a^* ostatních referenčních vzorků exotických dřev se pohybuje v rozmezí 9,81–14,77. Nejnižší hodnoty parametru a^* v rozmezí 2,91–4,24 jsou pozorovány u termicky modifikovaných vzorků iroka, padouku a teaku při 220 °C a merbau při 200 °C. U parametru červenosti můžeme pozorovat, že její největší pokles byl zaznamenán mezi 200 a 220 °C, a to u všech vzorků, kromě merbau. U jasu a žlutosti podobná tendence není. Vzorky padouku (Ref., 180 °C) spolu s teakem (Ref.) a irokem (180 °C) mají nejvyšší hodnoty parametru b^* značící zabarvení do žluta (30,57–26,19), přičemž průměrný rozsah těchto hodnot je u ostatních referenčních vzorků 17,91–24,93. Nejnižší hodnoty parametru b^* , v rozmezí 4,17–5,24, jsou pozorovány opět u termicky modifikovaných vzorků iroka, padouku a teaku při 220 °C a merbau při 200 °C. Nejvyšší hodnotu jasu (L^*) má referenční vzorek španělského cedru (66,32) a s ním také vzorky MT20, IR20 a IR180 ($L^* > 50$). Jas referenčních vzorků ostatních analyzovaných exotických dřev se pohybuje v úzkém rozmezí hodnot 39–41. Nejnižší hodnoty jasu ($L^* < 20$) vykazuje termicky modifikované dřevo iroka, meranti a teaku při teplotách 220 °C a dřevo merbau a teaku při teplotách 200 °C.



Obr. 14. 3D graf jednotlivých hodnot L^* , a^* , b^* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev

Na výsledky se můžeme dívat nejen z pohledu druhu dřeva, ale i z pohledu vlivu teploty. Na 3D grafu na Obr. 15 vidíme, že ve většině případů mají referenční vzorky jednotlivých dřev nejvyšší hodnoty u všech tří sledovaných parametrů (L^* , a^* , b^*) a se zvyšující se teplotou modifikace dochází k jejich poklesu. Jsou zde ovšem výjimky, například u merbau došlo mezi teplotami 200 a 220 °C k navýšení hodnoty jasu o cca 5 %. U španělského cedru a iroka, došlo nejdříve mezi 20 a 180 °C k nárůstu červenosti, ale dále opět klesala. Tento nárůst byl pozorován také u meranti, mezi 180 a 200 °C a u merbau mezi 200 a 220 °C. Podobně také u iroka a meranti došlo mezi 20 a 180 °C k nárůstu žlutosti, jež dále opět klesala. Podobný nárůst žlutosti byl také u merbau, mezi 200 a 220 °C. Hodnoty těchto nárůstů jsou ale v porovnání s jejich celkovým klesajícím trendem s rostoucí teplotou modifikace nepatrné.



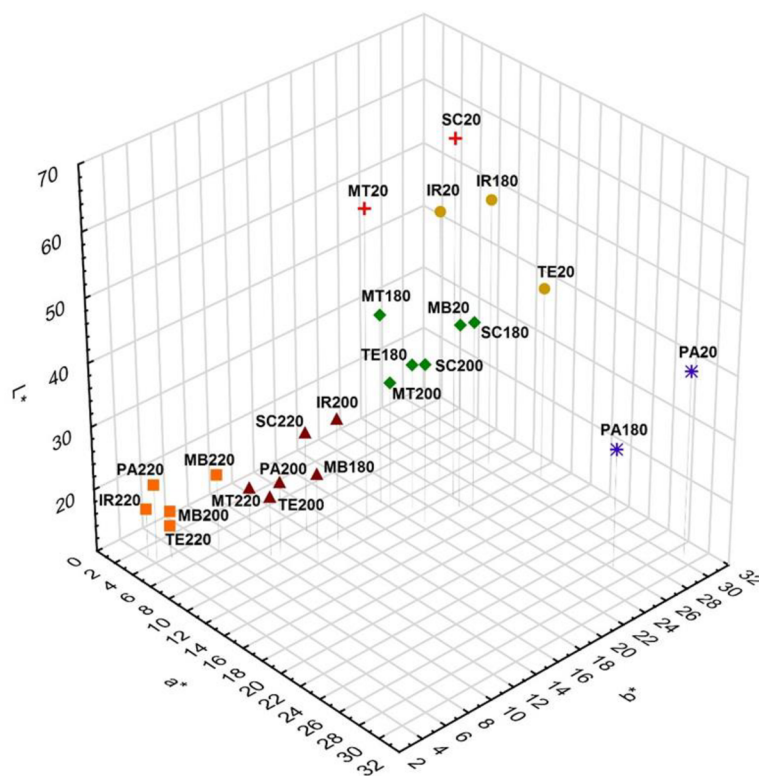
Obr. 15. 3D graf jednotlivých hodnot L^* , a^* , b^* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev s ohledem na teplotu modifikace

Pro parametry L^* , a^* , b^* byla provedena i shluková analýza, jejíž výsledek je uveden na grafu na Obr. 16. Tato analýza nám rozdělila veškeré vzorky do 6 shluků, podle podobnosti.

Do první skupiny o šesti vzorcích spadají termicky modifikované vzorky MT220, SC220, PA200, TE200, IR200 a MB180. Když se podíváme do Tab. 2, zjistíme, že tyto

vzorky mají při daných teplotách podobné hodnoty paramterů L^* , a^* a b^* a tedy i podobné optické vlastnosti. Z toho důvodu je možné je zařadit do jednoho shluku. Další shluk tvoří vzorky termicky modifikované při vyšších teplotách PA220, TE220, IR220, MB220 a MB200. Do třetího shluku patří MT200, MT180, SC200, SC180, TE180 a MB20. Zajímavé je, že do této skupiny spadá referenční vzorek merbau, který má skutečně podobné optické vlastnosti jako termicky modifikované vzorky jiných dřev při teplotách 180°C a 200 °C. Zároveň se zde dvakrát vyskytuje podobnost dvou vzorků stejného dřeva a různé teploty modifikace (MT200 a MT180, SC200 a SC180). Čtvrtý shluk zahrnuje IR180, IR20 a TE 20 a pátý zahrnuje MT20 a SC20. Vzorky obou těchto shluků se od ostatních liší vyšší hodnotou jasů a mezi sebou se liší zejména hodnotami a^* a b^* . Poslední shluk je tvořen vzorky PA20 a PA180. Ty se od ostatních odlišují zejména pro svoji vysokou hodnotu červenosti.

3D Scatterplot of L^* against a^* and b^*
Cluster members (Subset in Workbook3) in Workbook3 6v*24c



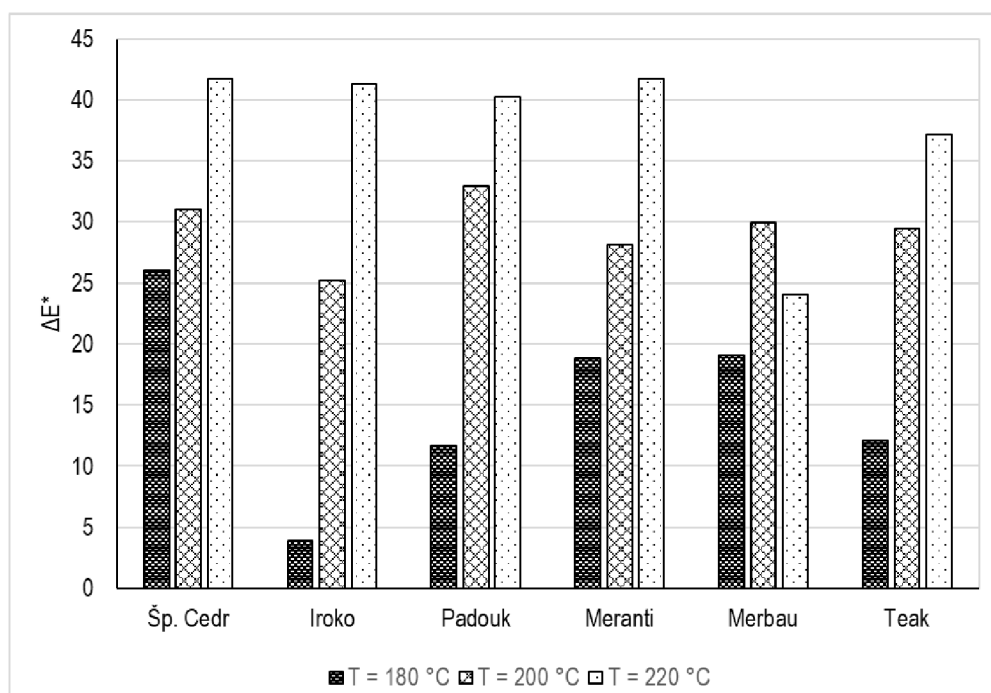
Obr. 16. 3D graf jednotlivých hodnot L^* , a^* , b^* barevného prostoru definující barevnost vzorků vybraných druhů termicky modifikovaných dřev – shluková analýza

Pro přehlednost byl z naměřených a následně dopočtených hodnot vytvořen také graf (Obr. 17), znázorňující totální barevnou diferenci (celkovou barevnou změnu) vzorků po termické modifikaci ΔE^* , a to vzhledem k odpovídajícím referenčním

vzorkům. Ve všech případech, kromě jednoho (ME220) dochází k nárůstu celkové barevné změny, spolu s rostoucí teplotou termické modifikace. V případě merbau je nejvyšší celková barevná změna při teplotě 200 °C a při 220 °C je zaznamenán pokles.

Termická modifikace 180 °C měla největší dopad na celkovou barevnou změnu u španělského cedru ($\Delta E^* = 26$) a nejmenší na iroko, které neprojevilo výrazné barevné změny ($\Delta E^* = 4$). Při termické modifikaci 200 °C, byla nejvíce změněna celková barva padouku ($\Delta E^* = 33$) a nejméně opět iroka ($\Delta E^* = 25,5$). Na základě výsledků v tabulce 1 lze říci, že celková barevná změna většiny vzorků, kromě iroka, způsobená teplotou 200 °C je velmi podobná (32,90 – 28,15) a opoiti ostatním teplotám jsou v rámci této skupiny vzorků modifikovaných při 200 °C pozorovány nejmenší výkyvy ΔE^* . Nejvyšší teplota termické modifikace 220 °C ovlivnila na podobné úrovni celkovou barevnou změnu u španělského cedru, iroka, padouku a meranti, kdy se ΔE^* pohybuje mezi 40-42. Nejméně ovlivněné touto teplotou je potom dřevo merbau, s hodnotou $\Delta E^* = 24$.

K nejvýraznějšímu nárůstu celkové barevné změny došlo v případě španělského cedru, meranti a merbau při termické modifikaci z 20°C na 180 °C. Pro iroko, padouk a teak byl tento nárůst nejvyšší při termické modifikaci ze 180°C na 200 °C.



Obr. 17. Totální barevná diference (ΔE^*) vybraných druhů termicky modifikovaných dřev při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C.

Podobně jako u Baar a Gryc (2010) se potvrdilo, že světlejší dřevo je náchylnější ke změnám barvy a jasů povrchu a tmavé dřevo vykazuje odchylky nejmenší. I v našem případě, podobně jako u Gašparík a kol. (2019), je výraznější celková barevná změna

u dřeva meranti, které mělo před termickou modifikací světlejší barvu, v porovnání s teakovým dřevem. U dřeva iroka a padouku došlo v důsledku termické modifikace ke ztmavnutí jejich barvy, podobně jako u Kroupa a kol. (2018). Naše vzorky mají v důsledku termické modifikace homogenizovanou barvu, podobně jako ve výsledcích Garcia a kol. (2014).

Stejně jako u všech našich exotických dřev, byl pozorován významný pokles hodnoty L^* způsobený účinkem teploty 160 °C, oproti referenčnímu vzorku, u dřeva akátu. Stejně tak je pozorován nárůst parametru ΔE^* spolu s rostoucí teplotou termické modifikace (Kačík a kol., 2022). Tento nárůst byl sledován také u dřeva padouku merbau, mahagonu a iroka (Gaff a kol., 2023).

5.1.2 UV-Vis difúzní reflektance

Toto měření nám poskytlo mnohé údaje, které jsou prezentovány v Tab. 3 a v grafech na obrázcích 19-24 znázorňujících UV-Vis difúzně reflektanční spektra jednotlivých vzorků exotických dřev.

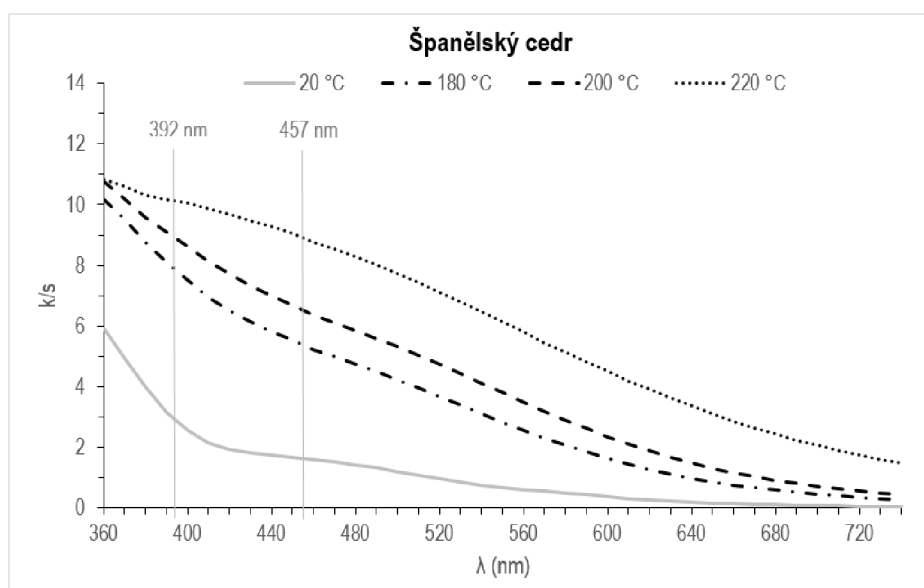
Tab. 3. Vybrané hodnoty získané měřením UV-Vis difúzní reflektance na analyzovaných vzorcích termicky modifikovaných dřev

Vzorek dřeva	Teplota modifikace	k/s při 360 nm	k/s při 392 nm	k/s při 457 nm (jas)	ISO jas	Sm.odch. ±	Žlutost	Sm.odch. ±	Reverze jasu
ŠP. CEDR	Ref.	5,91	3,15	1,62	20,06	0,19	34,89	0,24	x
	T=180 °C	10,18	8,10	5,38	7,99	0,16	14,95	0,27	376
	T=200 °C	10,74	9,08	6,53	6,74	0,15	11,82	0,24	491
	T=220 °C	10,82	10,18	8,92	5,10	0,04	7,58	0,14	730
IROKO	Ref.	10,61	7,39	3,72	10,99	0,13	22,64	0,29	x
	T=180 °C	9,66	6,51	3,35	11,88	0,14	23,62	0,26	-37
	T=200 °C	9,35	8,84	7,95	5,67	0,04	8,33	0,25	423
	T=220 °C	10,53	10,11	9,89	4,63	0,14	5,03	0,13	617
PADOUK	Ref.	11,04	9,24	8,40	5,32	0,13	10,72	0,37	x
	T=180 °C	11,05	9,72	10,07	4,52	0,03	8,99	0,12	167
	T=200 °C	9,96	9,88	9,65	4,72	0,17	6,08	0,23	125
	T=220 °C	8,16	8,11	8,13	5,51	0,06	6,08	0,09	-27
MERANTI	Ref.	7,48	4,06	1,78	18,66	0,30	28,24	0,40	x
	T=180 °C	10,10	7,85	5,19	8,64	0,22	14,54	0,58	341
	T=200 °C	11,53	10,30	7,85	5,75	0,14	10,01	0,36	607
	T=220 °C	13,06	12,24	10,82	4,27	0,04	5,70	0,11	904
MERBAU	Ref.	10,39	8,99	6,05	7,27	0,11	15,19	0,21	x
	T=180 °C	10,12	9,48	8,30	5,40	0,05	7,42	0,09	225
	T=200 °C	10,64	10,17	9,78	4,65	0,03	5,24	0,05	373
	T=220 °C	9,56	9,19	8,66	5,22	0,06	6,54	0,05	261
TEAK	Ref.	11,34	10,01	7,29	6,19	0,09	13,62	0,21	x
	T=180 °C	11,89	10,24	7,17	6,26	0,08	11,82	0,16	-12
	T=200 °C	11,20	10,96	10,63	4,33	0,06	5,56	0,13	334
	T=220 °C	11,86	11,61	11,44	4,03	0,12	4,47	0,11	415

V tabulce jsou z grafů uvedeny pouze hodnoty k/s tří vybraných vlnových délek (360, 392 a 457 nm), které v oblasti našeho měření (360–740 nm) indikují nejčastější

výskyt chromoforních skupin (Tribulová a kol., 2016). Hodnota k/s poslouží k jejich kvantitativnímu zhodnocení. ISO jas (ISO Brightness) a žlutost (Yellowness) byly naměřeny přístrojem Konica Minolta CM-5, reverze jasu byla poté vypočtena dle výše uvedeného vzorce (Kap. 4.4.1.2).

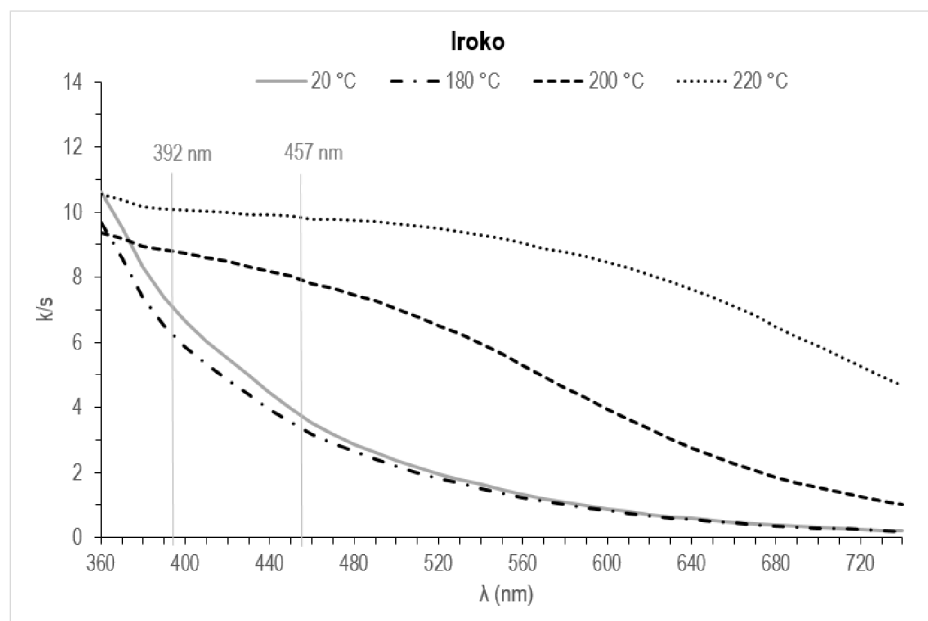
Při hodnocení UV-Vis DR spekter u španělského cedru (Obr. 18) můžeme pozorovat jejich podobný postupně klesající průběh po křivce konkávního charakteru v případě SC20, SC180 a SC200. Vzorek SC220 vykazuje stejný průběh, ovšem po křivce mírně konvexního charakteru. Při 360 nm je intenzita k/s všech termicky modifikovaných vzorků SC 1,7–1,8 x vyšší než v případě referenčního vzorku, což nasvědčuje výrazně vyššímu obsahu chromoforních skupin. Při vyšších vlnových délkách je rozdíl mezi spektrem SC180 a SC200 přibližně v řádu k/s 1 až do ca 560 nm a mezi SC200 a SC220 přibližně v řádu k/s 2 až do ca 600 nm. Lze poznamenat, že spektrum referenčního vzorku SC má velmi podobný průběh i hodnoty k/s jako v případě meranti.



Obr. 18. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného šp. cedru při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

Nelze říci, že u iroka (Obr. 19) intenzita k/s spekter roste spolu s teplotou, jako u španělského cedru, jelikož při 180 °C došlo k jeho poklesu, dokonce pod hodnoty u referenčního vzorku, a to v oblasti všech tří vybraných vlnových délek. UV-Vis DR spektra referenčního a termicky modifikovaného vzorku iroka při 180 °C mají téměř totožný konkávně klesající průběh při stejných intenzitách k/s, jako je tomu v případě teaku. Průběh spekter vzorků modifikovaných při vyšších teplotách je též klesající, ovšem s konvexním zakřivením. Při 360 nm mají nejvyšší intenzitu vzorky IR20 a IR220, s vyšší

vlnovou délkou intenzita spectra referenčního vzorku výrazně klesá a od ca 380 nm je nižší než u spektra IR200. Nejvýznamější nárůst intenzity k/s u vybraných vlnových délek pozorujeme při 457 nm u vzorku IR200, kdy došlo k nárůstu intenzity oproti předchozí modifikaci 2,4 x a u vzorku IR220, kdy intenzita oproti IR200 vzrostla ještě 1,2 x. Můžeme zde pozorovat, že hodnoty k/s mají u všech 4 vzorků z dané série v oblasti 360 nm velmi blízké hodnoty (9,4–10,6). Podobné shlukování je patrné také u merbau (9,6–10,6) a teaku (11,2–11,9).

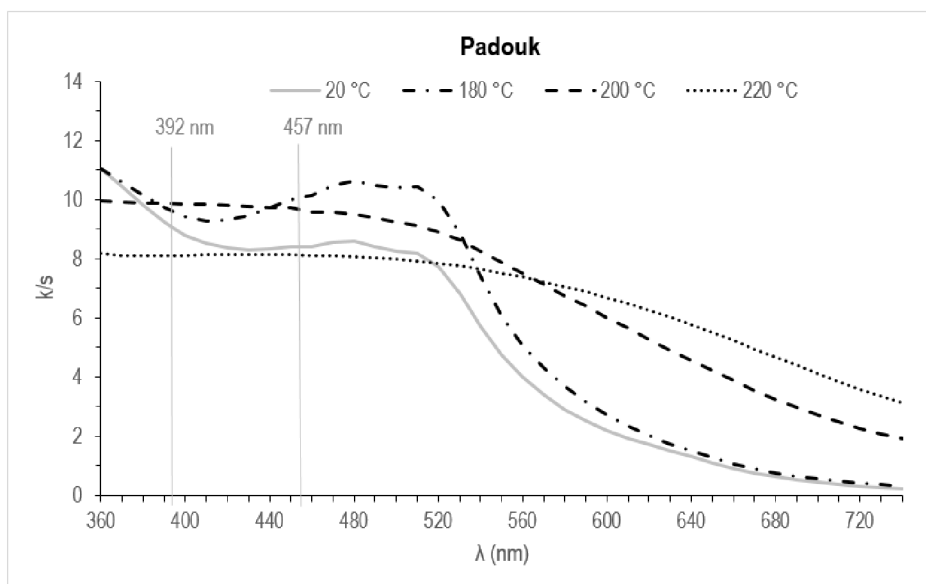


Obr. 19. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného iroka při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

V oblasti od 360 do 580 nm nemůžeme v případě padouku (Obr. 20) hovořit o konkrétním vztahu intenzity k/s spekter a modifikační teploty, jelikož zde dochází k prolínání jednotlivých spekter. Zajímavý je zejména průběh UV-Vis DR spektra termicky modifikovaného vzorku padouku při 220 °C (klesající, mírně konvexní), kdy je jeho intenzita při 360 nm nejnižší (8,2) oproti ostatním měřeným spektrům v této sérii a na této intenzitě zůstává přibližně až do vlnové délky 520 nm, kdy se pod jeho úroveň dostává spectrum PA20 a od 535 nm i spektrum PA180. Za zmínku stojí také nestandardní vychýlení spektra padouku termicky modifikovaného při 180 °C v rozmezí vlnových délek 440–530 nm, resp. až 540 nm, kdy svou intenzitou převyšuje spektra vzorků modifikovaných při vyšších teplotách, tj. PA200, resp. PA220. Podobné vychýlení ve stejné oblasti vlnových délek, ale v menší míře, pozorujeme i u spektra referenčního vzorku.

Nejvyšší hodnotu k/s má při 360 nm referenční a termicky modifikovaný vzorek při 180 °C (11), při 392 nm je to termicky modifikovaný vzorek při 200 °C (9,9) a při 457 nm opět termicky modifikovaný při 180 °C (10,1).

V případě padouku se nejeví žádné výrazné podobnosti s ostatními druhy vybraných exotických dřev, co se týče chování UV-Vis DR spekter pro jeho jednotlivé termické modifikace.



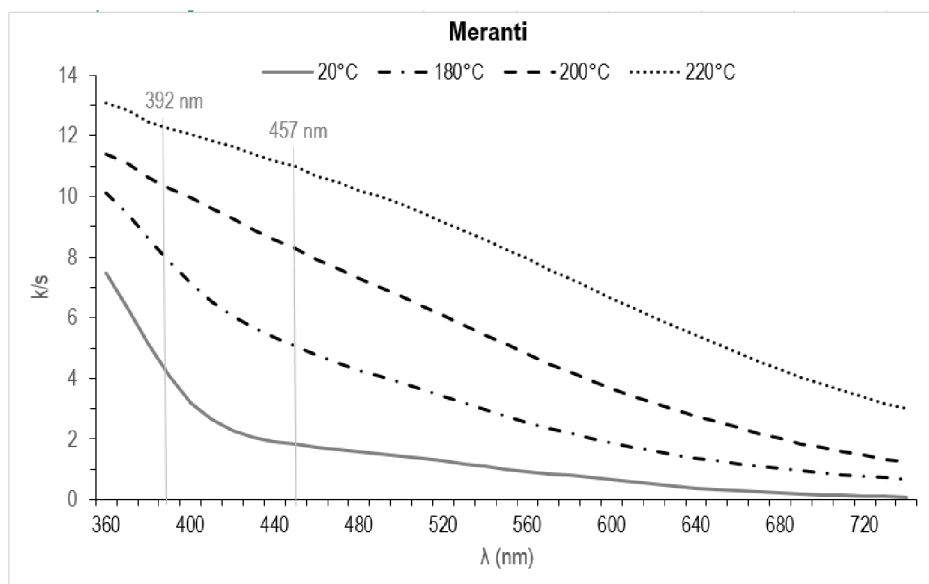
Obr. 20. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného padouku při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

Podobně jako u španělského cedru, tak i u meranti (Obr. 21), můžeme pozorovat, že hodnota k/s roste spolu s rostoucí teplotou termické modifikace a klesá s rostoucí vlnovou délkou.

Ze všech druhů dřev dosahuje meranti nejvyšší hodnoty k/s při vlnové délce 360 nm (13,1) a 392 nm (12,2), a to konkrétně termicky modifikovaný vzorek meranti při 220 °C. Zajímavé je, a z jednotlivých křivek je to patrné, že hodnota k/s se s rostoucí teplotou modifikace měřených vzorků navyšovala u všech vybraných vlnových délek vždy v podobném rozsahu. Všechna spektra z této série mají velmi podobný klesající trend, spektrum MT20 je oproti ostatním více konkávní, spektrum MT220 naopak mírně konvexní.

UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného vzorku meranti při 220 °C je svými hodnotami k/s (hodnoceno u vybraných vlnových délek) a průběhem křivky velmi podobné spektru španělského cedru taktéž modifikovaného za teploty 220 °C. Podobný je také průběh křivek u jejich referenčních vzorků. Za velmi podobný

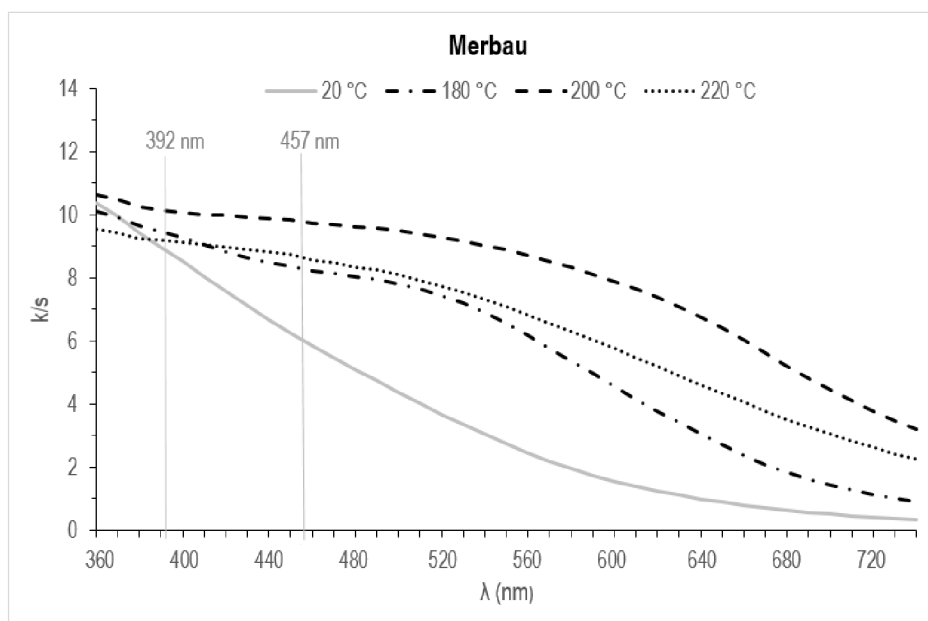
lze považovat i průběh křivky a nepatrné rozdíly v hodnotách k/s, které má termicky modifikovaný vzorek meranti při 200 °C a teaku při 180 °C.



Obr. 21. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného meranti při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

U dřeva merbau (Obr. 22) je zajímavý nestandardní prudký pokles intenzity UV-Vis DR spektra referenčního vzorku oproti ostatním termicky modifikovaným vzorkům, jejichž pokles s vyšší vlnovou délkou je mírnější a křivky mají naopak konvexnější charakter. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného vzorku při 220 °C se nachází až do oblasti vlnových délek ca. 385 nm pod ostatními spektry ze série. Až od vlnové délky ca. 415 nm začíná svou intenzitou mírně převyšovat spektrum MB180 a kopíruje ho až do vlnových délek ca. 530 nm. Poté se rozdíly mezi spektry MB220 a MB180 zvětšují, neboť dochází k poklesu intenzity spektra MB180. Intenzity všech spekter v této sérii nabývají při 360 nm podobných hodnot k/s, jako v případě iroka a pohybují se okolo hodnoty 10.

V případě termicky modifikovaného merbau při 200 °C jsou také zajímavé intenzity spektra odpovídající námi vybraným vlnovým délkám, které indikují výskyt chromoforů. Hodnoty k/s se v případě těchto vlnových délek (360, 392 a 457 nm) pohybují na velmi podobné úrovni kolem hodnoty 10. Stejné chování a nízký rozptyl hodnot kolem 10, je také pozorován v případě spektra termicky modifikovaného vzorku iroka při 220 °C a termicky modifikovaného vzorku padouku při 200 °C.

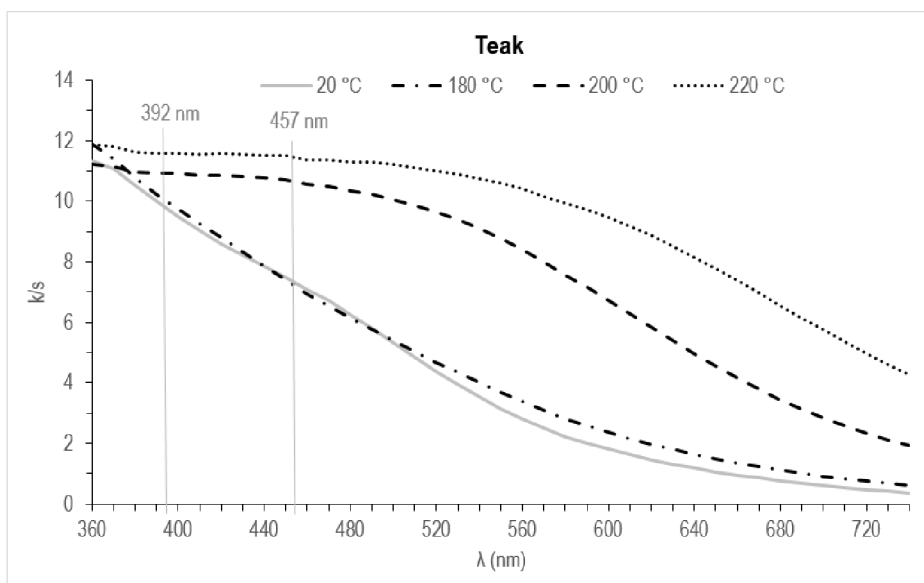


Obr. 22. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného merbau při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

Teak (Obr. 23) je jedinečný nejvyšší hodnotou k/s (11,4) při vlnové délce 457 nm, pro termicky modifikovaný vzorek 220 °C. Největší nárůst v intenzitě k/s (o 3,5) je při vlnové délce 457 nm mezi UV-Vis DR spektry TE180 a TE200.

Můžeme zde pozorovat podobné trendy jako u dřeva iroka, kdy se UV-Vis DR spektrum referenčního vzorku chová velmi podobně jako spektrum termicky modifikovaného vzorku při 180 °C. (V tomto případě se však navíc obě spektra v rozmezí vlnových délek ca. 430–500 nm prolínají tak, že se spektrum TE180 dostává pod úroveň TE20.) Spektra vzorků modifikovaných při vyšších teplotách (200, 220 °C) mají taktéž podobný průběh (se spektry TE20, TE180 se neprolínají, konvexní charakter, klesající průběh) a v oblastech vybraných vlnových délek jsou od referenčního vzorku posunuty o srovnatelné hodnoty k/s.

Celkově lze UV-Vis DR spektra všech analyzovaných vzorků vyhodnotit tak, že k/s intenzita spekter klesá spolu s rostoucí vlnovou délkou u všech 5ti sérií dřev (SC, IR, MT, MB, TE) s výjimkou padouku (PA), který má v tomto směru oproti ostatním nestandardní chování. U teaku, merbau a padouku je možné pozorovat podobné chování spekter odpovídajících jejich modifikacím při teplotě 200 a 220 °C – v rozsahu vybraných vlnových délek vykazují téměř rovnoběžnost s osou x, což znamená, že jejich hodnoty k/s se v rámci těchto vlnových délek mění jen minimálně a tudíž i obsah chromoforních sloučenin stanovený v daném rozsahu bude v těchto vzorcích srovnatelný.



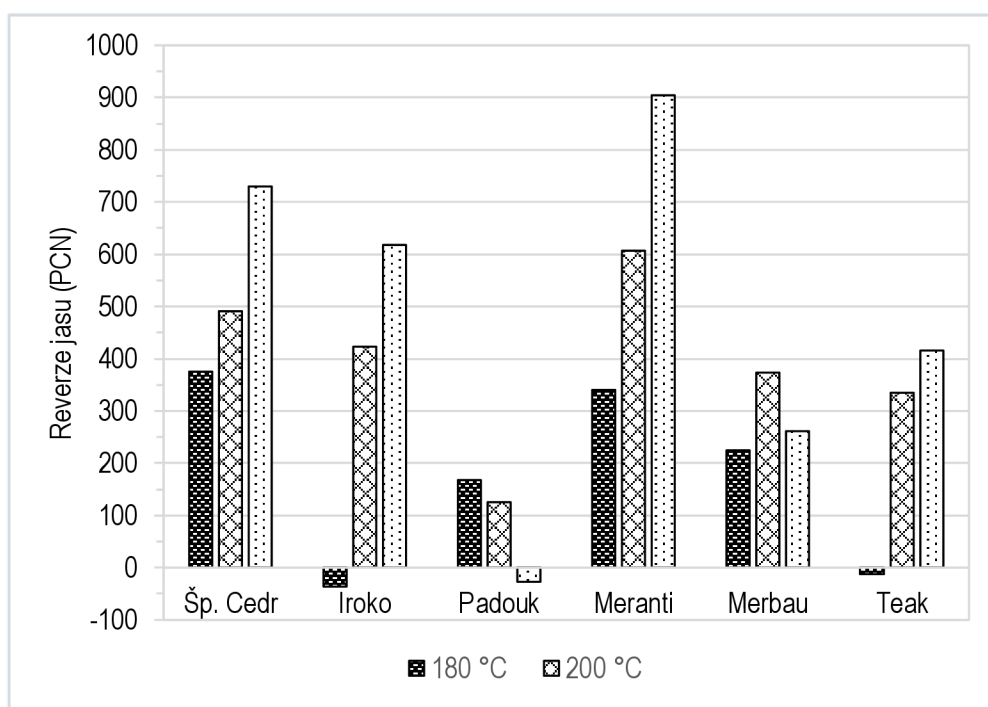
Obr. 23. UV-Vis DR spektrum termicky modifikovaného teaku při teplotách 180, 200, 220 °C v porovnání s referenčním termicky neupraveným vzorkem

Metodika měření byla převzata z práce Tribulové a kol. (2016), která studovala negativní vliv složek retardérů hoření a biocidů na urychleně stárnuté takto ošetřené dřevo jedle bělokoré (*Abies alba*) a taktéž hodnotila přítomnost chromoforních skupin v referenčním a různě degradovaném dřevě pomocí UV-Vis DR při vlnových délkách 360, 392 a 457 nm. Při porovnání s ostatními exotickými druhy dřev jsou však rozdíly v intenzitě k/s ve spektrech exotických dřev mnohonásobně vyšší, což poukazuje i na podstatně vyšší zastoupení chromoforů.

V práci Kačíka a kol. (2022) naznačují změny UV-Vis DR spekter u dřeva akátu (*Robinia pseudoacacia L.*) vznik některých typů chromoforů v důsledku degradace, kondenzace a oxidace spojené s rostoucí teplotou termické modifikace. Podobně jako u akátu i v našem případě vidíme u meranti a španělského cedru při 360, 392 a 457 nm odpovídající nárůst intenzity k/s a celkovou změnu barevnosti s rostoucí teplotou termické modifikace, což naznačuje tvorbu chromoforních struktur. Exotická dřeva, podobně jako akát, mají velký obsah extraktivních látek a můžeme proto předpokládat, že termicky oxidační procesy v nich hrají při změně barvy významnou roli.

Rozdíly reverze jasu jednotlivých vzorků jsou znázorněny na Obr. 24. S výjimkou padouku a merbau je ve všech případech pozorováno zvyšování hodnoty reverze jasu, spolu s rostoucí teplotou termické modifikace. U padouku je tento trend naprosto opačný a u merbau do teploty 200 °C reverze jasu roste a poté je zaznamenán její pokles.

Nejvyšší hodnoty reverze jasu (904) dosáhlo meranti při teplotě termické modifikace 220 °C, kdy oproti 180 °C vzrostla její hodnota o více než dvojnásobek. Při teplotě 220 °C má také nejvyšší hodnotu reverze jasu z dané série vzorků španělský cedr (730), iroko (617) a teak (415). U padouku je nejvyšší hodnota reverze jasu spojená s teplotou 180 °C (167) a u merbau s 200 °C (373). Záporné hodnoty reverze jasu v případě IR180 (-37), TE180 (-27) a PA220 (-12) napovídají o menším množství chromoforních skupin přítomných v těchto vzorcích oproti předchozímu modifikačnímu stupni v případě padouku, resp. referenčním vzorkům v případě iroka a teaku, jak je patrné i z příslušných grafů na obrázcích 20, 21 a 24.



Obr. 24. Reverze jasu vybraných druhů dřev při teplotách termické modifikace 180 °C, 200 °C a 220 °C vypočtená z UV-Vis DR spekter

5.2 Stanovení obsahu extraktivních látek ve dřevě a měření jejich barevnosti pomocí UV-Vis spektroskopie

Tato kapitola zahrnuje výsledky optických vlastností extraktivních látek vybraných druhů exotických dřev, získaných v acetonu (Tab. 4), etanolu (Tab. 5) a etanol-toluenu (Tab. 6). Dále popisuje jejich množství, získané pomocí uvedených rozpouštědel.

5.2.1 Izolace a spektroskopické měření extraktiv

Tab. 4. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva acetonem (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i)

Vzorek dřeva	Teplota modifikace	Množství ze dřeva (hm.%)	Sm.odch. \pm	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Index žlutosti (Y_i)
ŠP. CEDR	Ref.	5,00	0,00	93,90	-1,70	21,40	x	x	x	x	40,70
	T=180 °C	1,82	0,13	87,90	0,20	35,90	-6,00	1,90	14,50	15,81	62,40
	T=200 °C	2,14	0,06	83,30	2,20	48,90	-10,60	3,90	27,50	29,73	85,00
	T=220 °C	0,11	0,00	69,90	10,90	63,30	-24,00	12,60	41,90	49,90	107,20
IROKO	Ref.	4,98	0,00	96,30	-1,80	15,30	x	x	x	x	28,90
	T=180 °C	0,42	0,04	91,40	-2,60	23,90	-4,90	-0,80	8,60	9,93	35,90
	T=200 °C	1,36	0,11	8,70	5,60	52,60	-87,60	7,40	37,30	95,50	89,50
	T=220 °C	0,79	0,06	58,10	28,90	68,50	-38,20	30,70	53,20	72,33	137,70
PADOUK	Ref.	13,2	0,00	56,90	56,60	97,20	x	x	x	x	210,80
	T=180 °C	2,45	0,36	49,40	49,30	84,40	-7,50	-7,30	-12,80	16,53	199,40
	T=200 °C	1,20	0,08	39,50	46,20	67,50	-17,40	-10,40	-29,70	35,96	215,70
	T=220 °C	3,05	0,08	52,80	33,20	82,30	-4,10	-23,40	-14,90	28,04	159,00
MERANTI	Ref.	4,15	0,00	98,70	0,00	6,70	x	x	x	x	15,00
	T=180 °C	0,65	0,08	80,00	7,70	38,90	-18,70	7,70	32,20	38,02	54,10
	T=200 °C	1,46	0,12	55,90	28,70	72,50	-42,80	28,70	65,80	83,58	125,00
	T=220 °C	1,80	0,02	72,00	10,50	67,10	-26,70	10,50	60,40	66,87	112,90
MERBAU	Ref.	7,37	0,57	73,70	17,80	60,40	x	x	x	x	116,70
	T=180 °C	0,90	0,03	82,00	7,30	37,60	8,30	-10,50	-22,80	26,44	99,00
	T=200 °C	0,84	0,03	48,30	34,50	70,20	-25,40	16,70	9,80	31,94	169,40
	T=220 °C	2,17	0,13	29,70	32,00	50,10	-44,00	14,20	-10,30	47,37	189,10
TEAK	Ref.	4,6	0,03	42,30	34,80	69,50	x	x	x	x	182,80
	T=180 °C	2,57	0,03	68,50	12,00	60,50	26,20	-22,80	-9,00	35,88	132,50
	T=200 °C	1,75	0,46	62,90	21,50	62,50	20,60	-13,30	-7,00	25,50	134,70
	T=220 °C	0,83	0,08	63,10	19,90	76,40	20,80	-14,90	6,90	26,50	149,50

Tab. 5. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva etanolem (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i)

Vzorek dřeva	Teplota modifikace	Množství ze dřeva (hm.%)	Sm.odch. \pm	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Index žlutosti (Y_i)
ŠP. CEDR	Ref.	5,13	1,32	37,50	35,90	61,20	x	x	x	x	180,80
	T=180 °C	2,95	0,95	85,60	2,10	47,20	48,10	-33,80	-14,00	60,43	74,70
	T=200 °C	4,37	0,20	79,60	6,00	55,90	42,10	-29,90	-5,30	51,91	82,80
	T=220 °C	3,30	0,47	51,20	35,50	81,70	13,70	-0,40	20,50	24,66	177,00
IROKO	Ref.	2,44	0,61	63,00	19,80	68,00	x	x	x	x	129,30
	T=180 °C	1,40	0,23	84,70	3,80	59,30	21,70	-16,00	-8,70	28,33	89,90
	T=200 °C	3,59	0,00	70,90	19,00	78,20	7,90	-0,80	10,20	12,93	137,00
	T=220 °C	2,26	0,08	44,00	40,20	71,20	-19,00	20,40	3,20	28,06	189,00
PADOUK	Ref.	4,81	0,17	31,60	48,00	54,10	x	x	x	x	232,60
	T=180 °C	5,05	0,22	48,70	54,20	83,30	17,10	6,20	29,20	34,40	214,60
	T=200 °C	0,70	0,02	67,30	26,00	77,30	35,70	-22,00	23,20	47,92	138,90
	T=220 °C	1,69	0,08	62,50	33,50	88,10	30,90	-14,50	34,00	48,18	155,30
MERANTI	Ref.	1,23	0,41	94,90	-0,90	16,60	x	x	x	x	29,80
	T=180 °C	3,57	0,37	63,90	22,00	63,40	-31,00	22,90	46,80	60,63	124,20
	T=200 °C	1,57	0,37	44,50	29,30	70,40	-50,40	30,20	53,80	79,67	151,40
	T=220 °C	1,70	0,12	53,60	32,40	84,60	-41,30	33,30	68,00	86,25	159,90
MERBAU	Ref.	4,86	0,15	33,80	46,00	57,60	x	x	x	x	221,50
	T=180 °C	4,56	0,04	25,60	44,10	43,70	-8,20	-1,90	-13,90	16,25	240,30
	T=200 °C	4,21	0,09	0,50	2,60	0,70	-33,30	-43,40	-56,90	78,93	277,30
	T=220 °C	1,69	0,38	80,10	9,20	61,10	46,30	-36,80	3,50	59,25	91,90
TEAK	Ref.	1,95	0,09	48,40	27,10	68,00	x	x	x	x	153,90
	T=180 °C	3,06	0,18	72,20	13,10	67,90	23,80	-14,00	-0,10	27,61	125,20
	T=200 °C	0,60	0,03	78,20	10,00	57,50	29,80	-17,10	-10,50	35,93	85,40
	T=220 °C	1,83	0,01	56,20	33,50	88,10	7,80	6,40	20,10	22,49	163,70

Tab. 6. Charakteristika extraktivních látek extrahovaných ze vzorků termicky modifikovaného a referenčního dřeva směsí etanol-toluenu (množství extraktiv, parametry barevnosti L^* , a^* , b^* včetně dopočítaných ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* a index žlutosti Y_i)

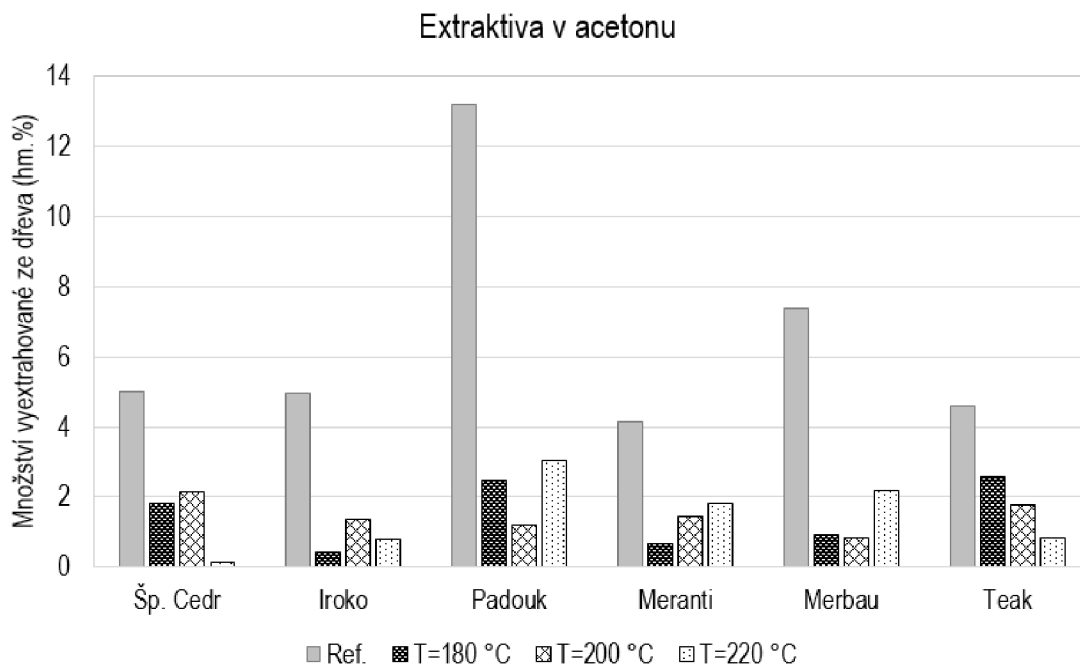
Vzorek dřeva	Teplota modifikace	Množství ze dřeva (hm.%)	Sm.odch. ±	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Index žlutosti (Y_i)
ŠP. CEDR	Ref.	2,31	0,60	91,50	0,60	25,50	x	x	x	x	49,40
	T=180 °C	2,60	0,24	82,80	4,30	58,00	-8,70	3,70	32,50	33,85	97,00
	T=200 °C	2,89	0,65	83,60	3,80	55,30	-7,90	3,20	29,80	30,99	97,40
	T=220 °C	1,38	0,04	54,40	32,50	84,20	-37,10	31,90	58,70	76,42	164,90
IROKO	Ref.	3,64	0,82	79,20	5,80	65,10	x	x	x	x	103,40
	T=180 °C	0,35	0,05	59,60	27,60	86,00	-19,60	21,80	20,90	36,00	149,60
	T=200 °C	1,27	0,16	68,80	21,90	81,00	-10,40	16,10	15,90	24,90	135,10
	T=220 °C	1,27	0,01	30,70	45,20	52,30	-48,50	39,40	-12,80	63,78	228,10
PADOUK	Ref.	4,90	0,00	31,00	59,90	53,20	x	x	x	x	271,70
	T=180 °C	3,05	0,03	35,50	54,30	60,90	4,50	-5,60	7,70	10,53	251,80
	T=200 °C	2,29	0,26	31,70	49,30	54,30	0,70	-10,60	1,10	10,68	242,30
	T=220 °C	1,39	0,07	49,50	42,30	82,50	18,50	-17,60	29,30	38,87	189,00
MERANTI	Ref.	3,27	0,40	98,10	-0,90	9,00	x	x	x	x	17,80
	T=180 °C	1,63	0,37	70,00	15,60	55,30	-28,10	16,50	46,30	56,62	111,60
	T=200 °C	1,21	0,06	76,30	8,50	66,80	-21,80	9,40	57,80	62,49	105,40
	T=220 °C	1,16	0,17	75,10	9,80	68,30	-23,00	10,70	59,30	64,50	111,20
MERBAU	Ref.	7,49	0,02	42,30	44,30	71,20	x	x	x	x	202,80
	T=180 °C	1,57	0,22	37,00	44,50	61,90	-5,30	0,20	-9,30	10,71	209,60
	T=200 °C	1,40	0,05	53,00	33,90	73,30	10,70	-10,40	2,10	15,07	169,80
	T=220 °C	1,75	0,23	67,90	20,90	81,00	25,60	-23,40	9,80	36,04	134,20
TEAK	Ref.	1,27	0,11	28,50	34,30	48,10	x	x	x	x	202,70
	T=180 °C	1,38	0,11	57,60	19,90	69,40	29,10	-14,40	21,30	38,83	132,60
	T=200 °C	1,33	0,05	46,00	34,60	72,90	17,50	0,30	24,80	30,35	175,00
	T=220 °C	3,05	0,47	51,70	33,10	81,60	23,20	-1,20	33,50	40,77	166,00

5.2.2 Hodnocení množství vyextrahovaných látek v jednotlivých rozpouštědlech

Na následujících 3 grafech můžeme vidět průměrné procentuální hmotnostní zastoupení vyextrahovaných látek z jednotlivých vzorků a to ve 3 zvolených rozpouštědlech.

Při extrakci do acetonu (Obr. 25) lze u sérii jednotlivých druhů dřev pozorovat největší vyextrahované množství látek v případě všech referenčních vzorků, což u ostatních rozpouštědel nepozorujeme. Největší množství extraktiv bylo přitom získáno u referenčního vzorku padouku (13,2 hm.%), a to i v porovnání s ostatními vzorky extrahovanými v jiných rozpouštědlech. Ostatní referenční vzorky měly tyto hodnoty procentuálního hmotnostního zastoupení extraktiv: španělský cedr 5,0 hm.%, iroko 5,0 hm.%, meranti 4,2 hm.%, merbau 7,4 hm.% a teak 4,6 hm.%).

Nejmenší získané množství extraktiv napříč všemi vzorky extrahovanými v různých rozpouštědlech (0,1 hm.%) můžeme pozorovat také v případě acetonu, a to u španělského cedru termicky modifikovaného při 220 °C, což je oproti vzorku modifikovanému při 200 °C přibližně dvacetinásobný pokles.



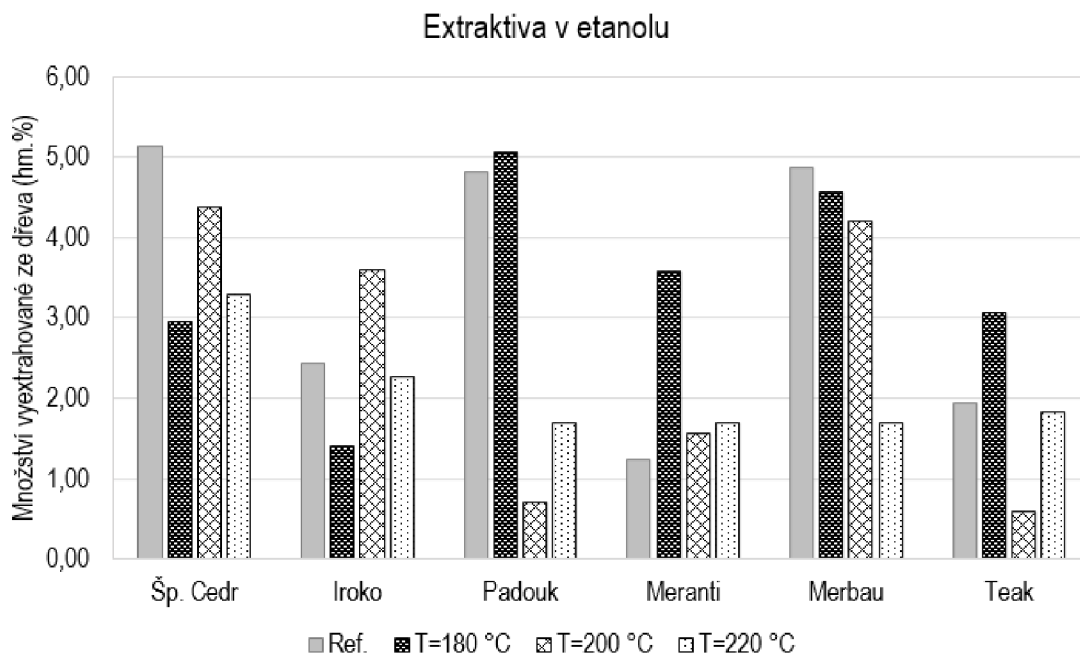
Obr. 25. Průměrné množství vyextrahovaných látek v acetonu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev

U španělského cedru, iroka a meranti je patrný nárůst získaného množství extraktiv ze dřeva modifikovaného při 200 °C oproti 180 °C, u ostatních vzorků jejich procentuální zastoupení ve dřevě naopak klesalo. Španělský cedr, iroko a teak navíc mají množství extraktiv ve dřevě modifikovaném při 220 °C pod hranicí 1 hm.%, a oproti 200 °C jejich zastoupení kleslo. Ve stejném případě pozorujeme u padouku, meranti a merbau naopak nárůst jejich zastoupení, v případě padouku až na hodnotu 3,1 hm.%.

U extrakce do etanolu (Obr. 26) nelze jednoznačně říci, která teplota měla na množství získaných extraktiv největší vliv, ale je patrné, že ve většině případů to byly referenční vzorky (španělský cedr: 5,1 hm.% a merbau: 4,9 hm.%) a termicky modifikované vzorky při 180 °C (padouk: 5,1 hm.%, meranti: 3,6 hm. % a teak: 3,1 hm.%). V případě iroka měla na množství získaných extraktiv největší vliv teplota 200 °C (3,6 hm.%). Nejmenší množství extraktiv bylo získáno z termicky modifikovaného vzorku teaku (0,6 hm.%) a padouku (0,7 hm.%) při 200 °C.

U španělského cedru a iroka je patrný výrazný pokles množství extraktiv extrahovaných etanolem ze dřeva termicky modifikovaného při 180 °C oproti příslušným referenčním vzorkům, a to pod všechny hodnoty množství extraktiv získaných z daných vzorků modifikovaných při vyšších teplotách (tj. 200 °C a 220 °C). Jiné schéma můžeme pozorovat u padouku, meranti a teaku, kdy největší množství extraktivních látek

je získáno ze vzorků termicky modifikovaných právě při teplotě 180 °C, poté při teplotě modifikace 200 °C dochází k jejich značnému poklesu na 0,7; 1,6 a 0,6 hm.%, přičemž při 220 °C je zaznamenán opět jejich nárůst (ne však tak velký jako v případě teploty 180 °C). Zajímavé také je, že pouze v případě meranti bylo nejnižší množství extraktivních látek rozpustných v etanolu (1,2 hm.%) získáno z referenčního vzorku.



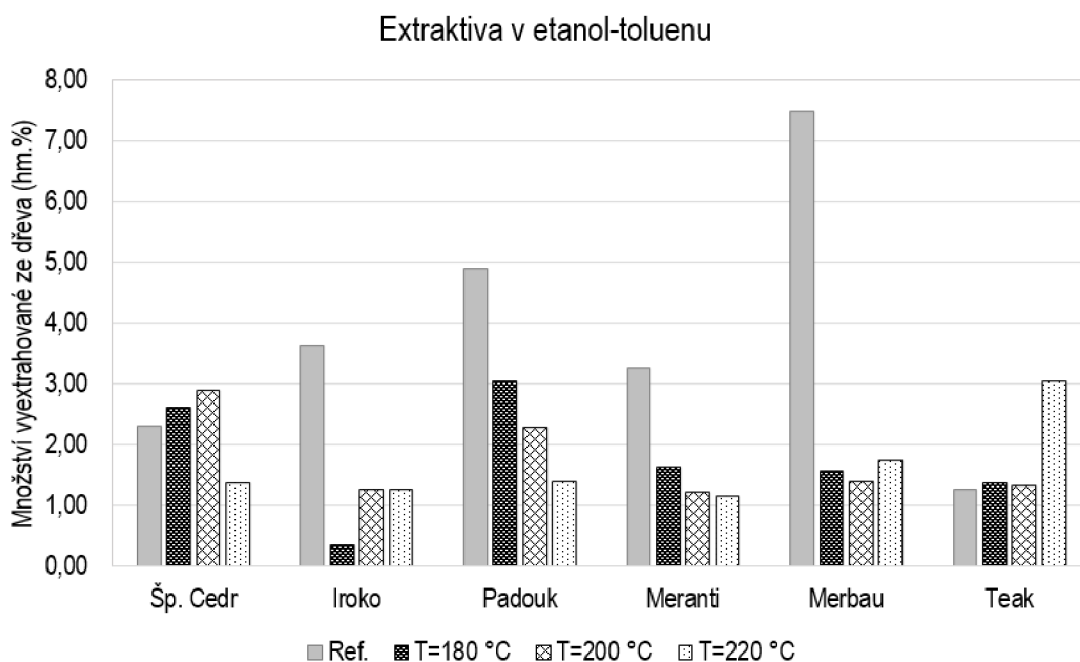
Obr. 26. Průměrné množství vyextrahovaných látek v etanolu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev

U extrakce do etanol-toluenu (Obr. 27), mají 4 ze 6 vybraných dřev nejvyšší procentuální zastoupení extraktiv referenční vzorky (iroko: 3,6 hm.%; padouk: 4,9 hm.%; meranti: 3,3 hm.% a merbau: 7,5 hm.%). V případě merbau se zde jedná o nejvyšší hodnotu zastoupení extraktivních látek a v porovnání i s ostatními rozpouštědly a druhy dřev o druhou nejvyšší. Naopak nejnižší množství extraktiv rozpustných v etanol-toluenu (0,35 hm.%) bylo získáno z termicky modifikovaného iroka při 180 °C, kdy došlo oproti referenčnímu vzorku zhruba k desetinásobnému poklesu. Zbylé dvě hodnoty množství extraktiv získaných ze dřeva iroka (200 °C, 220 °C) se shodně pohybovaly přibližně kolem hodnoty 1,3 hm.%. U španělského cedru bylo maximální množství extraktiv získáno ze vzorku termicky modifikovaného při 200 °C (2,9 hm.%) a u teaku při 220 °C (3,1 hm.%). Zbylé tři hodnoty množství extraktiv získaných ze dřeva teaku (Ref., 180 °C, 200 °C) se shodně pohybovaly přibližně kolem hodnoty 1,3 hm.%.

Jak už mohlo být z předchozího hodnocení patrné, v tomto grafu je velmi zajímavý výskyt 13 vzorků extraktiv s hodnotou okolo 1,3 hm.% ($\pm 0,5$ hm.%), které

můžeme ještě rozdělit podle teploty termické modifikace. Spadají sem vyextrahované látky z referenčního vzorku teaku; dále extraktiva ze vzorků modifikovaných při 180 °C (meranti, merbau, teak); 4 vzorky extraktiv získaných ze dřeva modifikovaného při 200 °C (iroko, meranti, merbau, teak) a 5 vzorků extraktiv ze dřeva termicky modifikovaného při 220 °C (všechny kromě teaku).

V případě padouku a meranti pozorujeme podobný klesající trend, kdy s teplotou modifikace dřeva dochází k úbytku množství extraktivních látek. Naopak u dřeva španělského cedru je tento trend až do teploty 200 °C rostoucí.



Obr. 27. Průměrné množství vyextrahovaných látek v etanol-toluenu z termicky modifikovaných a referenčních vzorků vybraných exotických dřev

Nejvyšší množství extraktivních látek bylo získáno z referenčního dřeva padouku (13,2 hm.%) při extrakci acetonem a referenčního dřeva merbau při extrakci acetonem (7,37 hm.%) a etanol-toluenem (7,49 hm.%).

Významnou skupinu, s relativně vysokým zastoupením extraktiv kolem 5,0 hm.% ($\pm 0,5$ hm.%) oproti ostatním vzorkům, tvoří referenční vzorky extrahované v acetonu (španělský cedr, iroko, teak); dále referenční vzorky extrahované v etanolu (španělský cedr, padouk, merbau), včetně termicky modifikovaného vzorku padouku a merbau při teplotě 180 °C a referenční vzorky padouku extrahované v etanol-toluenu. Do této

skupiny tedy spadá celkem 9 typů extrakcí z různých vzorků (z 18 realizovaných, tj. 6 druhů vzorků ve 3 typech rozpouštědel), z čehož bylo 7 vzorků referenčních.

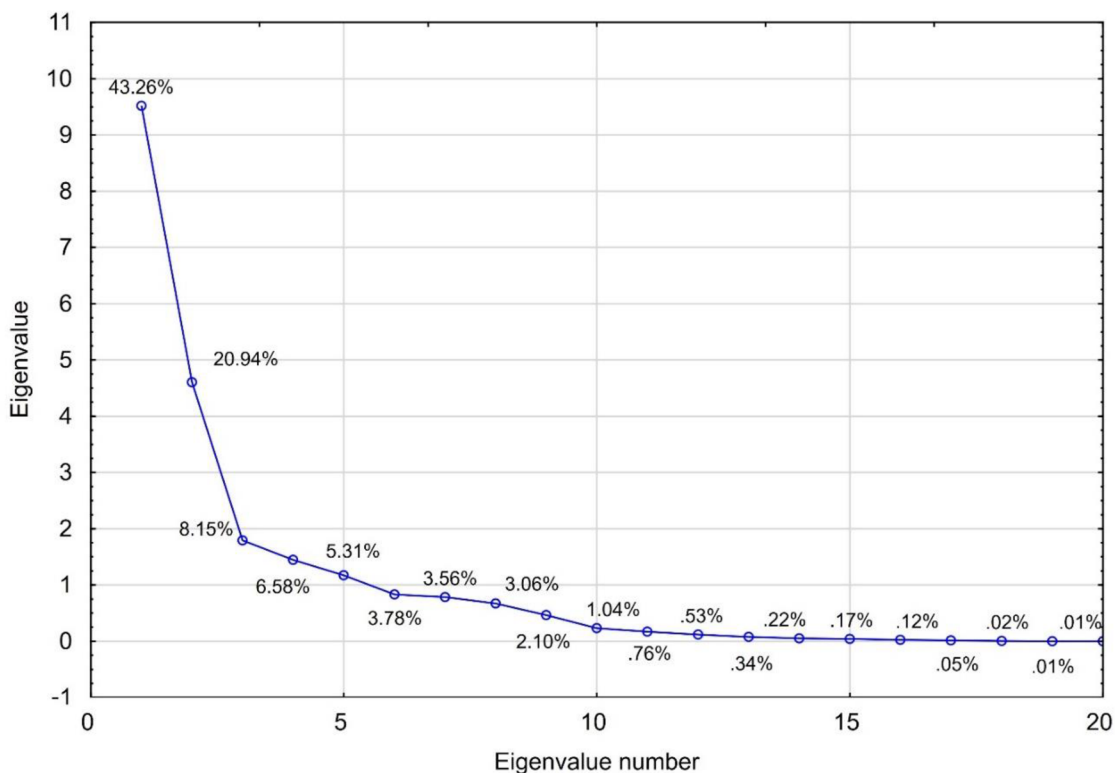
Naopak z 10 vzorků bylo vyextrahováno množství extraktiv < 1%. 7 z nich bylo rozpustných v acetonu (vzorky iroka, meranti, merbau modifikované při 180 °C, merbau při 200 °C, španělského cedru, iroka a teaku při 220 °C), 2 v etanolu (vzorky padouku a teaku modifikované při 200 °C) a 1 v etanol-toluenu (vzorek iroka modifikovaný při 180 °C).

Z celkového množství vzorků dřeva (24), má na většinu z nich nejvyšší vliv, za účelem získání co nejvyššího % extraktivních látek, extrakce v etanolu (14), dále v acetonu (7) a nejméně a etanol-toluenu (3). Při důkladnějším rozboru zjistíme, že v případě 6 referenčních vzorků byl u 4 z nich největší zisk extraktiv za použití acetonu. U vzorků termicky modifikovaných při 180 °C byl jejich největší zisk ve všech šesti případech za použití etanolu. V případě modifikace při 200 °C byl u 4 těchto vzorků opět největší zisk extraktiv za použití etanolu, u jednoho v acetonu a u jednoho v etanol-toluenu. Při 220 °C byl u 3 vzorků nejvyšší zisk za použití etanolu, u 2 v acetonu a u 1 v etanol-toluenu.

5.3 Statistické vyhodnocení experimentu

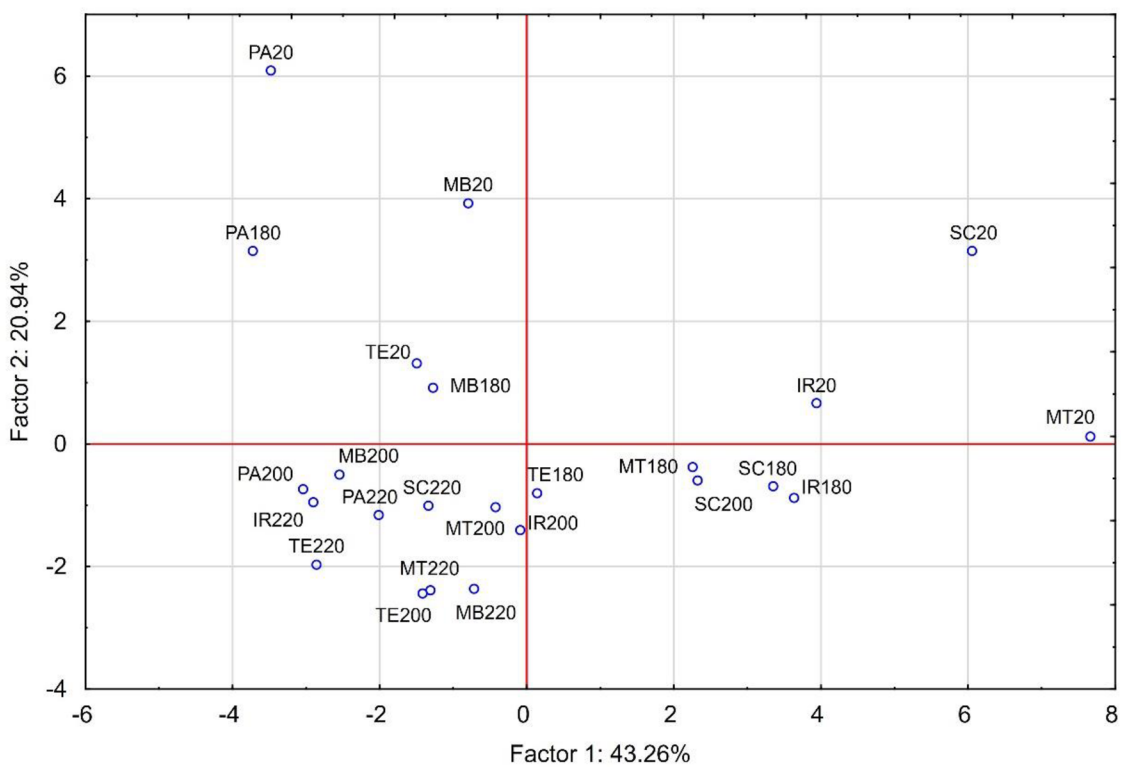
5.3.1 Analýza hlavních komponent (PCA)

Do úvahy pro PCA byly vzaty hodnoty všech proměnných pro dřevo i extraktiva, kromě ISO bělosti a všech vypočtených ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^* , ze kterých byly vytvořeny hlavní komponenty. Na grafu na Obr. 288 lze pozorovat příspěvky jednotlivých komponent (1. komponenta vysvětluje 43,26 % variability, 2. komponenta 20,94 % variability, 3. komponenta 8,15 % variability atd.). Graf má též diagnostickou funkci. Konečný počet komponent se doporučuje vzít takový, kde se graf láme (strmá část přechází do křivky mírně klesajícího průběhu). Podle grafu tedy volíme finální počet komponent roven 3.



Obr. 288. Graf vysvětlující variabilitu komponent

Originální data se skrze analýzu PCA transformují do prostoru hlavních komponent. Dvě nejdůležitější (1, 2) lze pozorovat na Obr. 299.



Obr. 299. Projekce jednotlivých vzorků dřev do souřadnicového systému 1. a 2. komponenty

Pokud se ve statistickém programu podíváme na příspěvky jednotlivých proměnných do hlavních komponent, můžeme pozorovat, že na komponentu 1 mají největší vliv hodnoty L^* a indexy žlutosti pro dřevo i extraktiva a dále i parametry $a^*(Ac)$, $b^*(Ac)$ extraktivních látek rozpustných v acetonu. Na komponentu 2 má největší vliv množství všech extraktivních látek získaných ze dřeva a parametry a^* , b^* vzorků dřeva. Hlavní komponenta 3 je ovlivněna především extraktivními látkami rozpustnými v etanolu (tj. množstvím těchto extraktivních látek a parametry $L^*(Et)$, $b^*(Et)$, $Y_i(Et)$) a opět parametry a^* , b^* vzorků dřeva.

Na třech vybraných komponentách byla poté provedena shluková analýza. Metoda identifikovala 5 shluků. Rozložení shluků je zobrazeno na grafech na obrázcích 31-33. V každém grafu je proti sobě jiná kombinace 2 ze 3 hlavních komponent.

Na výsledek je skutečně zapotřebí dívat se ve všech těchto rovinách, protože např. shluk 5 není rozlišitelný od shluku 3 v prostoru 1. a 2. hlavní komponenty (Obr. 30), co jej však odlišuje, jsou souřadnice ve směru třetí komponenty (Obr. 31 a Obr. 32). Stejně tak se spojuje shluk 3 a 4 v prostoru 1. a 3. komponenty (Obr. 31) a je odlišen pouze komponentou 2 (Obr. 30 a Obr. 32) a shluk 2 a 3 v prostoru 2. a 3. komponenty (Obr. 32) a je odlišen pouze komponentou 1 (Obr. 30 a Obr. 31).

První shluk je tvořen pouze jedním vzorkem, který reprezentuje SC20. Druhý shluk zahrnuje 6 vzorků, konkrétně SC180, SC200, IR20, IR180, MT20 a MT180. Ve třetím shluku je nejvíce vzorků a zahrnuje SC220, IR200, IR220, PA200, PA220, MT200, MT220, MB220, TE20, TE180, TE200 a TE220. Čtvrtý shluk je tvořen 3 vzorky, a to PA20, PA180 a MB20. V pátém shluku je vzorek MB180 a MB200.

Na základě tohoto rozdělení je patrné, že shluk 1, 2 (kromě SC200), 4 a 5 (kromě MB200) je tvořen hlavně vzorky referenčními, u kterých je zřejmá variabilita, a vzorky termicky modifikovanými při nejnižší teplotě, tedy 180 °C. Shluk 5 naopak zahrnuje všechny vzorky termicky modifikovaných druhů dřev při nejvyšší teplotě 220 °C, většinu vzorků modifikovaných při 200 °C (kromě výše zmíněného SC200 ve 2. skupině a MB200 v 5. skupině) a navíc ještě 2 vzorky teaku (TE20, TE180). To potvrzuje velkou podobnost či homogenitu barevnosti a souvisejících parametrů, které byly při shlukové analýze zahrnuty, u termicky modifikovaných exotických druhů dřev nad teplotou 200 °C včetně.

Pokud se na výsledek shlukové analýzy podíváme z pohledu jednotlivých druhů dřev, vzorky španělského cedru jsou rozloženy ve 3 shlucích. Referenční vzorek je oproti

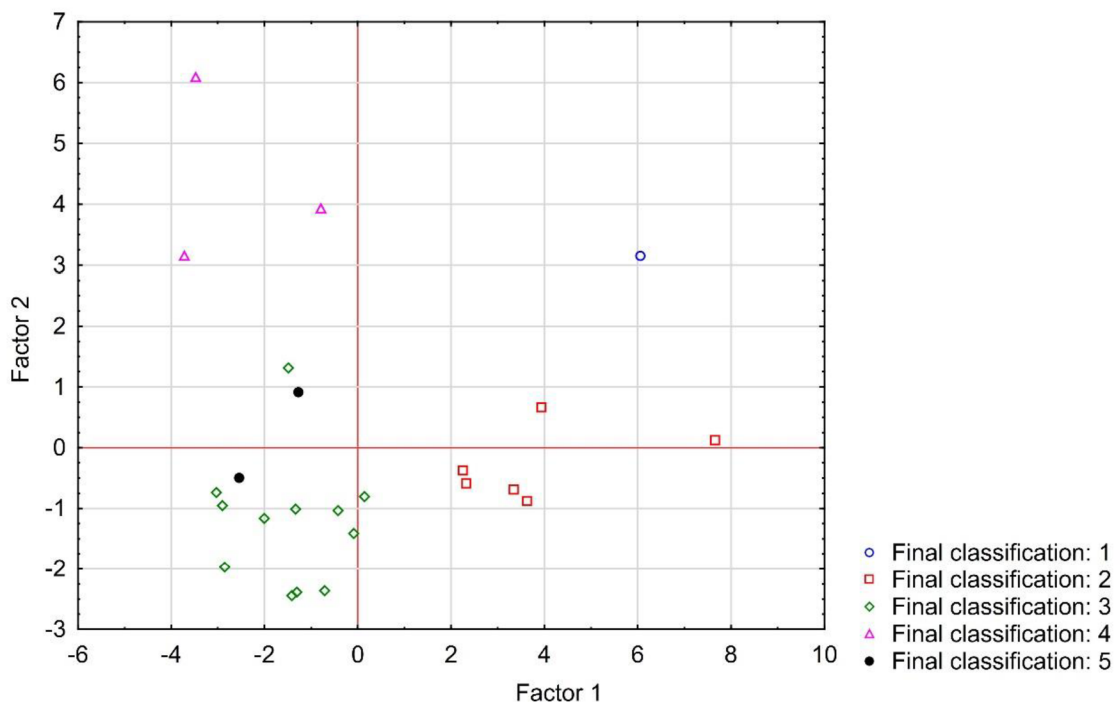
ostatním specifický a s žádným z 24 vzorků (referenčních a termicky upravených) není pozorována žádná podobnost. Vzorky modifikované při teplotách 180 °C a 200 °C vykazují určitou podobnost s referenčními a termicky modifikovanými vzorky iroka a metanti při 180 °C. Vzorek SC200 patří do nejpočetnější skupiny 3, kde se nachází i ostatní termicky modifikované druhy dřev při nejvyšších teplotách.

Velkou podobnost v optických vlastnostech je možné spatřovat u vzorků iroka a meranti. Jejich referenční a termicky modifikované vzorky při 180 °C patří do skupiny 2 a vzorky termicky upravené při dvou vyšších teplotách opět shodně do skupiny 3.

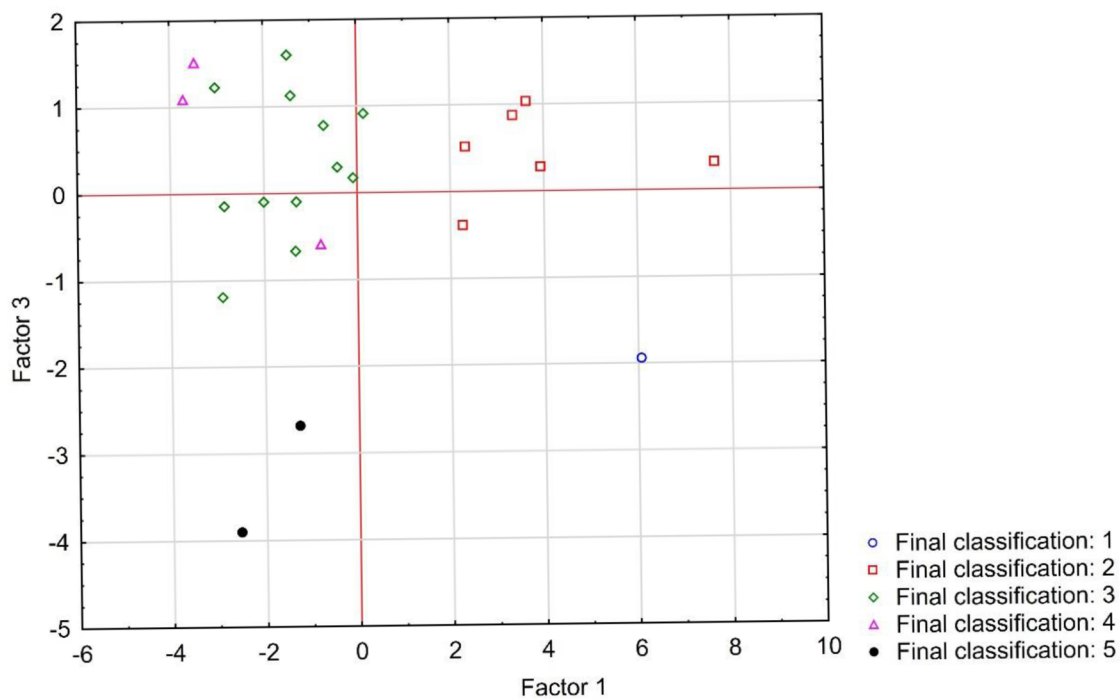
U padouku referenčního a termicky modifikovaného při nejnižší teplotě 180 °C lze nalézt jistou shodu s referenčním vzorkem merbau (skupina 4) a vzorky termicky upravené při dvou vyšších teplotách patří opět do skupiny 3.

Vzorky merbau se z hlediska optických vlastností chovají různorodě a jsou podobně jako vzorky španělského cedru rozloženy ve 3 shlucích a to následovně: Referenční vzorek spolu s PA20 a PA180 v samostatném shluku 4, vzorky MB180 a MB200 v samostatném shluku 5 a MB220 v nejpočetnější skupině 3.

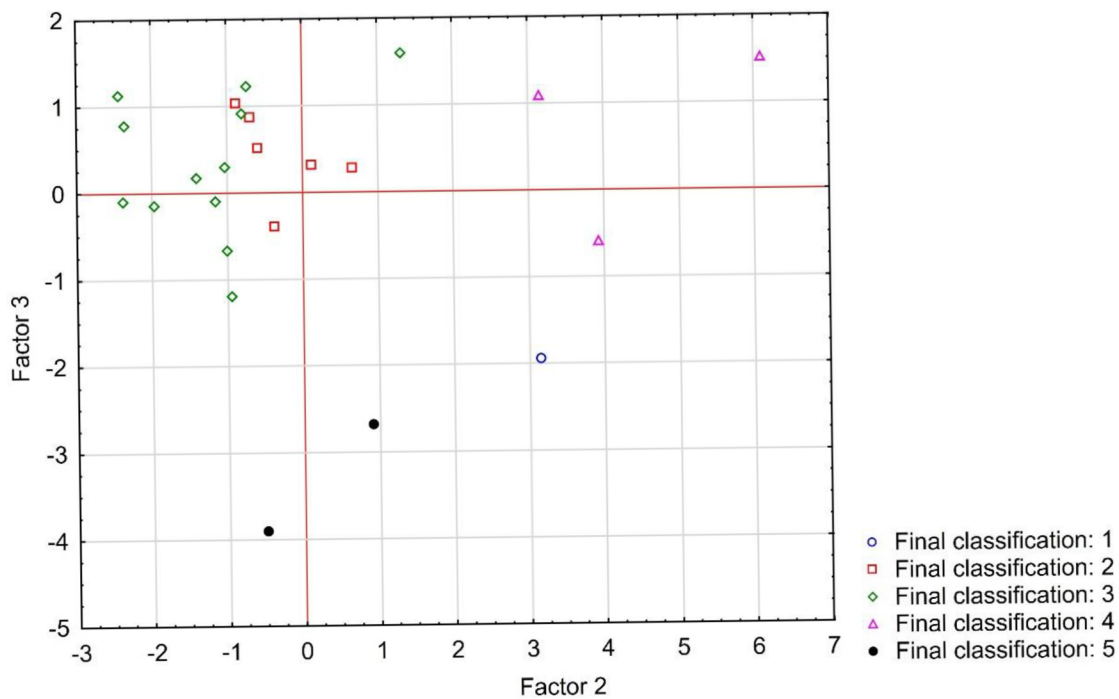
Teak je specifický tím, že jsou jeho všechny 3 termické modifikace včetně referenčního vzorku ve shluku 3 typickém pro dřeva modifikovaná při nejvyšších teplotách.



Obr. 30. Shluková analýza zobrazená v prostoru prvních 2 hlavních komponent (1, 2)



Obr. 31. Shluková analýza zobrazená v prostoru 1. a 3. hlavní komponenty



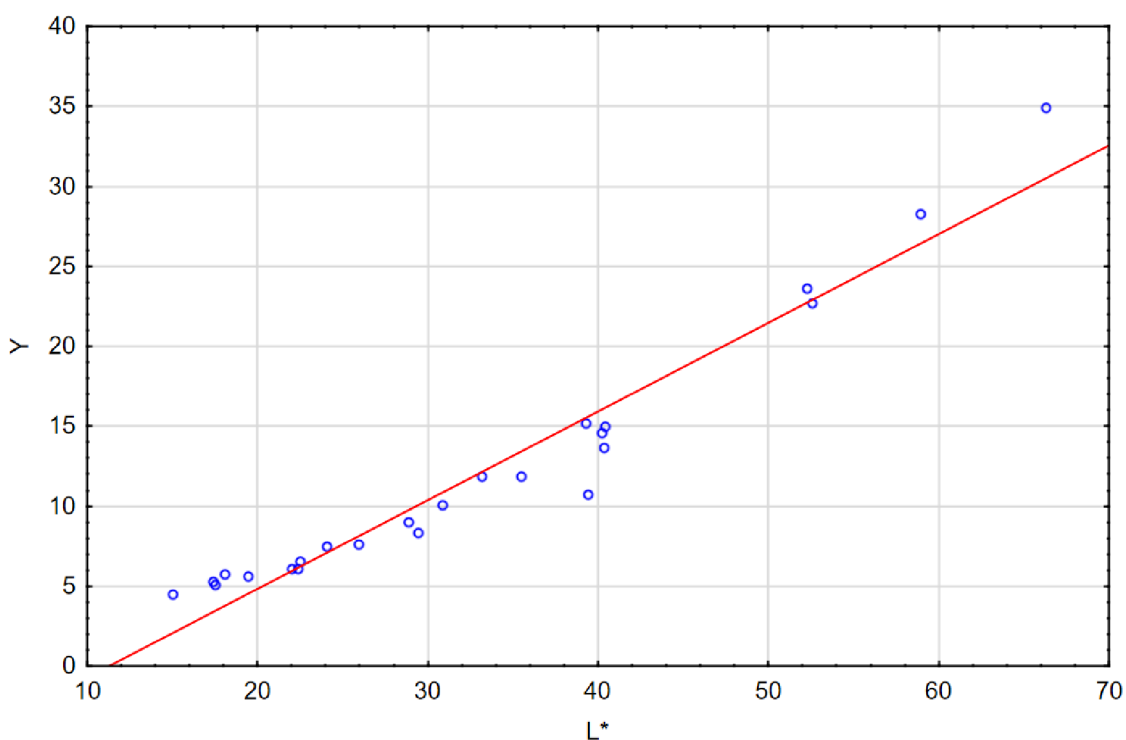
Obr. 32. Shluková analýza zobrazená v prostoru 2. a 3. hlavní komponenty

5.3.2 Funkční závislost žlutosti

Naměřená žlutost vzorků (Y) je významným hodnotícím parametrem pro termicky modifikované dřevo. Proto se tato kapitola zabývá závislostí žlutosti dřeva (Y) na ostatních naměřených parametrech. Z korelační analýzy je patrné, že nejvíce korelovanou veličinou je L* s hodnotou korelačního koeficientu $r = 0,972$ (Tab. 7). Tato hodnota je statisticky významně nenulová a značí velmi vysokou závislost. Konkrétní porovnání závislosti Y a L* je na Obr. 33.

Tab. 7. Korelační koeficient proměnné žlutosti dřeva (Y) vůči ostatním parametrům

Barevná mapa korelace											
r>/=	-1	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Proměnná	Index žlutosti (Yi) 2	Index žlutosti (Yi) 3	Index žlutosti (Yi) 4								
Y	-0,707626	-0,32185	-0,60222								
Proměnná	L*	a*	b*	L*2	a*2	b*3					
Y	0,971875	0,208429	0,614181	0,650196	-0,556167	-0,757926					
Proměnná	L*3	a*3	b*3	L*4	a*4	b*4					
Y	0,221657	-0,217419	-0,288073	0,574577	-0,546716	-0,600671					



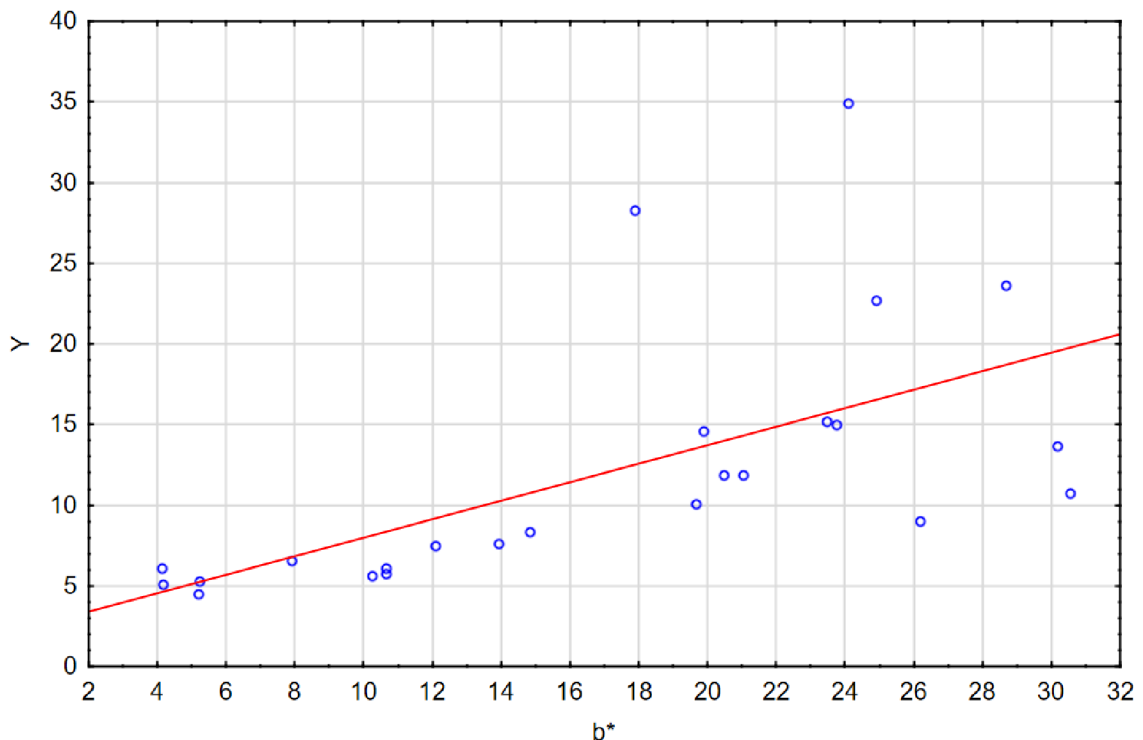
Obr. 33. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a parametrem L*

Pokud je zkoumána funkční závislost žlutosti dřeva (Y) na ostatních proměnných pomocí regresní analýzy, pak jediné signifikantní parametry budou L^* a b^* . Regresní model této závislosti je uveden v Tab. 8.

Tab. 8. Regresní analýza pro závislou proměnnou žlutost dřeva (Y) ze softwaru TIBCO Statistica, verze 14.

Regression Summary for Dependent Variable: Y (Subset in Manual results - final2)						
R= .98657001 R2= .97332039 Adjusted R2= .97077948						
F(2,21)=383.06 p<.00000 Std.Error of estimate: 1.3641						
N=24	b*	Std.Err. of b*	b	Std.Err. of b	t(21)	p-value
Intercept			-5.77255	0.733717	-7.86754	0.000000
L^*	1.162975	0.053690	0.66326	0.030620	21.66108	0.000000
b^*	-0.255536	0.053690	-0.23879	0.050172	-4.75951	0.000106

Koeficient determinace R^2 je 0,973, což značí velmi vysokou míru vysvětlení proměnné Y za pomoci parametrů L^* a b^* . Jinými slovy, pokud známe hodnoty L^* a b^* , lze celkem přesně pomocí regresní rovnice odhadnout hodnotu Y. Pro doplnění je přiložen Obr. 34, zobrazující závislost Y a b^* .



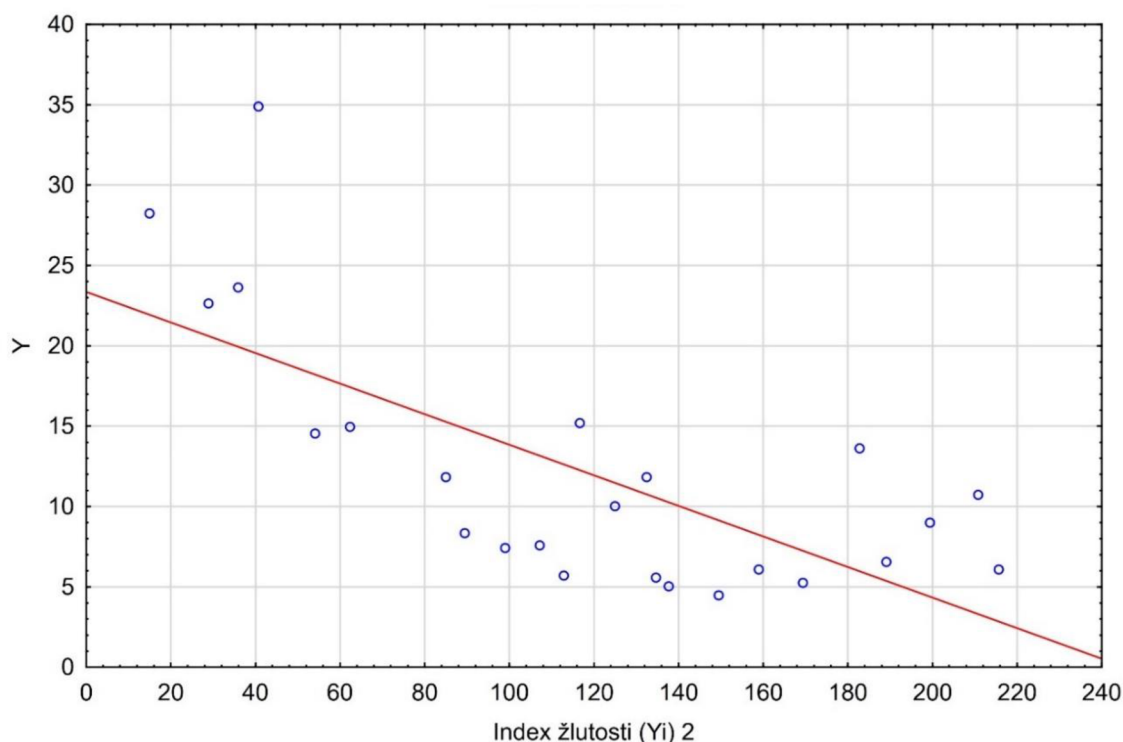
Obr. 34. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a parametrem b^*

Při hledání souvislostí žlutosti dřeva (Y) s indexy žlutosti jednotlivých extraktivních látek $Y_i(\text{Ac})$, $Y_i(\text{Et})$, $Y_i(\text{Et-Tou})$ se provede regresní analýza, kde bude závislá proměnná Y a prediktory jednotlivé indexy žlutosti. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9. Regresní analýza pro závislou proměnnou žlutost dřeva (Y) vysvětlenou indexy žlutosti ze softwaru TIBCO Statistica, verze 14.

Regression Summary for Dependent Variable: Y (Subset in Manual results - fir R= .71407487 R2= .50990292 Adjusted R2= .43638835 F(3,20)=6.9361 p<.00220 Std.Error of estimate: 5.9908						
N=24	b*	Std.Err. of b*	b	Std.Err. of b	t(20)	p-value
Intercept			23.78717	3.685668	6.45397	0.000003
Index žlutosti (Yi) 2	-0.602916	0.248751	-0.08102	0.033427	-2.42377	0.024965
Index žlutosti (Yi) 3	0.059710	0.197575	0.00799	0.026443	0.30222	0.765608
Index žlutosti (Yi)4	-0.170173	0.278552	-0.02142	0.035063	-0.61092	0.548132

Z výsledků je patrné, že jediný signifikantně významný faktor je index žlutosti $Y_i(\text{Ac})$. I pokud necháme v modelu nesignifikantní faktory $Y_i(\text{Et})$, $Y_i(\text{Et-Tou})$, koeficient determinace bude pouze 0,510 oproti předchozí analýze zahrnující souvislost s L^* a b^* , tj. 0,973. Pro doplnění je uveden také vztah Y a $Y_i(\text{Ac})$ na grafu na Obr. 35., který je popsán rovnicí $Y = -0,0951 \times Y_i(\text{Ac}) + 23,3485$.



Obr. 35. Vztah mezi žlutostí dřeva (Y) a indexem žlutosti extraktivních látek rozpustných v acetonu $Y_i(\text{Ac})$

6 Závěr

Termická modifikace ovlivňuje veškeré optické vlastnosti související se změnou struktury i chemického složení vlivem vysoké teploty u vybraných dřev, s čímž jsou spojeny také změny v zastoupení chromoforních struktur. Z naměřených dat a výsledků, můžeme shrnout odpovědi na cíle této práce.

1. Pevné vzorky

Barevnost:

- Hodnoty parametrů L^* , a^* , b^* jsou ve všech případech kladné a s rostoucí teplotou termické modifikace mají klesající tendenci (vzorky ztrácí jas a tmavnou). Výjimku tvoří dřevo merbau, u kterého došlo mezi 200 a 220 °C k nárůstu těchto hodnot.
- Na základě shlukové analýzy v barevném prostoru CIE Lab můžeme vzorky rozdělit do 6 shluků, podle podobnosti parametrů L^* , a^* , b^* . Zvláštní skupinu tvoří vzorky padouku při 20 °C a 180 °C, odlišující se svou výraznou červeností ($a^* \approx 26,5 - 29,0$).
- S rostoucí teplotou termické modifikace dochází k nárůstu celkové barevné změny ΔE^* . Výjimku tvoří opět merbau, jež má nejvyšší hodnotu ΔE^* při termické modifikaci při 200 °C a při 220 °C tato hodnota klesá téměř o 20 %. Při termické modifikaci 200 °C mají podobné hodnoty ΔE^* všechny vzorky, kromě iroka. Při 220 °C španělský cedr, iroko, padouk a meranti.

UV-Vis DR:

- Rostoucí intenzita k/s v UV-Vis DR spektru při vlnových délkách 360, 392 a 457 nm, které indikují výskyt chromoforů, spolu s teplotou termické modifikace je pozorována u španělského cedru a meranti.
- Intenzita k/s klesá spolu s rostoucí vlnovou délkou, a to u pěti sérií dřev (SC, IR, MT, MB a TE), s výjimkou dřeva padouku, jež má v tomto ohledu nestandardní chování.
- Podobný průběh spekter, jež odpovídají termické modifikaci dřev při teplotě 200 °C a 220 °C, mají padouk, merbau a teak. Tato spektra jsou v rozsahu vybraných vlnových délek (360–457 nm) téměř rovnoběžná s osou x.

- K navyšování reverze jasu s rostoucí teplotou termické modifikace docházelo u všech vzorků s výjimkou padouku, kde je trend přesně opačný a merbau, u něhož hodnota reverze jasu roste do 200 °C a poté klesá.
- Záporné hodnoty reverze jasu znázorňují menší množství chromoforních skupin oproti předchozímu modifikačnímu stupni v případě iroka a teaku modifikovaného při teplotě 180 °C a padouku při 220 °C.
- Naměřené hodnoty žlutosti (Y) byly využity převážně pro analýzu hlavních komponent a statistické vyhodnocení experimentu, viz. cíl 3.

2. Vzorky extraktiv

Množství ze dřeva:

- Ze všech 24 vzorků dřeva je u 14 z nich získáno nejvyšší % extraktivních látek při extrakci v etanolu, u 7 při extrakci v acetonu a u 3 v etanol-toluenu.
- Největší množství extraktiv bylo v případě referenčních vzorků získáno při extrakci v acetonu (4 ze 6). V případě zbylých teplot byl tento zisk nejvyšší vždy při extrakci do etanolu: při 180 °C (6 ze 6), při 200 °C (3 ze 6) a při 220 °C (3 ze 6).
- V případě použití acetonu jsou ze dřeva nejvíce uvolňovány mastné a pryskyřičné kyseliny a steroly, jejichž nejvyšší obsah je pozorován u většiny referenčních vzorků.
- Trísloviny, glykosidy či barviva jsou nejvíce izolována v případě použití etanolu. Z naměřených údajů můžeme tedy usuzovat, že jejich zastoupení ve dřevě bylo nejvyšší zejména při termické modifikaci 180 °C a pokleslo při 200 °C a 220 °C.
- Hodnoty barevnosti všech extraktivních látek (L^* , a^* , b^*) a indexů žlutosti (Y_i) byly využity pro analýzu hlavních komponent a statistické vyhodnocení experimentu, viz. cíl 3.

3. Statistické vyhodnocení – pevné vzorky a extraktiva

- Aplikací shlukové analýzy na tři hlavní komponenty bylo získáno 5 shluků, jež si jsou na základě parametrů do ní zahrnutých (L^* , a^* , b^* pevných vzorků a extraktiv, žlutosti dřev, indexů žlutosti jednotlivých extraktiv, intenzit k/s při vybraných vlnových délkách a množství extraktiv) podobné.

- Shluky 1, 2, 4 a 5 tvoří pouze referenční a termicky modifikované vzorky při 180 °C, s výjimkou SC200 a MB200, přičemž shluk 1 tvoří pouze SC20.
- Shluk 3 je tvořen 12 vzorky z většiny termicky modifikovanými teplotou 200 °C a 220 °C a navíc vzorky TE 20 a TE180
- Žlutost dřev (Y) má velmi vysokou závislost ($r = 0,972$) s veličinou L^* (jasem těchto vzorků).
- Velmi vysokou míru vysvětlení proměnné žlutosti (Y), pomocí parametru L^* , ale zároveň i b^* , značí koeficient determinace ($r^2 = 0,973$).
- Určitá závislost ($r = 0,714$) je zaznamenána i mezi žlutostí (Y) a indexem žlutosti $Y_i(Ac)$, jejichž vztah popisuje rovnice $Y = -0,0951 \times Y(Ac) + 23,3485$.

4. Kvantitativní hodnocení chromoforních struktur

Podle hodnot k/s:

- Rostoucí zastoupení chromoforních struktur s teplotou termické modifikace je pozorováno při všech vybraných vlnových délkách u španělského cedru a meranti.
- Zastoupení chromoforních struktur klesá u všech dřev (s výjimkou padouku) s rostoucí vlnovou délkou.
- Padouk, merbau, teak a částečně i iroko mají ve svých spektrech pro vzorky modifikované při teplotách 200 a 220 °C velmi podobné intenzity k/s při všech vybraných vlnových délkách, tedy i obsah chromoforních sloučenin, stanovovaný v daném rozsahu, bude srovnatelný.

Přínos pro vědu a praxi:

Přínosem této práce pro vědu je bezesporu velké množství naměřených dat na šesti vzorcích exotických dřev a jejich termických modifikacích při 180 °C, 200 °C a 220 °C, které napomohly k detailnějšímu popisu jejich optických vlastností.

Neméně významné je i zapojení pokročilé techniky UV-Vis difúzní reflektance, díky které můžeme kvantitativně stanovit a popsat výskyt chromoforních skupin v analyzovaných vzorcích.

Je známo, že extraktivní látky mohou být nositelem barevnosti dřeva, především pak v případě exotických druhů dřev. Nepodařilo se však dohledat žádné studie, které

by zatím optické vlastnosti dřeva hodnotily z pohledu příspěvku právě izolovaných extraktivních látek. Z tohoto hlediska je práce inovativní.

Určitě by bylo vhodné tento výzkum dále rozšířit o doplnění UV-Vis spekter rozpuštěných vzorků extraktivních látek, které zůstaly v chladu zachovány a porovnat je s UV-Vis DR spektry příslušných vzorků dřev.

Izolované extraktivní látky by bylo potřeba i kvalitativně charakterizovat, například pomocí plynové chromatografie (GC-MS) nebo infračervené spektroskopie (FTIR).

Zajímavé by též bylo, po vzoru výzkumných prací v oblasti chromoforů přítomných v buničině, zapojit Ramanovu spektroskopii a získaná spektra dát do souvislosti s naměřenými UV-Vis DR spektry na pevných vzorcích dřev.

Pro praxi z této diplomové práce vyplývá, že exotické dřevo vlivem termické modifikace nad 200 °C (včetně) ztrácí svou specifickou barevnost, pro kterou jsou jednotlivé druhy jedinečné a i designově zajímavé. Barva se sice stává homogenní, ale dřeva významně ztrácí svůj jas i žlutost a při teplotách termické modifikace od 220 °C už v jejich barevnosti nejsou téměř žádné rozdíly, jak potvrdila i shluková analýza v rámci PCA, což nemusí být vždy žádoucí. Samozřejmě vždy bude v případě použití takového druhu dřeva záležet na konkrétní aplikaci, zda vůbec bude barevnost samotného dřeva důležitá nebo zda budou upřednostněny jiné požadavky na základě kterých bylo přistoupeno k takovému výběru.

7 Seznam použité literatury

Agarwal, U. P., a Atalla, R. H. (1994). Raman spectral features associated with chromophores in high-yield pulps. *Journal of wood chemistry and technology*, 14(2), 227-241.

Agarwal, U. P., a McSweeney, J. D. (1997). Photoyellowing of thermomechanical pulps: Looking beyond α -carbonyl and ethylenic groups as the initiating structures. *Journal of wood chemistry and technology*, 17(1-2), 1-26.

Argyropoulos, D. a Heitner, C. (1994). 31P NMR Spectroscopy in Wood Chemistry. Part VI. Solid State 31P NMR of Trimethyl Phosphite Derivatives of Chromophores and Carboxylic Acids Present in Mechanical Pulps; a Method for the Quantitative Determination of ortho - Quinones., 48 (s1), 1994.48.s1.112

Armines. Procédé de fabrication dun matériau ligno-cellulosique par traitement thermique et matéria obtenu par ce procédé, 1986. French Patent, No 86 14 138.

ASTM E313 (2015). Standard practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates.

Baar, J., Gryc, V.: Colour of tropical wood and discolouration due to simulated sunlight. *Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun.*, 2010, LVIII, No. 5, pp. 13–20

Barčík, Š., Gašparík, M., a Razumov, E. Y. (2015). Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification. *Cellul. Chem. Technol*, 49(9-10), 789-98.

Blažej, A., a Košík, M. (1985). Fytomasa ako chemická surovina (Phytomass as a chemical resource). *Veda Vydavateľ'stvo SAV: Bratislava, Slovakia*, 404.

Blažej, A., Šutý, L., Košík, M., Krkoška, P., a Golis, E. (1975). Chemistry of wood. *Alfa, Bratislava*, 831-840.

Bourgois, J., Bartholin, M.C. and Guyonnet, R. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. *Wood Science and Technology*, 1989. 23(4), s. 303–310.

EN 335–1 (1992) Hazard Classes of Wood and Wood Based Products against Biological Attack-Part 1. Classification of hazard classes. *British Standards Institution, London*.

Bučko, J., Šutý, L., a Košík, M. (1988). *Chemické spracovanie dreva*. ALFA-SNTL.

CIE 15. Technical Report: Colorimetry, 3rd edition. Washington D.C.: International Commission on Illumination, 2004. 82 p.

Cirule, D., Meija-Feldmane, A., Kuka, E., Andersons, B., Kurnosova, N., Antons, A., a Tuherm, H. (2016). Spectral sensitivity of thermally modified and unmodified wood. *BioResources*, 11(1), 324-335.

Corleto, R., Gaff, M., Niemz, P., Sethy, A. K., Todaro, L., Ditommaso, G., ... a Macků, J. (2020). Effect of thermal modification on properties and milling behaviour of African padauk (*Pterocarpus soyauxii* Taub.) wood. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9315-9327.

- Cui**, W., Kamdem, D.P., and Rypstra, T. (2004). „Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) and colour changes of artificial weathered wood,“ *Wood Fiber Sci.* 36(3), 291-301.
- Cunkle**, G., Seltzer, R., Wolf, J. P., McGarry, P., Yuan, Z., Heitner, C., a Schmidt, J. (1999, June). Inhibition of brightness reversion of mechanical pulps. In Conf. Proc. 10th Int. Symp. Wood Pulping Chem. (Vol. 1, pp. 718-721).
- Červenka**, E., Král, Z., a Tomis, B. (1980). *Chemie dřeva a celulózy*. SNTL.
- Reeve D.W.** (Eds.), Pulp bleaching. Principles and practice, TAPPI Press, Atlanta (1996), pp. 125-159
- Ditommaso**, G., Gaff, M., Kačík, F., Sikora, A., Sethy, A., Corleto, R., Razaiei, F., Kaplan, L., Kubš, J., Das, S., Kamboj, G., Gašparík, M., Šedivka, P., Hýsek, Š, Macků, J., Sedlecký, M. 2020. Interaction of technical and technological factors on qualitative and energy/ecological/economic indicators in the production and processing of thermally modified merbau wood. *Journal of Cleaner Production* 252: Article ID 119793.
- Ditommaso**, G., Gaff, M., Kačík, F., Sikora, A., Sethy, A., Corleto, R., Razaiei, F., Kaplan, L., Kubš, J., Das, S., Kamboj, G., Gašparík, M., Šedivka, P., Hýsek, Š, Macků, J., Sedlecký, M. 2020. Interaction of technical and technological factors on qualitative and energy/ecological/economic indicators in the production and processing of thermally modified merbau wood. *Journal of Cleaner Production* 252: Article ID 119793
- Ellwood**, E. A., Eckladn, B. A. Bacterial attack of pine logs in pond storage. *Forest Product Journal* 9(9), 1959. s. 283-292.
- Esteves**, B., a Pereira, H. (2009). Úprava dřeva tepelným zpracováním: přehled. *Biologické zdroje*, 4, 370-404.
- Esteves**, B., Graça, J., and Pereira, H. (2008). „Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood,“ *Holzforschung* 62(3), 344-351. DOI: 10.1515/HF.2008.057
- Falkehag**, S. I., Marton, J., a Adler, E. (1966). Lignin structure and reactions. *E-Publishing Inc., ACS*, 59, 75.
- Feist**, W. C., Hon, D. N. S., 1984: Chemistry of weathering and protection. In: Rowell, R. (ed.), *The chemistry of solid wood*, Advances in chemistry vol. 207, Washington: American Chemical Society, 614 p.
- Fengel**, D. and Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter De Gruyter, Berlin, 1989, Germany.
- Forsskåhl**, I., Olkkonen, C., a Tylli, H. (1995). Depth Profiling of a Photochemically Yellowed Paper. Part I: UV-Visible Reflectance and Fluorescence Spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 49(1), 92-97.
- Gaff**, M., Kačík, F., Gašparík, M., Todaro, L., Jones, D., Corleto, R., ... a Čekovská, H. (2019). The effect of synthetic and natural fire-retardants on burning and chemical

characteristics of thermally modified teak (*Tectona grandis* L. f.) wood. *Construction and building materials*, 200, 551-558.

Gaff, M., Kubovský, I., Sikora, A., Kačíková, D., Li, H., Kubovský, M., a Kačík, F. (2023). Impact of thermal modification on color and chemical changes of African padauk, merbau, mahogany, and iroko wood species. *Reviews on Advanced Materials Science*, 62(1), 20220277.

Gaff, M., Kubovský, I., Sikora, A., Kačíková, D., Li, H., Kubovský, M., a Kačík, F. (2023). Impact of thermal modification on color and chemical changes of African padauk, merbau, mahogany, and iroko wood species. *Reviews on Advanced Materials Science*, 62(1), 20220277.

Garcia, R.A.; Lopes, J.O.; Nascimento, A.M.; Latorraca, J.V.F. Color stability of weathered heat-treated teak wood. *Maderas Cienc. Tecnol.* 2014, 16, 453–462.

Gašparík, M., Gaff, M., Kačík, F., Sikora, A., 2019: Color and chemical changes in teak (*Tectona grandis* L.F.) nad meranti (*Shorea spp.*) Wood after thermal treatment. *BioResources* 14(2): 2667-2683.

Norrström, H., Sven. Papperstidn., 75, 891 (1972).

Hájková, K., Bouček, J., Procházka, P., Kalous, P., a Budský, D. (2021). Nitrate-alkaline pulp from non-wood plants. *Materials*, 14(13), 3673.

Hájková, K., Jurczyková, T., Filipi, M., a Bouček, J. (2023). Chemical pulp from corn stalks. *Biotechnology Reports*, e00786.

Hartler, N., a Norrstrom, H. (1969). Light-absorbing properties of pulp and pulp components. III. Kraft pulp. *Tappi Tech Ass Pulp Pap Indus.*

Hill, Callum A. S. Wood modification: chemical, thermal and other processes. John Wiley a Sons Ltd, Chichester UK, 2006. 239 s. ISBN 0-470-02172-1.

Hodge, J.E.1967. Non-enzymatic browning reaction. Symposium on Foods, Chemistry and Physiology of favours. Westport, USA: AVI Publishing, 465-491.

Hon D. N. S. (1981) Photochemical degradation of lignocellulosic materials. *In*: "Developments in Polymer degradation," N. Grassi, ed. Appl Sci Publ, London

Hon, D. N. S., 2001: Weathering and Photochemistry of wood. *In*: Hon, D. N. S. and SHIRAISHI, N., Wood and cellulosic chemistry. New York: Marcel Dekker, 513–546.

Hon, D. N. S., Minemura, N., 2001: Color and discoloration. *In*: Hon, D. N. S. and Shiraishi, N., Wood and cellulosic chemistry. New York: Marcel Dekker, 385–442.

Hrčka, R., 2008: Identification of discoloration of beech wood in CIELAB space. *Wood research*, 53, 1: 119–124.

Hu, C., Jiang, G., Xiao, M., Zhou, J., a Yi, Z. (2012). Effects of heat treatment on water-soluble extractives and color changes of merbau heartwood. *Journal of wood science*, 58(5), 465-469.

- Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Boluk, Y., a Pichette, A.** (2012). A spectrophotometric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering. *Applied Surface Science*, 258(14), 5360-5369.
- Chen, Y., Fan, Y., Gao, J., Stark, N. M.** 2012. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood flour. *BioResources*. 7(1), 1157-1170.
- Icel, B.; Beram, A.** Effects of industrial heat treatment on some physical and mechanical properties of iroko wood. *Drvna Ind.* 2017, 68, 229–239.
- ISO 11664-2.** Colorimetry — Part 2: CIE standard illuminants. CIE mezinárodní komise pro osvětlení, 2007. 14 s.
- ISO 11664-2.** Colorimetry — Part 2: CIE standard illuminants. Geneva, Switzerland: International Commission on Illumination, 2022. 32 p.
- ISO 11664-4.** Colorimetry — Part 4: CIE 1976 L*a*b* colour space. Geneva, Switzerland: International Commission on Illumination, 2019. 8 p.
- ISO 11664-6.** Colorimetry — Part 6: CIEDE2000 Colour-difference formula. Geneva, Switzerland: International Commission on Illumination, 2014. 9 p.
- ISO 11664-..** Kolorimetrie – Část 6: Vzorec pro barevný rozdíl CIEDE2000. CIE
- ISO 2470-1.** (2009) Measurement of diffuse blue reflectance factor—part 1: indoor daylight conditions (ISO brightness). International Organization for Standardization, Geneva
- ISO 2470-2.** First edition 2008-11-01; Paper, board and pulps—Measurement of diffuse blue reflectance factor; Part 2: Outdoor daylight conditions (D65 brightness)
- ISO 7724-1.** Paints and varnishes — Colorimetry — Part 1: Principles. Geneva, Switzerland: General test methods for paints and varnishes, 1984. 5 p.
- Johansson, M., Zhang, L., a Gellerstedt, G.** (2002). On chromophores and leucochromophores formed during the refining of wood. *Nordic Pulp a Paper Research Journal*, 17(1), 5-8a.
- Joleková, E., Mamoecht, L., Libiaková, A., Korytárová, O., Galádová, M.** Farbenie dreva hubou *Ceratostomella pilifera*. *Acta Facultatis Xylologie Zvolen* (2), 1996. s. 15-23.
- Jones D, Suttie E, Ala-Vikari J, Bergstorm N, Mayes D.** The commercialisation of ThermoWood® products. 2006. 10 s. IRG/WP/06-40339.
- Jurczyková, T., a Kačík, F.** *Chemické zpracování dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2020. ISBN 978-80-213-3104-4.
- Kačík, F., a Solár, R.** (2000). *Analytická chémia dreva*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2000. 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
- Kačík, F., Kačíková, D., Giertlová Z.** Chemical and physico-chemical changes of lignin cellulose and hemicellulose during thermal degradation of wood. In: *Wood and fire safety*, TU Zvolen, 2000. s. 143-150.

Kačík, F., Kubovský, I., Bouček, J., Hřeka, R., Gaff, M., a Kačíková, D. (2022). Colour and Chemical Changes of Black Locust Wood during Heat Treatment. *Forests*, 14(1), 73.

Kačík, F., a Tribulová T. *Chemie dřeva*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2020. ISBN 978-80-213-2938-6.

Kačíková D, Kubovský I, Gaff M, Kačík F. Changes of Meranti, Padauk, and Merbau Wood Lignin during the ThermoWood Process. *Polymers (Basel)*. 2021 Mar 24;13(7):993. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33804876/>

Kačíková D, Kubovský I, Gaff M, Kačík F. Changes of Meranti, Padauk, and Merbau Wood Lignin during the ThermoWood Process. *Polymers (Basel)*. 2021 Mar 24;13(7):993. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33804876/>

Kačíková, D., Kačík, F., Čabalová, I., a Ďurkovič, J. (2013). Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood. *Bioresource Technology*, 144, 669-674.

Kačíková, D., Kubovský, I., Ulbriková, N., a Kačík, F. (2020). The impact of thermal treatment on structural changes of teak and iroko wood lignins. *Applied Sciences*, 10(14), 5021.

Kadlicová, P., Osvaldova, L. M., Jancik, J., a Gaff, M. (2019). Effect of thermal and retarding treatment on flammability rate of tropical tree species. *Wood research*, Bratislava, 117-126.

Kafka E. a kol. Dřevařská příručka část 1. 1989. SNTL Praha. 484 s.

Kim, D.-Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S. and Okano, T. Thermaldecomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforchung*, 2001. 55(5), s. 521–524.

Kretschmann, D. E., Alden, H. A., and Verill, S. „Variations of microfibril angle inloblolly pine: Comparison of iodine crystallization and X-ray diffraction techniques,“ in *Microfibril Angle in Wood*, Butterfield, B. G. (ed.), University of Canterbury, Christchurch, New Zealand, 1997. s. 157-176.

Kroupa, M.; Gaff, M.; Karlsson, O.; Myronycheva, O.; Sandberg, D. Effects of thermal modification on bending properties and chemical structure of Iroko and Padauk. In *Proceedings of the 9th European Conference on Wood Modification*, Burgers' Zoo Arnhem, The Netherlands, 17–18 September 2018; Jos, C., Thomas, H., Bôke, T., Holger, M., Brigitte, J., Jos, G., Eds.; Wageningen: SHR Wageningen, The Netherlands, 2018; pp. 155–161, ISBN 978-90-829466-1-1.

Kubš, Jiří. 2019. Termicky modifikované dřevo (thermowood®) vliv nezávislých parametrů (technicko-technologických) na závislé parametry (energetické a kvalitativní) při rovinném frézování. *Disertační práce*. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2019. 167 s.

Kuo, M. and HU, N., 1991: Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV. *Holzforchung*, 45, 5: 347–353.

Kupsa, P. Termická úprava dřevin. Bakalářská práce. Česká zemědělská univerzita. Fakulta lesnická a dřevařská. Katedra zpracování dřeva a biomateriálů, Praha, 2019. Vedoucí práce doc. Ing. Milan Gaff, PhD. 65 s.

LAB - Kopina. Kopina - Tiskové a gravírovací centrum v Olomouci [online]. Copyright © BeamSign s.r.o. 2022. Všechny práva vyhrazena. [cit. 17.03.2023]. Dostupné z: <<https://kopina.cz/terminologie/36958/lab/>>

Lähdtie, A., Liitiä, T., Tamminen, T., Pere, J., a Jääskeläinen, A. S. (2009). Activation of thermomechanical pulp by laccases as studied by UV-Vis, UV resonance Raman and FTIR spectroscopy 10th EWLP, Stockholm, Sweden, August 25–28, 2008.

Launer, H. F., a Wilson, W. K. (1943). *Photochemical stability of papers*. US Government Printing Office.

Ledl, F., Schleicher, E. 1990. New aspects of the Maillard reaction in foods and in the human body. *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 29(6), 565-706.

Liao, Y., Wang, J., Lu, Z., Gu, J., a Hu, C. (2016). Effects of Heat Treatment on Durability of Merbau Heartwood. *BioResources*, 11(1).

Loureiro, P. E., Fernandes, A. J., Carvalho, M. G. V., a Evtuguin, D. V. (2010). The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohydrate research*, 345(10), 1442-1451.

Mayes, D. and Oksanen, O. *ThermoWood Handbook*. Finnforest, Finland 2002.

Militz, H. and Tjeerdsma, B. Heat treatment of wood by the PLATO-process. Review on heat treatments of wood. In: Rapp AO (ed) Proc of the special seminar held in Antibes, France, on 9 February 2001, Forestry and Forestry Products, France. COST Action E22, EUR 19885, s. 23–24

Norrström H (1969) Light absorbing properties of pulp and paper components. *Svensk Paperstidn* 72:25–38

Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. and Viitaniemi, P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Science and Technology*, 2003. 37(2), s. 109–115.

Osvaldova, L. M., Gasparik, M., Castellanos, J. R. S., Markert, F., Kadlicova, P., a Cekovska, H. (2018). Effect of thermal treatment on selected fire safety features of tropical wood. *Communications-Scientific letters of the University of Zilina*, 20(2), 3-7.

Panshon, A. J. and DE Zeeuw, C., 1980: *Textbook of wood technology: structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada*, 4. vyd. New York: McGraw-Hill, 722 p. ISBN 0-07-048441-4.

Passauer, L., Prieto, J., Müller, M., Rössler, M., Schubert, J., a Beyer, M. (2015). Novel color stabilization concepts for decorative surfaces of native dark wood and thermally modified timber. *Progress in Organic Coatings*, 89, 314-322.

- Pelaez-Samaniego**, M. R., Yadama, V., Lowell, E., a Espinoza-Herrera, R. (2013). A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. *Wood Science and Technology*, 47, 1285-1319.
- Polcin**, J., a Rapson, W. H. (1971). Effects of bleaching agents on the absorption spectra of lignin in groundwood pulps. II. Oxidative-reductive bleaching. *Pulp Pap Mag Can.*
- Požgaj**, A., a kol. Štruktúra a vlastnosti dreva. Bratislava: Príroda, 1997. ISBN 80-07-00960-4. 485 s.
- Priadi**, T.; Suharjo, A.A.C.; Karlinasari, L. Dimensional stability and colour change of heat-treated young teak wood. *Int. Wood Prod. J.* 2019, 10, 119–125.
- Rasdianah**, D.; Zaidon, A.; Hidayah, A.; Lee, S.H. Effects of superheated steam treatment on the physical and mechanical properties of light red meranti and kedondong wood. *J. Trop. For. Sci.* 2018, 30, 384–392.
- Reinprecht**, L. a Vidholdová, Z. Termodrevo – príprava, vlastnosti a aplikácie. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2008. ISBN: 978-80-228-1920-6.
- Reinprecht**, L., Lehárová, J. Mikroskopické analýzy bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) v rôznych štádiách hniloby vplyvom húb *Serpula lacrymans*, *Coriolus versicolor* a *Schezophyllum commune*. In: *Drevoznehodnocujúce huby 97*, Sympóziu, TU Zvolen, 1997. s. 91-101.
- Reinprecht**, L., Pánek, M. Trvanlivost a ochrana dreva. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2016. ISBN 978-80-213-2660-6.
- Reinprecht**, L.; Mamoňová, M.; Pánek, M.; Kačík, F. The impact of natural and artificial weathering on the visual, colour and structural changes of seven tropical woods. *Eur. J. Wood Prod.* 2018, 76, 175–190.
- Rosenau**, T., Potthast, A., Kosma, P., Suess, H. U., Nimmerfroh, N. 2008. Chromophores in aged hardwood pulp - their structure and degradation potential. *TAPPSA Journal*
- Rowell** R. M. Penetration and reactivity of cell wall components. In.: *The chemistry of Solid Wood*, Adv Chem Ser 207, Am Chem Soc, Washington, 1984. s. 175-209.
- Sanderman**, W. and Augustin, H. Chemical investigations on the thermal decomposition of wood—Part III: chemical investigation on the course of decomposition. *Holz als Roh – und Werkstoff*, 1964. 22(10), s. 377–386.
- Sarni**, F., Moutounet, M., Puech, J.-L. and Rabier, P. Effect of heat treatment on oak wood extractable compounds. *Holzforschung*, 1990. 44(6), s. 461–466.
- Scheidung**, W., Kruse, K., Plaschkies, K., Weiß, B. Thermally modified wood (TW) for playground toys – investigations on 13 industrially manufactured products. In: *Wood Modification: Processes, Properties and Commercialisation*, 2nd European Conference on Wood Modification, Göttingen – Germany, 2005. s. 12-19.

- Schmidt, J.**, a Heitner, C. (1999). Use of diffuse reflectance UV-visible spectroscopy to characterize chromophores in wood fibers. *Advances in lignocellulosics characterization*, 179-199.
- Sikora, A.**, F. Kačík, M. Gaff, V. Vondrová, T. Bubeníková a I.Kubovský. Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood. *Journal of Wood Science*, Vol. 64, 2018, s. 406–416.
- Solár, R.**, Lang, R. Změny fyzikálních a chemických vlastností štíepok při úprave ligninovornými houbami z pohľadu výroby buničín. TU Zvolen, 2006. 56 s. Alfred, J., Burr, Horace K. and Kline, Albert, A. Staybwood— HeatStabilized Wood. *Ind. Eng. Chem.* 1946. Vol. 38, 6, s. 630-634.
- Srinivas, K.**, a Pandey, K. K. (2012). Photodegradation of thermally modified wood. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117, 140-145.
- Srinivas, K.**; Pandey, K. Effect of Heat Treatment on Color Changes, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Wood. *J. Wood Chem. Technol.* 2012, 32, 304–316
- Stamm, Alfred, J.**, Burr, Horace K. and Kline, Albert, A. *Staybwood— Heat-Stabilized Wood*. *Ind. Eng. Chem.* 1946. Vol. 38, 6, s. 630-634.
- Syrjänen, T.** and Kangas, E. Heat treated timber in Finland. International Research Group on Wood Preservation, 2000. Doc. No. IRG/WP 00-40158.
- TAPPI T 6** wd-73, (2015). „Alcohol-benzene solubility of wood“, TAPPI Press, Atlanta, GA.
- TAPPI T 5** wd-73, (2015). „Dichloromethane Solubles in Wood, Alcohol-Benzene Solubles in Wood“, TAPPI Press, Atlanta, GA.
- TAPPI T280** pm-99: „Acetone Extractives of Wood and Pulp“, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI): Atlanta, GA, USA, 1999.
- TAPPI T280** wd-06 (2015). „Acetone extractives of wood and pulp“ TAPPI Press, Atlanta, GA.
- The Wood Database** (Hardwood). The Wood Database [online]. Copyright © 2008 [cit. 12.03.2023]. Dostupné z: <<https://www.wood-database.com/light-red-meranti/>>
- ThermoWood association**: Production statistics 2021. [cit. 04.01.2023]. Dostupné z: <<https://asiakas.kotisivukone.com/files/thermowood.palvelee.fi/uutiset/Productionstatistics2021.pdf>>
- Tiemann, H. D.** The effect of different methods of drying on the strength of wood. *Lumber World Review*, 28(7), 1915. s. 19–20.
- Tjeerdsma, B. F.**, Swager, P., Horstman, B., Hollevoom, B. W., Koman, W. J. Process development of treatment of wood with modified hot oil. In: *Wood Modification: Processes, Properties and Commercialisation*, 2nd European Conference on Wood Modification, Göttingen – Germany, 2005. s. 186–197.

Tolvaj, L., Preklet, E., Barta, E., Papp, G., 2001: Dependence on light sources of the artificial photodegradation of wood. Paris: Workshop within COST action E-18, High Performance Wood Coatings.

Trebula, P. Sušenie a hydrotermická úprava dreva. TU vo Zvolene, 1996. 255 s.

Tribulová, T.; Kačík, F.; Evtuguin, D.V.; Čabalová, I. Assessment of Chromophores in Chemically Treated and Aged Wood by UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Cellul. Chem. Technol.* 2016, 50, 659–667.

Understanding Paper Brightness., Sappi North America (2017) [online]. Copyright © [cit. 18.03.2023]. Dostupné z: <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Understanding%20Paper%20Brightness.pdf>

Viitaniemi, P. ja Jämsä, S., Puun modifiointi lämpökäsittelyllä. VTT julkaisu 814, Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Espoo, 1996.

Viitaniemi, P.; Ranta-Maunus, A.; Jämsä, S.; Ek, P. Method for Processing of Wood at Elevated Temperatures. Patent EP-0759137 VTT, 11 May 1995

Wang, J., Cooper, P. A. Fire, flame resistance and thermal properties of oil thermallytreated wood. 2007. 10 s. IRG/WP/07-40361.

Welzbacher, C. R. and Rapp, A. O. Durability of different heat treated materials from industrial processes in ground contact. Stockholm: International Research Group on Wood Preservation, 2005.

Yinodotlgör, N. and Kartal, S. N. Heat modification of wood: Chemical properties and resistance to mold and decay fungi. *Forest Products Journal* 60(4), 2010. 357–361

Zhang, P.; Wie, Y.; Liu, Y.; Gao, J.; Chen, Y.; Fan, Y. Heat-Induced Discoloration of Chromophore Structures in Eucalyptus Lignin. *Materials* 2018, 11, 1686, doi:10.3390/ma11091686.

Ziobro, G.C. 1990. Origin and Nature of Kraft Colour Part 1. Role of Aromatics. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 10(2), 133-149. ISSN 0277-3813.

8 Přílohy

Seznam příloh

Příloha č. 1: Charakteristika vybraných exotických dřev	86
---	----

Příloha č. 1:

Charakteristika vybraných exotických dřev

V následujících odstavcích jsou popsány základní charakteristiky a využití vybraných exotických dřev: španělský cedr, iroko, padouk, meranti, merbau a teak. Tato práce zahrnovala i 7. vzorek, jímž měl být libanonský cedr. U něho se nepodařilo potvrdit, zda se opravdu jedná o tento druh cedru. I přesto, že byl vzorek kompletně proměřen, není v diplomové práci zahrnut z důvodu možné nepřesnosti.

Španělský cedr (*Cedrela odorata*)

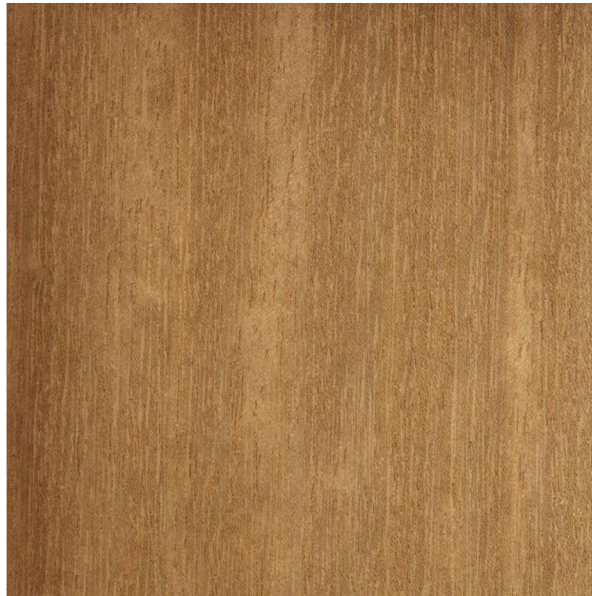
Do rodu *Cedrela* spadá kolem 30 druhů dřevin. Španělský cedr nepochází ze Španělska, ale obvykle je dovezen z Brazílie, či jiných zemí Jižní a Střední Ameriky, popřípadě je pěstován i na plantážích. Jedná se o lehké a měkké jádrové dřevo s příjemnou vůní a s hustotou ρ_{12} okolo 470 kg/m^3 . Dřevo je středně trvanlivé, odolné vůči plísním, houbám, hmyzu a termitům. Dřevo jádra je světle narůžovělé až červenohnědé (Obr. 36) a obsahuje olejnaté pryskyřice. Použití: dýhy, nábytek, hudební nástroje, lodě, překližky, potravinové obaly, hračky apod. (Lexikon tropických dřev 2003; The Wood Database, 2023).



Obr. 36. Jádrové dřevo španělského cedru (The Wood Database, 2023)

Iroko (*Chlorophora excelsa*)

Iroko se vyskytuje roztroušeně v podstatě v celém tropickém pásu Afriky, zejména potom v západní (Pobřeží slonoviny). Iroko je tvrdá, středně těžká až těžká jádrová dřevina, jejíž hustota ρ_{12} se pohybuje okolo 660 kg/m^3 . Barva jádra je zlato až olivově hnědá (Obr. 37). Iroko je velmi trvanlivé dřevo, odolné vůči houbám, hmyzu, termitům a vodě, jež se pro svou barvu a trvanlivost doporučuje jako náhrada teaku, merbau či dubu. Je vhodné pro stavbu lodí, na piloty, vodní stavby, pro truhlářství, na výrobu nábytku a dých, na podlahy, okna, dveře apod. (Kačíková a kol., 2020; Lexikon tropických dřev 2003; The Wood Database, 2023).



Obr. 37. Jádrové dřevo iroka (The Wood Database, 2023)

Padouk (*Pterocarpus soyauxii*)

Tato dřevina roste roztroušeně či ve skupinách v tropických lesích střední a západní Afriky (např. Kongo, Angola). Padouk je těžká, středně tvrdá jádrová dřevina s hustotou ρ_{12} okolo 745 kg/m^3 . Čerstvé jádrové dřevo má krvavě rudou barvu, časem přecházející do tmavě purpurově hnědé s červeným žíháním (Obr. 38). Dřevo padouku je středně trvanlivé a středně odolné vůči houbám, hmyzu či plísním. Dřevo se využívá na masivní či dýhovaný nábytek, parkety, rukojeti, dekorativní interiérové prvky apod. (Exotické dřevo, 2023; Lexikon tropických dřev 2003; The Wood Database, 2023).



Obr. 38. Jádrové dřevo padouku (The Wood Database, 2023)

Meranti (*Shorea spp.*)

Konkrétně se jedná o meranti světlečervené, dále existuje tmavěčervené, bílé a žluté. Tato dřevina roste v nižších i vyšších polohách tropických lesů jihovýchodní Asie (např. Laos, Filipíny). Dřevo meranti je lehké až středně těžké, měkké až středně tvrdé, s jádrem a hustotou ρ_{12} okolo 480 kg/m³. Barva jádra je různá dle původu a druhu, a to od hnědorůžové (Obr. 39) po červenou až tmavě červenou. Na světle dále tmavne nebo naopak bledne. Vysušené dřevo je výrazně trvanlivější a odolnější, oproti čerstvému, ale i tak je málo odolné proti povětrnostním vlivům, vlhkosti, houbám a hmyzu. Využití: dýhy, překližky, nábytek, středně namáhané konstrukce, podlahy, schody apod. (Lexikon tropických dřev 2003; (The Wood Database, 2023).



Obr. 39. Dřevo světlečerveného meranti (The Wood Database, 2023)

Merbau (*Intsia spp.*)

Merbau se vyskytuje jednotlivě v tropických a pobřežních lesích (mangrovy a údolí řek) jihovýchodní Asie (např. Barma, Indonésie), ve východní Africe a Austrálii. Opět se jedná o jádrovou dřevinu, jež je velmi tvrdá a těžká. Hustota ρ_{12} se pohybuje okolo 815 kg/m^3 . Barva jádra je od hnědošedé po tmavě červenohnědou (Obr. 40). Dřevo je trvanlivé (i v půdě) a odolává hmyzu, houbám i povětrnostním vlivům. Použití: podlahy, nábytek, soustružení, hudební nástroje, konstrukční dřevo, okna, dveře, lodě, pražce apod. (Lexikon tropických dřev 2003; The Wood Database, 2023).



Obr. 40. Jádrové dřevo merbau (The Wood Database, 2023)

Teak (*Tectona grandis*)

Teak roste v tropických poloopadavých lesích jižní a jihovýchodní Asie (např. Srí Lanka, Jáva). Často je pěstován i plantážnický v tropických oblastech Asie, Afriky a Latinské Ameriky. Jedná se o tvrdou a středně těžkou jádrovou dřevinu, o hustotě ρ_{12} okolo 655 kg/m^3 . Jádro na vzduchu tmavne do hnědých barev, často s tmavými hnědými nebo černými pruhy (2-8 mm široké) (Obr. 41). Dřevo obsahuje olejnaté pryskyřice a jeho povrch je mastný. Patří mezi nejtrvanlivější a nejodolnější dřeva světa. Je odolné vůči hmyzu, houbám, slané vodě, kyselinám, mokrému prostředí, při styku se zemí (pro plantážové dřevo ne vždy platí). Využití je omezeno nedostatkem a vysokou cenou. Využívá se na lodě, podlahy, dýhy, konstrukční dřevo (vodní stavby), dveře, okna, sudy apod. (Kačíková a kol., 2020; Lexikon tropických dřev 2003; The Wood Database, 2023).



Obr. 41. Jádrové dřevo teaku (The Wood Database, 2023)