

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

**Furfurylace dřeva a její dopad na vybrané
fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva**

Diplomová práce

Autor: Bc. Dominik Bejšák

Vedoucí práce: Ing. Adam Sikora, Ph.D.

2024

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Dominik Bejšák

Dřevařské inženýrství

Název práce

Furfurylace dřeva a její dopad na vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva

Název anglicky

Furfurylation of wood and its impact on selected physical and mechanical properties of wood

Cíle práce

Cílem práce je analýza vlivu chemické modifikace dřeva furfurylací na vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti. V rámci práce také bude řešena změna chemické struktury dřeva vlivem zmíněné modifikace. Furfurylace bude řešena na dřevu Smrku, v rámci samotné modifikace budou do vyhodnocování vstupovat parametry jako je délka impregnace a délka vytvrzování. Na základě statistického vyhodnocení budou stanoveny významnosti jednotlivých sledovaných faktorů.

Metodika

Metodika:

1. Literární rozbor problematiky chemické modifikace a jejího vlivu na změnu fyzikálních a mechanických vlastností.
2. Navržení metodiky experimentálního měření.
3. Experimentální zjištění vlivu vybraných faktorů na sledované charakteristiky.
4. Statistické vyhodnocení.
5. Členění práce – úvod, cíl práce, literární rozbor, výsledky, diskuse, závěr, použitá literatura a souhrn.

Harmonogram řešení práce:

1. Koncepční řešení práce (odevzdání do 1.10. 2023).
2. Analýza problematiky s důrazem na téma práce (odevzdání do 1.12. 2023).
3. Praktická část práce (odevzdání do 1.2. 2024).
4. Zpracování výsledků (odevzdání do 15.2. 2024).
5. Závěr (odevzdání do 1.3. 2024).

Doporučený rozsah práce

60 stran

Klíčová slova

Chemická modifikace; Furfurylace; Fyzikální vlastnosti; Mechanické vlastnosti

Doporučené zdroje informací

- Bodig, J., a Jayne, B. A. (1982). „Mechanics of Wood and Wood Composites,“ Van Nostran-Reinhold CO, Inc., New York, pp. 712. ISBN: 0-89464-777-6.
- Lande, S., Westin, M., a Schneider, M. (2011). Properties of furfurylated wood,“ Scandinavian Journal of Forest Research 19(5), 22-30. DOI: 10.1080/0282758041001915.
- Li, W., Ren, D., Zhang, X., Wang, H. a Yu, Y. (2016). The Furfurylation of Wood. A nanomechanical Study of Modified Wood Cells,“ BioResources 12(2), 4478-4489.
- Mantanis, I.G. (2017). „Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies,“ BioResources 12(2), 4478-4489.
- Požgaj, A., Chovanec, D., Kurjatko, S., a Babiak, M. (1993). „Štruktúra a Vlastnosti Dřeva,“ Příroda a. s., Bratislava, Slovakia. pp. 486.
- Rowel, M. R. (2006). „Chemical modification of wood to produce stable and durable composites,“ Cellulose Chemistry and Technology 46(7-8), 443-448.
- Rowel, M. R. (2012). „Chemical modification of wood: A short review,“ Wood Material Science & Engineering. DOI: 10.1080/17480270600670923.
- Yang, T., Cao, J., a Ma, E. (2019). „How does delignification influence the furfurylation of wood?,“ Industrial Crops and Products 135(1), 91-98. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.04.019.

Předběžný termín obhajoby

2023/24 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Adam Sikora, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 9. 5. 2023

doc. Ing. Roman Fojtík, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28. 7. 2023

prof. Ing. Róbert Marušák, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 24. 03. 2024

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Furfurylace dřeva a její dopad na vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva 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 diplomové 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

.....

Bc. Dominik Bejšák

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval Ing. Adamu Sikorovi, Ph.D. za vedení této práce a Ing. Kateřině Hájkové, Ph.D. za pomoc při realizaci praktické části práce. Dále děkuji rodině za podporu.

Abstrakt:

V teoretické části práce byla shrnuta problematika modifikace, furfurylace, ohybu, vlhkosti a chemického složení dřeva. V praktické části byl zkoumán vliv teploty a času vytvrzování při furfurylaci smrkového dřeva na vybrané mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. První zkoumanou oblastí byly ohybové vlastnosti, které byly stanoveny metodou čtyřbodového ohybu. V rámci ohybové zkoušky byly vyhodnocovány modul pružnosti, mez úměrnosti a mez pevnosti. Kromě mechanických vlastností byl řešen také dopad na makroskopickou a chemickou strukturální hladinu dřeva. Na závěr byl řešen vztah modifikovaného dřeva k vodě, a to pomocí standardní zkoušky nasákavosti. Pro zobecnění dosažených výsledků je možné uvést, že teplota a čas vytvrzování při furfurylaci mají zásadní vliv na některé výsledné vlastnosti. Při nedostatečném času pro vytvrzení dochází ke zhoršení většiny vlastností dřeva a při delší době vytvrzování za vyšší teploty dochází jak k negativnímu vlivu na dřevo v podobě zhoršení mechanických vlastností, tak k pozitivnímu vlivu, kterým je snížení nasákavosti. Prokázal se vliv na chemické složení dřeva. Výsledky práce mohou sloužit při návrhu postupu furfurylace vhodného jak z hlediska vlastností dřeva, tak z ekonomického hlediska.

Klíčová slova:

Chemická modifikace; Furfurylace; Fyzikální vlastnosti; Mechanické vlastnosti; Modul pružnosti; Mez úměrnosti; Mez pevnosti

Abstract:

The theoretical part of the thesis summarized the issues of modification, furfurylation, bending, moisture and chemical composition of wood. In the practical part, the influence of temperature and curing time during furfurylation of spruce wood on selected mechanical, physical and chemical properties was investigated. The first area investigated was bending properties, which were determined by the four-point bending method. The bending test evaluated the modulus of elasticity, the limit of proportionality and the bending strength. In addition to the mechanical properties, the impact on the macroscopic and chemical structural level of the wood was also addressed. Finally, the relationship of the modified wood to water was determined using a standard water absorption test. In order to generalise the results obtained, it can be stated that the temperature and curing time during furfurylation have a major influence on some of the resulting properties. Insufficient curing time leads to a deterioration of most of the wood properties and longer curing times at higher temperatures have both a negative effect on the wood in terms of deterioration of mechanical properties and a positive effect in terms of reduction of water absorption. The effect on the chemical composition of the wood has been demonstrated. The results of the work can be used to design a furfurylation process suitable both in terms of wood properties and economically.

Key words:

Chemical modification; Furfurylation; Physical properties; Mechanical properties; Modulus of elasticity; Limit of proportionality; Bending strength

Obsah

Úvod	11
Cíle práce	12
1 Modifikace dřeva a její význam	13
1.1 Termická modifikace	16
1.2 Modifikace zhušťováním.....	17
1.3 Modifikace impregnací.....	18
1.4 Chemická modifikace	19
1.4.1 Acetylace dřeva	20
1.4.2 Furfurylace dřeva	20
2 Chemická struktura dřeva.....	23
2.1 Celulóza.....	23
2.2 Hemicelulózy	24
2.3 Lignin	25
2.4 Extraktiva a minerální látky.....	26
3 Chemický princip furfurylace	28
3.1 Furfuryl-alkohol.....	28
3.2 Impregnace	29
3.3 Reakce furfuryl-alkoholu ve dřevě.....	30
3.4 Vliv teploty při vytvrzování	32
4 Ohyb dřeva a působení vlhkosti na dřevo	34
4.1 Ohyb dřeva	34
4.2 Působení vlhkosti na dřevo	37
4.3 Dopad modifikace furfurylací na ohyb.....	38
4.4 Dopad vody na rozměrové změny furfurylovaného dřeva.....	39
4 Metodika.....	40
4.1 Vzorky.....	40
4.2 Výpočet hustoty	41
4.3 Čtyřbodový ohyb.....	42
4.4 Měření nasákavosti.....	43
4.5 Chemické složení.....	44
4.5.1 Příprava vzorků	44
4.5.2 Stanovení vlhkosti	45
4.5.3 Stanovení popela	45
4.5.4 Extraktiva stanovená směsí toluen-ethanol	46

4.5.5	Stanovení celulózy Seifertovou metodou.....	47
4.5.6	Stanovení holocelulózy a hemicelulóz dle Wisea	48
4.5.7	Stanovení ligninu podle Klasona.....	49
5	Výsledky a diskuse.....	51
5.1	Ohybové vlastnosti.....	51
5.2	Nasákavost.....	57
5.3	Vyhodnocení změny chemického složení	60
6	Závěr a přínos práce	63
	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	65

Seznam použitých zkratk a symbolů

°C	stupeň Celsia
MPa	megapascal
VOC	těkavé organické látky
PF	fenol-formaldehyd
m ³	metr krychlový
kg	kilogram
kg.m ⁻³	kilogram na metr krychlový
mm	milimetr
N	Newton
g	gram
ČSN	česká technická norma
FA	furfuryl-alkohol
DMDHEU	dimethylol-dihydroxy-ethylen-močovina
nm	nanometr
ml	mililitr
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
tab.	tabulka
obr.	obrázek

Úvod

Dřevo v surovém stavu je obecně považováno za materiál s nedostačujícími vlastnostmi pro aplikace náročné z hlediska působení vnějšího prostředí. Problematické je zejména působení vlhkosti, kdy se při náročnějších aplikacích často dává přednost jiným materiálům. Mezi hlavní výhody dřeva patří jeho lepší cena, dostupnost a obnovitelnost v porovnání s ostatními běžně používanými materiály. Právě díky jeho obnovitelnosti má v současnosti široký potenciál. Odolnost dřeva vůči vlivu prostředí lze řešit jak povrchovou úpravou, tak modifikací dřeva (Rowell 2006; Jones a Sandberg 2020).

Nejrozšířenějším způsobem je termická modifikace, což je úprava dřeva působením vyšších teplot. To má však negativní vliv na jeho mechanické vlastnosti (Piernik *et al.* 2022). Dalším typem je chemická modifikace, jejíž podstatou je změna chemické struktury dřeva pomocí chemických látek. Mezi tyto způsoby patří furfurylace dřeva. Přestože je komerčně využívána, nejsou stále známy všechny její vlivy na dřevo. Furfurylace je v souladu se současnými trendy ekologie a udržitelnosti. Furfuryl-alkohol je získáván z vedlejších produktů rostlinné výroby a může být získáván ze sekundárních produktů vznikajících při produkci bioethanolu. Furfurylované dřevo vykazuje vyšší odolnost vůči biotickým škůdcům, zvýšené mechanické vlastnosti kromě rázové houževnatosti, vysokou rozměrovou stabilitu, odolnost vůči povětrnostním vlivům a odolnost vůči mořským škůdcům. Neuvolňují se z něho toxické látky a při hoření nevykazuje změny oproti neupravenému dřevu. Ve Skandinávii je klasifikováno jako ekologický produkt a proces výroby je považován za šetrný k životnímu prostředí (Sandberg *et al.* 2017; Esteves *et al.* 2011). Aktuálně je předmětem výzkumu optimalizace parametrů modifikace pro průmyslové využití. Cílem je vyvinout proces furfurylace, který zvýší odolnost dřeva bez zásadního negativního vlivu na mechanické vlastnosti. (Thygesen *et al.* 2010; Esteves *et al.* 2011)

V této práci je řešen vliv doby a teploty vytvrzování na vybrané mechanické a fyzikální vlastnosti furfurylovaného dřeva a na jeho chemické složení. Furfurylace je v současnosti modifikací s velkým potenciálem a smyslem této práce je analýza vybraných vlastností z hlediska jejich ovlivnění furfurylací.

Cíle práce

Hlavním cílem práce je analýza změn sledovaných vlastností smrkového dřeva vlivem furfurylace v závislosti na délce a teplotě vytvrzování po impregnaci furfurylalkoholem. Pro vyhodnocení ohybových vlastností byl zvolen čtyřbodový ohyb a byly vyhodnocovány vlastnosti jako jsou modul pružnosti, mez pevnosti a mez úměrnosti. Dále byly analyzovány dopady furfurylace na vybrané fyzikální vlastnosti jako jsou hustota a rozměrová stabilita vlivem nasákání dřeva. Byl zjištěn vliv úpravy na chemické složení dřeva.

1 Modifikace dřeva a její význam

Hill (2006) definuje modifikaci dřeva jako proces, kterým pomocí chemických, fyzikálních nebo biologických činitelů zlepšujeme jeho vlastnosti. Takto upravené dřevo by nemělo být po dobu své funkční životnosti toxické, a škodlivé látky by se z něj neměly uvolňovat ani po konci této životnosti, tedy ani při následné likvidaci či recyklaci. Pokud je cílem modifikace ochrana vůči biotickým činitelům, mělo by ochrany být dosaženo bez použití biocidních prostředků.

Dřevo má oproti jiným tradičním materiálům své technické limity a specifické vlastnosti, které je obtížné ovlivnit. Největší potíže způsobuje jeho nízká rozměrová stabilita, omezená požární odolnost, teplotní stabilita, degradace biotickými i abiotickými činiteli a variabilita mechanických vlastností v závislosti na struktuře dřeva. V současnosti je cílem tato negativa eliminovat tak, aby se zvýšila důvěra architektů, inženýrů a spotřebitelů v použití dřeva ve více oblastech než dosud. Nové poznatky v oblasti modifikace dřeva vedly k objevu inovativních materiálů se zlepšenými vlastnostmi oproti neupravenému dřevu. Několik z nich již bylo uvedeno na trh. Probíhá další intenzivní výzkum, jehož cílem je vyvinout nové metody modifikace zaměřené na zvýšení použitelnosti a zlepšení vlastností dřeva za účelem delší trvanlivosti a snížení rizika nenadálého selhání výrobku (Sandak a Sandak 2021).

Určité formy modifikace dřeva se používají jako způsob vylepšení jeho vlastností a užitné hodnoty již po tisíciletí. Typicky se v historii jednalo o opalování dřeva, případně napouštění oleji a vosky. Jedním z raných příkladů modifikace dřeva v takové formě, jak je chápána dnes, byla metoda vyvinutá ve spolupráci Immanuela Nobela, otce známějšího Alfreda, a plukovníka Nikolaje Alexandroviče Ogareva. Spočívala v impregnaci dřeva užívaného pro výrobu kol kočárů pomocí směsi síranu železitého a kyseliny. Takto upravený materiál byl následně sušen ve speciálních bednách. Po vysušení bylo dřevo ošetřeno lněným olejem a lakem, čímž se dosáhlo vyšší odolnosti vůči působení vlhkosti (Jones a Sandberg 2020).

Mezi typicky užívané modifikace patří modifikace chemické, impregnační modifikace nebo termální modifikace. Metody se liší jak technologií, tak dosahovanými vlastnostmi. Během posledních dvou dekad se oblast modifikace dřeva těší stálému růstu. Zatímco přírodní dřevo je materiálem využívaným po tisíciletí a používá se v široké formě ve stavbách, nábytku a při výrobě mnoha produktů v domácnosti, modifikace dřeva

je v tomto kontextu poměrně novým odvětvím. Některé zmíněné nedostatky dřeva byly tradičně potlačovány dobrým návrhem výrobku, chemickými povrchovými úpravami a výběrem vhodné dřeviny pro dané použití. Modifikace nabízí alternativní přístup. Většina nejrozšířenějších systémů modifikace (chemická, termická, impregnační) se snaží pozměnit vztah dřeva a vlhkosti a omezit tím rozměrové změny a náchylnost ke vzniku hniloby. S rostoucími znalostmi v této oblasti a zlepšováním systémů modifikace se objevují další způsoby, které cílí i na jiné vlastnosti jako je zvýšení tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení, odolnost vůči ultrafialovému záření, zvýšená odolnost vůči hoření a zvýšená schopnost přijmout nátěry. Jiné moderní metody se snaží stabilitu modifikovaného dřeva využít jako základu pro nové technologie. Jedná se například o tisknutelné plochy pro elektronické obvody, senzory a o elektroniku vyráběnou s použitím přírodních materiálů (Spear *et al.* 2021).

V tabulce (viz tab. 1) je odhadovaná světová produkce modifikovaného dřeva dle užitých metod. Z tabulky vyplývá, že roční objemová produkce modifikovaného dřeva v roce 2019 činila 1 608 000 m³ za rok. V objemu produkce je na prvním místě termální modifikace. Do budoucna se počítá s dalším nárůstem výroby díky licencování a snadné produkci termicky upraveného dřeva s použitím samostatných modifikačních komor (Jones a Sandberg 2020; Jones *et al.* 2019).

Modifikace	Odhadovaný objem [m ³]				
	Evropa	Čína	Severní Amerika	Oceánie/Japonsko	Ostatní
Termická modifikace	695 000	250 000	140 000	15 000	10 000
Zhušťování	2 000	<1 000		<1 000	
Acetylace	120 000				
Furfurylace	45 000				
Ostatní metody	35 000	290 000*		5 000	
*Jiné produkty furfurylace než Kebony® a Nobelwood®, DMDHEU a další modifikace pomocí pryskyřic					

Tab. 1 Odhadovaná celková světová produkce modifikovaného dřeva (Jones a Sandberg 2020; Jones *et al.* 2019).

V následující tabulce (viz tab. 2) je přehled hlavních pozitivních a negativních vlivů dané modifikace na dřevo (Spear *et al.* 2021).

Proces	Běžně užívané dřevo	Rozměrová stabilita	Odolnost	Tvrдость	Elektrický izolant	Vysoká hustota	Nízká odolnost vůči plísňím	Korozivní vůči spojovacímu materiálu	Snížené mechanické vlastnosti	Uvolňování oleje	Poznámky
Accoya®	borovice montereyská	ano	ano	-	-	-	ano	ano	-	-	-
Termální modifikace	smrk ztepilý, borovice lesní, různé listnáče	ano	stř.	-	-	-	-	-	ano	-	stř. = střední
Kebony® NobelWood®	borovice montereyská, borovice lesní	ano	ano	ano	-	-	-	ano	ano	-	-
Compreg™	buk lesní	-	ano	ano	ano	ano	-	-	-	-	-
Impreg™	buk lesní, borovice lesní	ano	ano	-	-	-	-	-	ano	-	-
Lignia®	borovice montereyská	ano	ano	-	-	-	-	-	-	-	-
HartHolz® (DMDHEU)	buk lesní, borovice lesní	-	ano	-	-	-	-	-	-	-	-
Organowood® (silikátová modifikace)	smrk ztepilý, borovice lesní	-	ano	-	-	-	-	-	-	-	stříbřitě šedý povrch
Linotech (deriváty lněného oleje)	borovice lesní, (smrk ztepilý)	-	ano	-	-	-	-	-	-	ano	-

Tab. 2 Běžně dosahované vlastnosti různých systémů modifikace dřeva, prázdná pole značí, že daná úprava v této oblasti dle výrobce nedosahuje zlepšení vlastností (Spear *et al.* 2021; Jones a Sandberg 2020)

1.1 Termická modifikace

Termická úprava dřeva je procesem, při kterém dochází ke změnám chemické struktury buněčných stěn následkem tepla, tlaku a vlhkosti v atmosféře bez přístupu kyslíku, a to bez přidavku chemických látek. Výsledkem je dřevo se sníženou nasákavostí, vyšší rozměrovou stabilitou, odolností vůči biodegradaci a tmavším odstínem. Nevýhodou je zejména zhoršení některých mechanických vlastností. Mohou se rovněž vyskytnout praskliny a nepravidelné zbarvení. Obecně proces většinou sestává ze sušení, působení páry a termické modifikace. Termická modifikace s delším působením tepla zvyšuje stabilitu rozměrů, ale ve větší míře snižuje hustotu a mechanické vlastnosti kromě tvrdosti. Výsledkem je vyšší křehkost dřeva a výraznější zbarvení. Popisované změny vlastností jsou dány zejména degradací hemicelulóz. Při teplotách 20 až 100 °C je dřevo sušeno bez změny chemické struktury. Modifikace probíhá zpravidla při teplotách 180 až 250 °C. Zde již dochází k zásadním změnám v chemické kompozici a při teplotách vyšších než 250 °C již dochází k zuhelnatění. Na lignin má modifikace minimální vliv (Barlović *et al.* 2022; Sandberg *et al.* 2017).

Proces termické modifikace může být po optimalizaci aplikován na velké množství druhů dřeva. Zlepšení vlastností je značně odvislé od intenzity, druhu a podmínek modifikace a od velikosti řeziva. Zmínky o důsledcích termální modifikace se objevují v literatuře od počátku 20. století. Byly popsány účinky jako omezení rozměrových změn a snížení hygroskopicity a pevnosti. Dalším zkoumáním byl zjištěn vliv na vlastnosti jako je barva, vůně, možnost úprav pomocí nátěrových hmot, mechanické vlastnosti, zvýšená odolnost vůči dřevokazným houbám a hmyzu a možnost lepení. Proces rovněž doprovází ztráta hmotnosti dřeva až o 20 %. V důsledku nižší hygroskopicity je sníženo i bobtnání dřeva (Sandberg *et al.* 2017).

Existuje několik způsobů, jak termické modifikace dosáhnout. Feuchte-Warme und Druck proces je německou technologií, která používá nasycenou páru. Ta slouží jako médium přenosu tepla pod tlakem 7 až 10 barů a za teploty 160 až 180 °C. Proces používají komerčně společnosti WTT (Dánsko) a FirmoLin (Nizozemsko). Další nizozemskou technologií je PLATO, jejíž počátky se datují do 70. let a byla patentována v 90. letech minulého století. Tento proces rovněž užívá horké páry a je rozdělen do tří fází. V první fázi je čerstvé, nebo venku sušené dřevo vystaveno nasycené páře za teplot 160 až 190 °C, v podmínkách s lehce zvýšeným tlakem a nízkým obsahem kyslíku.

V druhé fázi je budoucí produkt ohříván a sušen za teplot 170 až 190 °C na vlhkost dřeva okolo 10 %. V poslední fázi je dřevo klimatizováno (Acosta *et al.* 2021).

Thermowood je finskou technologií, probíhá zahřátím na teplotu alespoň 180 °C, pára slouží jako ochrana před vznícením. První fází je sušení za vysoké teploty na vlhkost blízkou nule. Druhá fáze je samotná termická úprava, kdy je dřevo zahříváno na teplotu 185 až 215 °C v závislosti na výsledném produktu. Do komory je vhnána pára. Poslední fází je klimatizování, dřevo je ochlazováno a zvlhčeno na vlhkost 5 až 7 %. Vyrábí se dva typy produktu Thermowood. Thermowood S a Thermowood D. Ve Francii se používají procesy Bois Perdure a Rétification. V procesu Bois Perdure je užito čerstvého dřeva, které je předsušeno za teploty 100 až 120 °C a následně sušeno při teplotě 200 až 240 °C a poté klimatizováno. U Rétification procesu probíhá úprava v inertní dusíkové atmosféře za teplot 210 až 240 °C. Zcela jiný přístupem k termické modifikaci je OHT (Oil Heat Treatment). Jedná se o německou technologii, která pro přenos tepla využívá rostlinný olej o teplotách 180 až 200 °C. Poměrně novým procesem je TVT TERMOVuoto. Byl vyvinutý v Itálii. Po předsušení při teplotě okolo 100 °C probíhá samotná modifikace ve vakuu při teplotě 160 až 220 °C (Acosta *et al.* 2021).

1.2 Modifikace zhušťováním

Zhušťování spočívá ve stlačování dřeva za účelem trvalého deformace dřevních buněk a zvýšení jeho hustoty. Hlavním cílem je navýšení tvrdosti a povrchové odolnosti proti otěru, v některých případech dochází i ke zlepšení jiných mechanických vlastností. Zhuštění může být dosaženo různými metodami. Buďto je dřevo lisováno čistě mechanickými prostředky, nebo pomocí termo-mechanického zhušťování, kdy se dřevo zpravidla lisuje ve vyhřívaném hydraulickém lise. Další možností je termo-hydro-mechanická metoda, kdy je dřevo po zhuštění ve vyhřívaném lise upraveno pomocí páry za účelem zvýšení rozměrové stability. Termo-hydro-mechanická metoda zhušťování má za následek zlepšení odolnosti proti biotickým činitelům, lepší rozměrovou stabilitu, tmavší zbarvení. Mění se parametry jako je vlnitost a drsnost povrchu a rovněž jeho smáčivost (Kutnar *et al.* 2008). Stability zhuštěného dřeva lze rovněž docílit napuštěním pryskyřicemi (Neyses 2016).

Nevýhodou této metody modifikace je postupné vracení zhuštěného produktu do původního objemu při vystavení vlhkosti, není-li použita některá z energeticky a materiálově náročnějších metod, kde je tento jev potlačen. Zhušťované dřevo bez

následné úpravy tedy není vhodné do prostředí se zvýšenou vlhkostí. Nevýhodou následné úpravy je jednak vyšší energetická náročnost na zahřívání při lisování a jednak náklady na výsledný produkt nadále narůstají při použití pryskyřic. Pryskyřice je použita za účelem dosažení lepší stability zhuštěného dřeva, kdy do výroby vstupují k samotnému zhušťování procesy impregnace, sušení a vytvrzování (Neyses 2016).

Mezi výhody naopak patří zmiňované zlepšení celé řady vlastností. Při použití metod bez pryskyřice se jedná o zcela ekologický způsob modifikace, výsledný produkt neobsahuje žádné škodlivé chemické látky. Zhuštěné dřevo se komerčně využívá pro výrobu podlah, kde se zúročuje vyšší tvrdost a odolnost vůči poškrábání (Neyses 2016).

1.3 Modifikace impregnací

Zkoumání možností impregnace dřeva pomocí fenol-formaldehydových pryskyřic započalo začátkem 20. století. Prvními komerčními produkty byly v šedesátých letech 20. století vyvinuté Compreg a Impreg, původem z USA. Jedná se o materiály zhotovené z dřevěných dých impregnovaných fenol-formaldehydovou pryskyřicí, podobné překližce. U Compregu navíc při výrobě dochází k lisování pod vysokým tlakem, což má za následek zhuštění dřeva. Oba produkty byly používány například na výrobu rukojetí a pro hudební nástroje. Vyznačovaly se zvýšenou odolností vůči rozměrovým změnám s efektivitou proti bobtnání až 95 %. Příbytek hmotnosti materiálu činil okolo 30 % (Stefanowski *et al.* 2018).

Mezi užívané pryskyřice patří zejména pryskyřice na bázi formaldehydu. Nejběžnějšími typy jsou pryskyřice fenol-formaldehydová a fenol-močovino-formaldehydová, kde je oproti čistě fenol-formaldehydové pryskyřici zmírněno uvolňování toxického formaldehydu, avšak následkem je snížení pevnosti materiálu (Stefanowski *et al.* 2018).

Vzhledem k toxicitě formaldehydu, zejména při jeho užití v interiéru, byly vyvinuty méně škodlivé alternativy. První takovou látkou používanou k impregnaci je MDI (methylen-difenyl-diisokyanát). Reaguje jak s hydroxylovými skupinami, tak s vlhkostí ve dřevě. Formuje silné chemické vazby, které jsou odolné vůči navlhání. Ačkoliv jsou tyto pryskyřice dražší než jejich močovino-formaldehydová obdoba, na vytvoření silných vazeb je jich potřeba menší množství. Proto se i přes vyšší cenu používají při výrobě dřevovláknitých desek střední hustoty a dřevotřískových desek (Stefanowski *et al.* 2018).

Další alternativu představuje látka DMDHEU (dimethylol-dihydroxy-ethylenmočovina). Dřevo upravené touto látkou má lepší odolnost vůči povětrnostním vlivům, rozměrovou stabilitu a sníženou hygroskopicitu. Na modul pružnosti a pevnost v ohybu nemá úprava vliv, pouze snižuje tvrdost. Neposkytuje ochranu vůči dřevokazným houbám. Byla užita v produktu s názvem Belmadur, který se však na trhu neprosadil (Stefanowski *et al.* 2018).

Hlavním cílem většiny procesů modifikace je trvalá stabilizace rozměrů dřeva. Při impregnaci pryskyřicemi toho lze dosáhnout buďto ucpáním kanálů ve dřevě, ve kterých běžně dochází k proudění vody, nebo pokrytím rozhraní mezi buněčnými stěnami a lumeny. Následkem toho dojde k zamezení přístupu vody k vazbám v buněčné stěně. Jako nejlepší způsob ochrany se však prokázalo ucpání pórů v buněčné stěně. Impregnace jako taková je náročným procesem z hlediska mnoha faktorů, které ovlivňují její průběh. Jedním z nejdůležitějších faktorů je vlhkost dřeva, která by neměla převyšovat 30 %. Naopak příliš nízká vlhkost může mít za následek horší pronikání roztoku pryskyřice do dřeva. Dalšími faktory je rozdíl mezi jarním a letním dřevem, případně bělí a jádrem. Většina pryskyřic vytvrzovaných zatepla má za následek změnu zbarvení dřeva. Například fenol-formaldehydová pryskyřice zbarvuje dřevo do hnědo-červené barvy. Vysoké teploty vytvrzování obecně způsobují tmavnutí dřeva. Vliv na mechanické a další vlastnosti je hodně závislý od druhu použité pryskyřice (Stefanowski *et al.* 2018).

1.4 Chemická modifikace

Chemická modifikace vychází z propozice, že změnou chemické struktury dřeva dosáhneme změny jeho vlastností. Její podstatou je úprava pomocí chemických látek a následná vazba chemických skupin k některé reaktivní části polymerů v buněčné stěně. Hlavním cílem různých metod chemické modifikace bylo v minulosti zvýšení odolnosti vůči biotickým činitelům a zlepšení rozměrové stability dřeva. V průběhu let bylo zkoumáno mnoho různých chemických látek pro modifikaci, hlavními způsoby však zůstává acetylace a furfurylace, které se prosadily i v komerčních produktech (Rowell 2014).

1.4.1 Acetylace dřeva

Acetylaci dřeva jako první provedl Fuchs roku 1928 v Německu. Použil k tomu anhydrid kyseliny octové a kyselinu sírovou, která plnila funkci chemického katalyzátoru. Účelem této reakce původně bylo izolování ligninu ze dřeva borovice. Prvním, kdo dokázal, že acetylace má pozitivní vliv na odolnost dřeva, byl Tarkow roku 1945. Rovněž popsal zvýšení odolnosti acetylovaného dřeva vůči bobtnání ve vodě (Rowell 2014). V současnosti se na trhu s acetylovaným dřevem nejvíce prosadila společnost Accsys Technologies. Společnost sídlí v Londýně a hlavní výrobu provozuje v Arnhemu v Nizozemí. Dále buduje továrny ve městě Hull ve Spojeném království a v Kingsportu, Tennessee, USA. Hlavními produkty jsou Accoya a Tricoya. Accoya je značka produktů z masivního acetylovaného dřeva. Hlavními oblastmi použití jsou dveře, okna, obklady a podlahy. Tricoya jsou produkty podobné dřevovláknitým deskám střední hustoty vhodné do náročných podmínek (Accsys Technologies PLC 2023).

Reakce anhydridu kyseliny octové s polymery ve dřevě je esterifikací dostupných hydroxylových skupin v buněčné stěně, vedlejším produktem je kyselina octová. Tento vedlejší produkt se odstraňuje kvůli jeho zápachu. Výsledný produkt neobsahuje žádné toxické složky (Sandberg *et al.* 2017; Rowell 2012). Acetylace má za následek sníženou hygroskopicitu dřeva, tedy schopnost přijímat vzdušnou vlhkost. Bobtnání takto upraveného dřeva je výrazně pomalejší, zvyšuje se rozměrová stabilita. Rovněž je prokázána vyšší odolnost vůči dřevokazným houbám a mořským organismům. Dřevo vykazuje vyšší odolnost vůči ultrafialovému záření (Rowell 2014).

1.4.2 Furfurylace dřeva

Podstatou furfurylace je impregnace dřeva furfuryl-alkoholem s případným přídavkem katalyzátorů a následné zahřátí takto upraveného dřeva za účelem polymerizace. Výsledkem furfurylace by mělo být zlepšení některých vlastností dřeva, například zvýšená odolnost vůči biodegradaci, stabilizace rozměrů, odolnost vůči povětrnosti a zvýšená tvrdost (Mantanis 2017).

Za prvními pokusy s furfuryl-alkoholem (FA) stála možnost nahrazení fenol-formaldehydových pryskyřic v lepidlech, plastických směsích a anorganických kompozitech. První patentované procesy se objevily ve 30. a 40. letech 20. století. Mezi prvními výrobky byly papírové lamináty z papíru impregnovaného pomocí FA, formy pro slévárny z FA pryskyřice a brusné kotouče. Formy a brusné kotouče zůstávají

hlavními výrobky využívajícími FA. Průkopníkem v oblasti furfurylace dřeva se stal v 50. letech Dr. Alfred Stamm. Ve výzkumu pokračoval jeho student Irving Goldstein, který se zaměřoval na malé vzorky dřeva, kde jako katalyzátor pro reakci používal chlorid zinečnatý. Popsal, že při ošetření 90% roztokem FA se zlepšila rozměrová stabilita a mechanické charakteristiky kromě houževnatosti, zlepšila se odolnost vůči otěru, houbám a působení kyselin a zásad. Díky výsledkům tohoto výzkumu byla v 60. letech 20. století zahájena malovýroba produktů z furfurylovaného dřeva společností Koppers. Portfolio tvořily pracovní desky do laboratoří, střenky nožů a rotační míchací lopatky. Další pokusy s furfurylací byly prováděny v 80. letech. Hlavním úskalím těchto procesů však byl právě užitý katalyzátor. Chlorid zinečnatý degraduje celulózu a má negativní účinky na dlouhodobou pevnost dřeva. Dále jeho použití vedlo k nedostatečnému pronikání impregnačního roztoku do hloubky dřeva. To bylo problematické zejména při úpravě větších průřezů. Počátkem 90. let bylo zkoumáno použití jiných katalyzátorů, zejména malein-anhydridu. Tyto katalyzátory jsou, narozdíl od chloridu zinečnatého, rozpustné přímo v FA bez přídavku vody a mají podobnou velikost molekul a polaritu jako FA. Produkty upravené touto směsí se vyznačují vynikajícími vlastnostmi (Lande *et al.* 2004).

Proces industrializace furfurylace započal v 90. letech 20. století. Za komercializací stála společnost Wood Polymer Technology. Motivací byla náhrada tropického dřeva Wenge. Jedním z hlavních předpokladů pro furfurylaci jako náhradu, byla barva, kdy furfurylace dodává dřevu tmavší odstín. Experimentální základ byl prováděn v Norsku a v Kanadě, pro úpravu byl zvolen buk, kvůli jeho dostupnosti a snadnosti úpravy. Zpočátku byl proces příliš finančně náročný. Tato nevýhoda byla zmírněna ředěním chemikálií pomocí methanolu či ethanolu. Postupným zdokonalováním bylo dosaženo směsi na vodní bázi a výsledkem byly dva komerční produkty, VisorWood a Kebony (Lande *et al.* 2004).

Lande *et al.* (2004) popisují hlavní body průmyslového procesu furfurylace takto:

1. Skladování a mísení chemikálií. Chemické látky – FA, iniciátory, katalyzátory, tenzidy, pufrovací činidla, voda.
2. Impregnace. Dřevo je vakuově impregnováno roztokem, poté je tlak zvýšen, a nakonec opět krátce vakuováno.
3. Reakce a vytvrzování. Probíhá polymerizace, vytvrzovací komora je vyhřívána párou. Dosahovaná teplota se liší dle produktu. Komora funguje jako uzavřený systém, kromě závěrečné ventilace. Kondenzát je zachytáván a opět využíván.
4. Sušení. Konečné sušení je důležité pro snížení emisí a dopravu suchého dřeva.
5. Čištění. Emise vypuštěné během procesu jsou zmírněny čištěním vypouštěných plynů.

Z furfurylovaného dřeva se ani během výroby a ani po dobu životnosti neuvolňují formaldehydy a fenoly. Studie prokázaly minimální uvolňování nezreagovaného FA, žádné uvolňování VOC, nezvýšené uvolňování uhlovodíků nad normální hodnoty během hoření a žádná zvýšená úroveň toxicity pro vodní organismy. Uvolňované látky mají nízkou toxicitu (Lande *et al.* 2004; Pilgård *et al.* 2010)

Při procesu furfurylace interaguje FA se základními stavebními složkami dřeva. Je proto třeba znát jejich význam a vlastnosti, tak aby bylo možné popsat chemický princip furfurylace.

2 Chemická struktura dřeva

Stavbu dřeva lze hierarchicky uspořádat jako makroskopickou, mikroskopickou, submikroskopickou a chemickou. Makroskopické znaky lze pozorovat pouhým okem a mikroskopické jsou viditelné s pomocí mikroskopu. Pod mikroskopickou stavbu patří hladina submikroskopická, pod kterou spadá popis jednotlivých elementů buněčné stěny. Chemická stavba zkoumá jednotlivé chemické složky dřeva (Mendis *et al.* 2023; Požgaj 1993).

Základní dělení dřeva z hlediska jeho stavby je rozdělení na listnaté a jehličnaté. Dřevo jehličnatých stromů má jednodušší stavbu, jelikož jsou vývojovým předchůdcem listnatých stromů. Základními makroskopickými elementy dřeva je dřevina ve středu kmene, dále jádro, což je neživá část dřeva, a běl, která je živou částí a zásobuje strom vodou, minerály a živinami z kořenového systému. Následuje kambium, kde dochází k dělení buněk a přírůstku dřeva, a lýko. Submikroskopická struktura sestává z buněčných komponentů jako jsou cévy, ztenčeniny, dřevné paprsky a lumény. Hlavními molekulami ve dřevě jsou polymery buněčných stěn. Dřevo smrku ztepilého, který je předmětem zkoumání v této práci, patří mezi jehličnany a je tvořeno přibližně z 95 % tracheidami (Mendis *et al.* 2023; Čabalová *et al.* 2021).

Základními chemickými prvky, ze kterých se skládá dřevo, jsou uhlík, vodík a kyslík. Kombinací těchto elementů vzniká síť organických sloučenin – celulózy, hemicelulóz, ligninu a extraktivních látek. Tyto se vyskytují v různých druzích stromů v různých poměrech a určují jejich vlastnosti jako jsou hustota, pružnost a pevnost, které jsou pro každý druh specifické (Mendis *et al.* 2023).

2.1 Celulóza

Celulóza je nejhojněji vyskytující se biopolymer v přírodě. Je hlavní složkou buněčných stěn většiny rostlin. Celulózu rovněž produkují některé bakterie, houby, prvoci a pláštěnci. Z chemického hlediska se jedná o řetězový polymer, složený z jednotek D-glukózy, které vznikají během fotosyntézy. Syntéza celulózy je tedy klíčová pro vyrovnávání se s oxidem uhličitým v atmosféře a její využití bude nezbytné při nahrazování fosilních zdrojů. Glukózou je tvořeno až 97 % celulózy. Celulóza se ve dřevě vyskytuje ve formě dlouhých mikrofibril, silných několik nanometrů. Dělí se na krystalickou a amorfní. Celulóza se v přírodě vyskytuje zejména v její krystalické formě. Ta tvoří až 70 % z celkového objemu přírodní celulózy. Mezi molekulami celulózy jsou

různé typy vazeb. Jedná se o vazby chemického, či mechanického charakteru a vodíkové můstky. Vazby mechanické nejsou z hlediska soudržnosti celulózy významné. U chemických vazeb se může jednat zejména o esterové a glykosidické vazby. Nejvýznamnější jsou však vazby vodíkové, známé také jako vodíkové můstky. Hlavní výhodou těchto vazeb je jejich velmi snadný vznik. Předpokladem je kovalentní vazba atomu vodíku na atom se silnou elektronegativitou, typicky kyslík, dusík či fluor. Následně vytváří vazbu na nevazebný elektronový pár dalšího atomu se silnou elektronegativitou. Tyto vazby mají asi desetinovou pevnost oproti chemickým vazbám. Vzniká jich však veliké množství. V celulóze tyto vazby vznikají mezi kyslíkem a vodíkem sousedních makromolekul na jejich hydroxylových skupinách. Volné hydroxylové skupiny jsou velmi snadno schopné hydratace. Obecně je tedy celulóza značně hygroskopickou látkou. Celulózu není možné rozpustit běžnými organickými rozpouštědly. Celulóza je hlavním komponentem dřeva, tvoří až 50 % dřevní hmoty. Ve dřevě tvoří komplex s ligninem a pro její izolování je nutné provést některý z procesů delignifikace (Mendis *et al.* 2023; Červenka *et al.* 1980; Fernandes *et al.* 2011; Gupta *et al.* 2019; Wertz *et al.* 2010).

2.2 Hemicelulózy

Hemicelulózy se skládají z glukózy a dalších ve vodě rozpustných cukrů. Ve dřevě se vyskytují v podílu 20 až 35 % (Mendis *et al.* 2023). Jedná se o polysacharidické látky. Dají se hydrolyzovat pomocí zředěných kyselin a rozpouštět pomocí louhů. První skupinou jsou nativní hemicelulózy, které se nachází v rostlinách, a druhou skupinou jsou vlákninové hemicelulózy extrahované z rostlin chemicky. Nativní hemicelulózy ve dřevě převládají v komplexu s ligninem. Tvoří amorfní část buněčné stěny. Zásadně se liší od vlákninových hemicelulóz, a to zejména rozpustností v alkalickém roztoku, a tedy i složitějším oddělením doprovodných složek. Z hlediska chemických analýz jsou hemicelulózy podílem buničiny, který je možné rozpustit v roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 17,5 %. Zbylé nerozpuštěné složky se označují jako α -celulóza (Červenka *et al.* 1980).

Hemicelulózy se dále při analýze rozdělují na β – celulózu, která se v roztoku sráží při kontaktu se slabou kyselinou, a γ – celulózu, kde k této srážlivosti nedochází. Do skupiny hemicelulóz řadíme hexózy, mezi které patří galaktan, manan a levulan, dále metylpentózy a pentózy, kam spadá araban a xylan a dále polyuronové kyseliny. Řadí se mezi ně i celulóza o nižším stupni polymerizace než 200, která vykazuje stejné vlastnosti

jako zmiňované hemicelulózy. Hemicelulózy tvoří chemické i fyzikální vazby s ostatními komponenty dřeva, zejména s celulózą a ligninem. S těmito komponenty tvoří komplexní sloučeniny, které se těžko rozpouštějí a při izolaci jednotlivých složek dochází k jejich porušení. Ve dřevě listnáčů, které obsahuje více hemicelulóz než dřevo jehličnatých stromů, jsou hemicelulózy zastoupeny zejména pentózami. Ve dřevě jehličnanů převládají hexózy. V rostlinách plní hemicelulózy funkci rezervních látek, které jsou v případě potřeby rozkládány pomocí enzymů na jednoduché sacharidy (Červenka *et al.* 1980).

2.3 Lignin

Lignin je po polysacharidech druhou nejrozšířenější přírodní makromolekulární sloučeninou. Je tvořen benzenovým jádrem, na které je navázána methoxylová skupina, hydroxylová skupina a propanový řetězec. Nachází se ve všech cévnatých rostlinách. Podobně jako v případě hemicelulóz se rozlišuje na nativní, který je vázán ve dřevě a jiných materiálech rostlinného původu, a na izolované ligniny. Každý druh rostliny má vlastní specifické složení ligninu, které se liší kombinací stavebních jednotek a v charakteru substituce řetězců propanu. Složení ligninu se mění dle zásahů do chemické struktury při jeho izolaci. Mění se i při mechanických procesech, například při mletí dřevní hmoty dochází ke vzniku volných radikálů důsledkem zkracování makromolekuly ligninu. Tyto radikály pak mohou tvořit jiné struktury (Červenka *et al.* 1980).

Funkcemi ligninu v buněčných stěnách je zvýšení houževnatosti, odolnosti vůči bobtnání, odolnosti vůči působení mikroorganismů, zvýšení pevnosti v tlaku a ohybu. Jeho přítomnost v buněčných stěnách má za následek snížení jejich prostupnosti a ovlivňuje tak tok živin a vody. Lignin se vyskytuje zejména v mrtvé tkáni. Zkracuje život buňky a ta následně přestává růst. Struktura ligninu je značně složitá, jeho zkoumání je tedy ve srovnání s jinými přírodními polymery komplikovanější. Je přítomen napříč v celé buněčné stěně a dochází k jeho spojení s celulózą. Buněčné stěny tvořené celulózą mají díky obsahu ligninu vyšší tvrdost a nižší hmotnost. Lignin však nezvyšuje pevnost v tahu. V buněčné stěně je rozložen nerovnoměrně. Nejvíce je zastoupen v oblasti střední lamely, výrazně je zastoupen i v primární stěně a sekundární stěně (Červenka *et al.* 1980).

Lignin je složité izolovat v jeho původní podobě. Nativní lignin ve dřevě se také nazývá protolignin. Prvním způsobem izolace ligninu je odstranění celulózy a dalších dřevních komponentů. Lignin poté zbývá nerozpuštěný. Celulóza a hemicelulózy jsou hydrolyzovány na jednoduché sacharidy. Případně je možné je rozpustit za užití komplexotvorných činidel. Jedním z těchto způsobů je Klasonova metoda stanovení ligninu, kdy jsou ostatní komponenty hydrolyzovány roztokem kyseliny sírové. Lignin samotný má po odizolování hnědou barvu a práškovou konzistenci. Není rozpustný v organických rozpouštědlech, vodě ani alkáliích. Druhým způsobem je jeho izolace z roztoku (Červenka *et al.* 1980). Lignin je složkou, která drží celulózu a hemicelulózy pohromadě, dřevu poskytuje tuhost a podle druhu je ve dřevě obsažen asi z 15 až 35 %. Jehličnatá dřeva obsahují větší podíl ligninu než listnáče. Ligninu je několik typů. Guaiacyl je více obsažen ve dřevě jehličnanů, tento typ v nich tvoří téměř celý obsah ligninu. Prokazuje lepší odolnost vůči mikrobiální degradaci než druhý typ ligninu, který se nazývá syringyl (Mendis *et al.* 2023).

2.4 Extraktiva a minerální látky

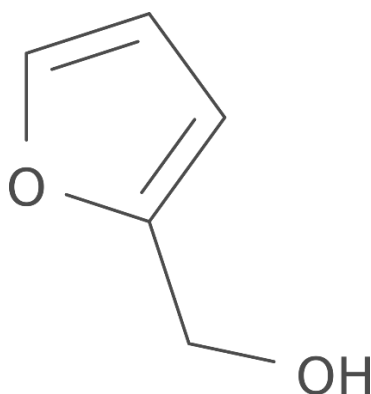
Sloučeniny s nízkou molekulární hmotností vyskytující se ve dřevě se nazývají extraktiva, díky možnosti jejich snadné extrakce pomocí vhodného rozpouštědla. Ačkoliv tvoří asi 1 až 10 % dřeva, jedná se o širokou škálu různých sloučenin, většinou sekundárních metabolitů, tedy látek, které neslouží přímo k růstu rostliny. Složení a poměry extraktiv se velmi liší v závislosti na druhu rostliny, ale i na lokaci, genetice či ročním období. Tropická dřeva mívají vyšší podíl extraktiv v porovnání se dřevy v mírném podnebném pásu. Mají vliv zejména na jeho hustotu, barvu, hygroskopicitu a odolnost, ale také na vůni, fyzikální a mechanické vlastnosti jako jsou rozměrová stabilita a akustické vlastnosti. Extraktiva jsou zastoupena asi ze 2 až 5 % v jehličnanech, ze 3 až 8 % v listnácích a z 18 až 22 % v tropických dřevech. Stromu slouží extraktiva mimo jiné jako ochrana před škůdci. Nachází se zejména v lumenu a buněčné stěně nebo ve specializovaných buňkách jako jsou pryskyřičné kanálky u jehličnanů. Mezi hlavní kategorie extraktiv patří terpeny a terpenoidy, dále alifatické sloučeniny jako jsou nasycené a nenasycené mastné kyseliny, alkany a mastné alkoholy jako jsou triglycerid, kyselina stearová, kyselina palmitová. Třetí kategorií jsou fenolické sloučeniny. Jedná se o rozsáhlou skupinu, kam spadají jednoduché fenoly jako je vanilin a lignany jako např. pinoresinol, hinokiresinol, flavonoidy, taniny, stilbeny. Poslední kategorií jsou alkaloidy (N'Guessan *et al.* 2023; Mendis *et al.* 2023).

Minerální látky mají význam pro růstové procesy v rostlinách. Nachází se jednak ve formě sloučenin, kdy jsou navázané v pryskyřičných, uronových či mastných kyselinách, a jednak jsou rozpuštěny přímo ve šťávách rostlin. Jedná se hlavně o látky s obsahem kovů. Zejména soli vápníku, draslíku, sodíku a hořčíku. Méně se vyskytují i sloučeniny manganu a železa a vzácně i zlata, titanu, mědi, zinku, olova, kobaltu a křemíku. Minerální látky jsou v rostlině přítomny v různém poměru. Nejvyšší množství se jich vyskytuje v kůře, listech, větvích, kořenech. Dále je přítomné množství ovlivněno klimatem, půdou a ročním obdobím. Obsah minerálních látek ve dřevě je běžně možné určit jeho spálením, kdy zbývají ve formě popela. Konkrétně je dřevo spáleno a následně vyžiháno za vzniku uhličitanového popela. Vyšší přesnosti je možné dosáhnout při zakapání popela koncentrovanou kyselinou sírovou. Soli jsou převedeny na sírany a po odpaření kyseliny vzniká síranový popel. Dřevo v našich podmínkách běžně obsahuje méně než 0,5 % popela. Stromy rostoucí v tropických oblastech mohou obsahovat až 4 % popela. Části jako kůra, kořeny a listy obsahují souhrnně asi 5 % popela. Spálením vznikají ze solí organických kyselin uhličitany. Ty jsou také hlavní složkou popela. Dalšími složkami jsou chloridy, křemičitany, fosforečnany a sírany. Popel je tvořen z menší části sloučeninami rozpustnými ve vodě. Tato část tvoří asi 10 až 25 %. Jedná se zejména o draselné a sodné soli kyseliny sírové, kyseliny uhličitě a kyseliny chlorovodíkové. Největší zastoupení zde mají uhličitany draselný a uhličitany sodný. Větší část popela je nerozpustná a je z poloviny zastoupena zejména uhličitany vápenatým. Ostatními složkami jsou nerozpustné křemičitany, fosforečnany a sírany (Červenka *et al.* 1980).

3 Chemický princip furfurylace

3.1 Furfuryl-alkohol

Problémy spojené s užitím fosilních materiálů a jejich environmentální dopady, jako je například znečištění planety plastovým odpadem, vedou v současnosti k přeorientování výrobců na alternativy, které nejsou založené na ropných produktech. Narůstá všeobecná shoda vědecké veřejnosti, že je třeba přehodnotit závislost na polymerech derivovaných z uhlovodíků z fosilních zdrojů. Důsledkem toho vzrůstá nátlak na zkoumání materiálů šetrnějších k životnímu prostředí, tedy udržitelných a obnovitelných. Jednou z těchto alternativ jsou i furanové deriváty, vyráběné z rostlinného odpadu, které mohou mít srovnatelné, či dokonce lepší vlastnosti než produkty z derivátů ropy. Odpady ze zemědělské biomasy jako jsou kukuřičné klasy, či bagasa z cukrové třtiny nabízí velký potenciál jako udržitelná a ekologicky přívětivá alternativa ropy, s možností transformace do široké škály chemikálií a materiálů, které mohou předčit fosilní uhlovodíky (Iroegbu a Ray 2024).



Obr. 1 Strukturální vzorec pro furfuryl-alkohol (Johannes Botne, CC BY SA 3.0)

FA (viz obr. 1) je všeobecně považován za nejvýznamnější furanový derivát. Začátkem 20. století byl zkoumán vliv FA na laboratorní zvířata a jeho vlastnosti v kontextu jeho zjištěného výskytu v kávě. Ve 30. letech byla v USA vyvinuta technologie umožňující přeměnu furfuralu na furfuryl-alkohol s až 99% účinností. V současnosti je přes 65 % furfuralu využito pro výrobu FA. Využití pak nachází například ve výrobě pryskyřic, polymerů či ve farmaceutickém průmyslu. Další využití pak nachází například v potravinářství jako přísada do jídel jak v západní, tak v asijské kuchyni, včetně dětské výživy, kde slouží jako ochucovadlo (Iroegbu a Ray 2024).

Chen *et al.* (2023) zkoumali využití FA pro lepení dřeva. Vytvořil lepidlo z hydrolyzovaného proteinu z pšeničného lepku a FA. Vzniklé lepidlo prokázalo výborné vlastnosti a ukazuje se jako slibná alternativa k současným lepidlům. Toto lepidlo díky svému složení neobsahuje formaldehyd, nevypařují se z něj VOC a je šetrné k životnímu prostředí.

FA je bezbarvá kapalina, při delšímu vystavení vzduchu a dennímu světlu však získává hnědý až tmavě hnědý odstín. Má specifický zápach, který lehce připomíná mandlové aroma. Za běžných podmínek tvoří s vodou azeotrop, tedy směs, ze které nelze smíchané látky oddělit destilací. FA je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech jako jsou aceton, chloroform, ether, tetrahydrofuran a dimethyl-formamid. Za atmosférického tlaku je jeho bod varu 170 °C a bod mrazu -14,63 °C. Jedná se o poměrně reaktivní látku, je proto nutné jeho skladování při teplotách nižších než 5 °C, v tmavé nádobě tak, aby bylo zamezeno přístupu světla, vzduchu a kontaminaci kyselými látkami. Při nedodržení správného skladování dochází k již zmiňovaným barevným změnám, které jsou důsledkem autooxidace, která způsobuje degradaci a následnou změnu chemických vlastností. Stejně jako například ethanol patří mezi primární alkoholy, což jsou alkoholy s atomem uhlíku navázaným na atom uhlíku s hydroxylovou skupinou. Oproti ostatním primárním alkoholům je však neobvyklá jeho schopnost polymerizace a vytváření komplexních materiálů s charakterem pryskyřic. Tedy vlastnost, které se využívá i při furfurylaci dřeva (Iroegbu a Ray 2024).

3.2 Impregnace

Impregnace furfuryl-alkoholem probíhá většinou za kombinace vakua a následného přetlaku. Lande *et al.* (2004) popsali impregnaci v laboratorních podmínkách. Vzorky byly umístěny do vakuové komory, kde bylo udržováno vakuum po dobu 45 minut a následně byl do nádoby nalit impregnační roztok. Poté byl po dobu 2 hodin udržován v komoře přetlak 12 barů. Vzorky byly následně vyjmuty a otřeny od přebytečného roztoku. Při impregnaci se zpravidla užívá roztoku FA ředěného vodou. Vliv alternativního rozpouštědla zkoumali Thygesen *et al.* (2020). Bylo zjištěno, že použití isopropyl-alkoholu pro ředění FA místo vody nemělo vliv na kompozici výsledného polymeru. Mělo však vliv na impregnaci, kdy bylo oproti použití vody více proimpregnováno jarní dřevo a méně letní dřevo. Takto upravený materiál se prokázal jako odolnější vůči mořským škůdcům než dřevo upravené roztokem FA a vody.

Thygesen *et al.* (2010) zvolili pro dřevo borovice jinou metodu impregnace. Byly vyselektovány vzorky bez výskytu vad dřeva. Pro impregnaci bylo použito směsi FA a kyseliny citronové, která v roztoku byla v koncentraci 3,82 % a sloužila jako katalyzátor reakce. U průmyslové furfurylace se předpokládá navíc nutnost použití těkavého rozpouštědla a stabilizátorů tak, aby ve větším objemu produkce neklesala proimpregnovanost dřeva. Zkušební tělesa byla při této metodě vysušena při teplotě 103 °C po dobu 16 hodin do absolutně suchého stavu a zvážena. Poté byla vložena do autoklávu s roztokem FA a po dobu 30 minut bylo udržováno vakuum o podtlaku 0,1 baru. Následně byl v autoklávu vytvořen přetlak 13 barů pomocí technického vzduchu a udržován po dobu 2 hodin. Po vyrovnání tlaku a vyjmutí vzorků ze zařízení byly vzorky zbaveny FA ulpívajícího na povrchu.

Prostup FA do dřeva po impregnaci zkoumali Xiaoshuang *et al.* (2020), kteří se konkrétně zaměřili na vliv furfurylace na pórovitost dřeva. Díky zabarvení dřeva po úpravě byl zjištěn vstup furfuryl-alkoholu do cév, ztenčení, dřevných paprsků a fibril. Část lumenu a ztenčení byla zcela ucpána. Došlo ke ztlustění buněčných stěn a zvýšení hustoty dřeva. U většiny měřených velikostních skupin pórů se snížila pórovitost a objem pórů. Výsledkem bylo zjištění zhoršeného prostupu volné vody dřevem. Hlavní podíl na tom mělo ucpání ztenčení a perforací. Důsledkem byla delší doba sušení upraveného dřeva a náchylnost k defektům způsobeným napětím ve dřevě při sušení. Delší časy sušení potom vedou k větší spotřebě energie oproti neupravenému dřevu.

3.3 Reakce furfuryl-alkoholu ve dřevě

Furfuryl-alkohol je bezbarvá hydrofilní kapalina, avšak po zahřátí s oxidačním činidlem vytváří tmavý hydrofobní polymerický gel. Při dalším zahřívání se z něj stává černá skelná pevná látka. Po impregnaci dřeva FA s katalyzátorem se po zahřátí vytváří tmavě hnědý materiál (Thygesen *et al.* 2010). Bylo zjištěno, že při furfurylaci ve dřevě dochází k polymerizaci, a Lande *et al.* (2004) předpokládali, že se FA váže na lignin v buněčné stěně. Dalším výzkumem bylo dokázáno, že se FA váže na izolovaný modelový lignin (Thygesen *et al.* 2010). Mechanismus a produkty polykondenzátů FA jsou však složité. Extenzivní výzkum potvrdil přítomnost rozličných konstitucí polyfurfuryl-alkoholových pryskyřic. FA polymery katalyzované pomocí kyselin, nebo pouze teplem, vykazují z hlediska chemické konstituce unikátní chování (Iroegbu a Ray 2024).

Přesné mechanismy reakcí mezi FA a dřevními komponenty jako je lignin, celulóza a hemicelulózy nejsou doposud zcela známy a jsou proto stále předmětem dalšího výzkumu. Při furfurylaci je dřevo impregnováno monomery FA, které jsou následně polymerizovány *in situ*, tedy přímo ve dřevě. Polymerizace většinou probíhá za přítomnosti kyselého katalyzátoru a při zvýšené teplotě. Dochází k naplnění různých elementů, vláken, tracheid, cév a dřevových paprsků FA pryskyřicí. Ta se dále šíří do buněčných stěn, lumenu, střední lamely a rohů buněk. Výsledné vlastnosti furfurylace jsou dány kombinací modifikace buněčné stěny a usazování FA na vnitřní straně lumenu. Na molekulární úrovni dochází k pronikání FA pryskyřice do hemicelulóz, jejichž monomery mají malou molekulární hmotnost a jsou silně polární. Nejdůležitější jsou však interakce s polymery v buněčné stěně. Jedná se o chemické reakce mezi polymery FA a ligninem, kdy dochází ke kondenzaci na –OH skupinách a ke kovalentním vazbám na furanu. Další –OH skupiny na ligninu formují methylenové můstky kondenzací s furanem. Ani celulóza, ani hemicelulózy však netvoří kovalentní vazby s polymery FA. Mezi uhlovodíky a polymery FA rovněž nebyly nalezeny kovalentní vazby. Předpokládá se, že dochází k vodíkovým vazbám mezi –OH skupinami uhlovodíků a kyslíkovými atomy furanu. Tato vzájemná působení pravděpodobně způsobují snížený počet primárních sorpčních míst a ztlustění buněčné stěny. Ve výsledku to vede ke zlepšené rozměrové stabilitě dřeva. Zároveň pravděpodobně vzniká prolínající se síť polymerů, která zesiluje a ztlušťuje buněčné stěny. Vzniká prostoupením monomerů FA do hemicelulóz a řetězců amorfních celulóz a *in situ* polymerizací do trojrozměrných polymerů. Tato síť pravděpodobně také zvyšuje tuhost a odolnost buněčné stěny. Díky kondenzačním reakcím mezi polymery FA a ligninem mohou polymery vytvářet intramolekulární síťování mezi sousedními řetězci ligninu. Tyto řetězce ztlušťují buněčné stěny a mechanicky zajišťují pohyb ligninu a uhlovodíkových polymerů během bobtnání, což má za následek zvýšenou rozměrovou stabilitu. Zkoumání interakce FA a ligninem, hemicelulózami a celulózou pomocí spektroskopie tedy prokázalo, že ani celulóza, ani hemicelulózy neformovaly s FA kovalentní vazby a prokázala se reakce s ligninem (Shen *et al.* 2021; Yang *et al.* 2019).

Při zkoumání fluorescence bylo zjištěno, že významnou fluorescenci nad vlnové délky 450 nm je možné pozorovat jen u furfurylovaných vzorků. Vzorky s vyšším obsahem katalyzátoru vykazují větší míru fluorescence. Fluorescence je důkazem přítomnosti konjugovaných polymerů furfuryl-alkoholu. Furfurylace následkem vytvrzování dostala fluorescenční látky do buněčných stěn. Tyto látky byly rovněž nalezeny v lumenu, intenzivnější fluorescence byla zjištěna v částech buněčné stěny bohatých na lignin, jako je střední lamela a rohy buněčné stěny. Zkoumáním pomocí konfokální laserové mikroskopie bylo zjištěno, že FA se neuvolňuje ze dřeva a buněčné stěny zůstávají ztlustěné i po sušení. Nebyl zjištěn rozdíl mezi listnatým a jehličnatým dřevem. Chemické složení buněčné stěny tedy neovlivňuje, zda se tvoří polymer FA v lumenu. Ukázalo se, že polymer FA v lumenu je odlišný od polymeru v buněčné stěně a že má delší konjugované délky. Pravděpodobně se tedy polymer FA formuje v lumenu rychleji než v buněčných stěnách (Thygesen *et al.* 2010).

3.4 Vliv teploty při vytvrzování

Vlivem teploty se snižuje pevnost a pružnost dřeva, přičemž při působení zatěžovací síly kolmo na vlákna je efekt výraznější. To je způsobeno větším podílem vodíkových vazeb na mechanické pevnosti při stejném působení, zatímco ve směru podél vláken je větší zastoupení pevnějších kovalentních vazeb. Chemické složení, které se mění s délkou působení teploty má následný vliv i na mechanické vlastnosti. Pokud teploty do 70 °C působí pouze krátkodobě, jsou vlastnosti dřeva změněny jen během působení této teploty. Při teplotách nad 100 °C a delším působení se dějí nevratné změny ve složení dřeva (Požgaj 1993). Toto je nutné brát v potaz i při furfurylaci dřeva, kdy může zbytečné působení příliš vysoké teploty nebo působení tepla po příliš dlouhou dobu mít negativní vliv na výsledné vlastnosti furfurylovaného dřeva.

Thygesen *et al.* (2010) vzorky vytvrzovali za teploty 130 °C. Časy vytvrzování byly zvoleny ve spektru od 30 minut do 24 hodin. Metodou ultrafialovo-viditelné (UV-VIS) spektroskopie následně bylo při porovnání výsledků s komerčně upraveným vzorkem zjištěno, že za použití tohoto roztoku při zvolených podmínkách je ideální čas vytvrzování 2 hodiny. Při této metodě byla zjevná změna pohlcovaného světla oproti referenci, kdy upravené dřevo pohlcuje více světla v rozsahu vlnové délky 400 až 700 nm, což odpovídá ztmavnutí dřeva. Projevilo se zčervenání dřeva, které je následkem homopolymerizace FA. Ta je zodpovědná právě za charakteristické zbarvení furfurylovaného dřeva.

Li *et al.* (2016) zkoumali vliv doby vytvrzování na tvrdost a modul indentace. Veškeré vzorky byly impregnovány 50% roztokem FA a vytvrzovány za teploty nepřesahující 103 °C. Časy vytvrzování byly 3, 5, 8 a 11 hodin. U první skupiny upravené FA s katalyzátorem tvořeným směsí kyseliny citronové a kyseliny šťávelové bylo zjištěno nejvýraznější zvýšení tvrdosti při prodloužení času ze 3 na 8 hodin. Modul indentace se u této skupiny při vytvrzování po dobu od 3 do 11 hodin změnil minimálně. Pro druhou skupinu upravenou malein-anhydridem se prodloužený čas na vlastnostech celkově výrazně neprojevil. To je možné vysvětlit tím, že malein-anhydrid je efektivnější katalyzátor, který je schopen FA polymerizovat v kratším čase. U první skupiny vzrůstala hmotnost vzorků s delším časem vytvrzování, u druhé skupiny nikoliv.

4 Ohyb dřeva a působení vlhkosti na dřevo

4.1 Ohyb dřeva

Hlavními faktory z hlediska stavby dřeva působícími na mechanické vlastnosti dřeva jsou v hladině makroskopické odklon vláken, orientace a šířka letokruhů, podíl jarního a letního dřeva, jádra a běli a případný výskyt reakčního dřeva. Ve struktuře mikroskopické mají vliv proporce, uspořádání a rozměry rostlinných pletiv, dále délka vláken, tloušťka buněčných stěn, vliv dřevných paprsků a proporce buněčných stěn. Z hlediska submikroskopického má význam tloušťka vrstev buněčných stěn, orientace mikrofibril ve vrstvě S2 a podíl ligninu v buněčných stěnách. Velký vliv má rovněž hustota dřeva a chování dřeva při bobtnání a sesychání. Z hlediska zatěžovaného materiálu má zásadní vliv směr působení zatěžovací síly (Arriaga *et al.* 2023).

Dřevo a materiály na jeho bázi, vykazují pružné i plastické chování. Tato vlastnost se označuje jako viskoelastická, je závislá na čase a projevuje se mimo jiné i tečením dřeva. Svou roli hraje také vliv vlhkosti při zatěžování a plastické vlastnosti, které se projevují trvalou deformací. Dřevo je rovněž materiálem ortotropickým. To znamená, že mechanické vlastnosti se liší v závislosti na směru zatěžování. U dřeva hovoříme o různých vlastnostech v třech směrech – v podélném, radiálním a tangenciálním. Modul pružnosti je obecně vyšší v radiálním směru než v tangenciálním. Odlišnosti v modulu pružnosti pro jehličnatá dřeva v závislosti na směru zatěžování jsou v poměru tangenciální:radiální:podélný 1:1,7:20 (Arriaga *et al.* 2023).

Dle Hookova zákona existuje v ideálně pružných tělesech lineární vztah mezi napětím a deformací. U tělesa dochází při zatěžování v tahu k prodloužení a při tlakovém zatížení ke zkrácení rozměrů paralelních k zatěžovací síle. Důsledkem smykového napětí je deformace pod úhlem. Po uvolnění zátěže se dokonale pružné těleso vrací zpět do původního stavu. V praxi toto chování uvažujeme, dokud vlivem zatížení nedojde k překročení meze úměrnosti. Mez úměrnosti se mění s vlhkostí dřeva (Arriaga *et al.* 2023).

Modul pružnosti je vypočten ze sklonu přímky v napětově-deformačním diagramu. Nad mezí úměrnosti dochází k trvalým plastickým deformacím. Plastická deformace v tahu je velmi nízká, v tlaku dochází k větším deformacím. Ve směru podél a kolmo na vlákna deformace nepřesahuje 1 %. Tlak kolmo na vlákna nad mezí úměrnosti vede ke značným plastickým deformacím. Dřevo takto může být zhušťováno ve velké míře, zejména v radiálním směru. Smrkové dřevo lze zhustit z hustoty 450 kg.m^{-3} až na 1200 kg.m^{-3} . Toho se využívá například při modifikaci dřeva zhušťováním. Deformace se vypočítá jako poměr změny délky a původní délky (Arriaga *et al.* 2023).

Dle Hookova zákona se napětí spočítá dle vzorce (1) (Arriaga *et al.* 2023):

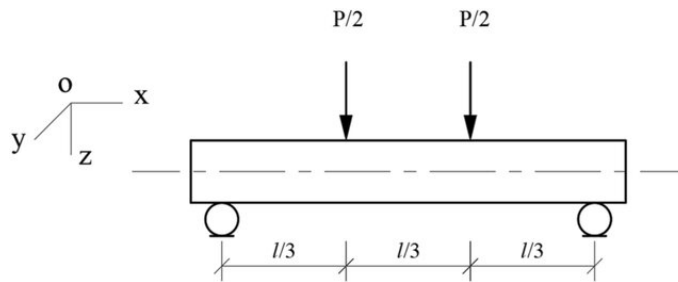
$$\sigma = \varepsilon * E \quad (1)$$

Kde σ je napětí v MPa, ε je deformace a E je modul pružnosti v MPa (Arriaga *et al.* 2023).

Teorie ohybu je důležitá pro návrh výrobků a zejména staveb ze dřeva. Častou a důležitou formou namáhání materiálu je ohyb nosníků. Pro zjednodušení si lze ohýbaný materiál představit jako nekonečný počet vláken, která všechna směřují v podélném směru nosníku. Dále je nosník považován za homogenní a s konstantním průřezem. Při jednoduchém ohybu vzniká v konkávní části tlakové namáhání a v konvexní části namáhání tahové. Mezi těmito oblastmi se nachází neutrální osa, kde nepůsobí žádné napětí. Se vzdáleností od neutrální osy směrem k vnějšku napětí roste (Bodig a Jayne 1982).

Měření modulu pružnosti může být prováděno buďto metodami dynamickými, nebo pomocí metod statického ohybu. Nejužívanější statickou metodou je tříbodový ohyb, který spočívá v zatěžování zkušebního tělesa umístěného na dvou krajních podporách, kdy zátěž působí na délkový střed tělesa a je měřen průhyb. Modul pružnosti se poté vypočítá pomocí rovnice. Modul pružnosti stanovovaný touto metodou může být označován jako „zdánlivý modul pružnosti“, protože při průhybu se do výsledné hodnoty promítá i smyk. Jeho hodnota je tedy o něco nižší než skutečný modul pružnosti tělesa bez vlivu smyku. Ohybový moment se ve většině aplikací v praxi liší v průběhu délky nosníku. Nejvíce používaný konstrukční systém ve dřevěných konstrukcích spočívá v jednoduše podepřených nosnících vystavených rovnoměrnému zatížení, kde je moment rozložen podle paraboly s nulovou hodnotou na podpěrách a maximální hodnotou ve středu nosníku. Pravděpodobnost porušení pak závisí nejen na velikosti defektu

v nosníku, ale také na tom, zda je kritická zóna umístěna tam, kde je maximální ohybový moment. Proto se často pro zkoušení pevnosti v ohybu u velkých nosníků používá čtyřbodový ohyb se dvěma zátěžemi umístěnými v třetině rozpětí od každého konce (viz obr. 2). Díky tomu se moment ohybu blíží rovnoměrnému zatížení (Arriaga *et al.* 2023; Wang *et al.* 2023).



Obr. 2 Schéma zatěžování při symetrickém čtyřbodovém ohybu. $P/2$ je zátěž, $l/3$ je třetina rozpětí podpěr. $0, x, y, z$ představují osy soustavy souřadnic (Wang *et al.* 2023).

Při zkoušce čtyřbodovým ohybem dochází k působení dvou zátěžových sil. Každá zátěž se zpravidla nachází ve třetině rozpětí podpěr (Arriaga *et al.* 2023). Pro výpočet modulu pružnosti při čtyřbodovém ohybu slouží rovnice (2) (Babiak *et al.* 2018):

$$MOE_{W4} = \frac{11 \cdot F \cdot l_0^3}{64 \cdot b \cdot h^3 \cdot Y_E} \text{ [MPa]} \quad (2)$$

Kde MOE_{W4} je modul pružnosti v radiálním směru v MPa, l_0 je vodorovná vzdálenost mezi podpěrami v mm, b je šířka zkušebního tělesa, h je tloušťka zkušebního tělesa a Y_E je průhyb při mezi úměrnosti v mm (Babiak *et al.* 2018).

Modul pružnosti je hodnota označující vzdor dřeva vůči deformaci v pružné oblasti. Mez pevnosti je maximální hodnota po jejímž překročení dojde k porušení materiálu. U jehličnanů při ohybu kolmo na radiální plochu je mez pevnosti asi o 10 až 12 % nižší než při ohybu kolmo na plochu tangenciální. U listnáčů je v obou směrech téměř stejná (Bodig a Jayne 1982; Požgaj 1993).

Mez úměrnosti je nejvyšší bod v napětově-deformačním diagramu, kdy nedochází k plastickým deformacím dřeva a křivka namáhání má lineární průběh. Mez úměrnosti je asi poloviční až třetinová oproti mezi pevnosti. Při překročení meze úměrnosti ve dřevě se na povrchových vláknech projeví trvalé deformace a následně dochází k selhání materiálu (Bodig a Jayne 1982; Požgaj 1993). V případě čtyřbodového ohybu se spočítá dle vzorce (3) (Babiak *et al.* 2018):

$$LOP_{W4} = \frac{3 \cdot F_E \cdot l_0}{4 \cdot b \cdot h^2} \text{ [MPa]} \quad (3)$$

Kde LOP_{W4} je mezí úměrnosti v MPa, F_E je síla působící při mezi úměrnosti v N, l_0 je rozpětí podpěr v mm, b je šířka zkušebního tělesa v mm a h je výška zkušebního tělesa v mm (Babiak *et al.* 2018).

4.2 Působení vlhkosti na dřevo

Dřevo v interiérových podmínkách běžně nedosahuje vyšší vlhkosti než 10 %, avšak vystavení podmínkám s vyšší vlhkostí značně ovlivňuje jeho vlastnosti. Vlhkost je klíčovou pro případné napadení dřeva dřevokaznými houbami. Dalšími předpoklady pro růst hub je dostatek kyslíku, vhodná teplota a živiny. Po mnoho desetiletí bylo proto klíčové stanovit kritický obsah vlhkosti, který umožňuje houbám aktivitu v buněčné stěně a následnou degradaci dřevních elementů. Nyní je vlhkost dřeva důležitým faktorem v mnoha modelech zabývajících se teoretickou životností a účinností jak v inženýrství, tak v přírodních vědách (Brischke a Thelandersson 2014; Jones a Sandberg 2020).

U dřeva dochází k výměně vlhkosti s prostředím. Tato vlastnost se nazývá hygroscopicita. Hydroxylové skupiny, které jsou součástí celulózy, mají silnou afinitu k molekulám vody. S vodou tvoří silné vodíkové vazby. Pokud dřevo obsahuje jen vodu vázanou, což je voda navázaná vodíkovými vazbami do buněčných stěn, nastává bod nasycení vláken. U dřeva stromů běžně rostoucích v ČR se tento bod pohybuje okolo 30 % vlhkosti dřeva. Vlhkost přijímaná po bodu nasycení vláken se ukládá ve dřevě kapilární kondenzací. Voda přijímaná nad bod nasycení vláken se nazývá voda volná (Mendis *et al.* 2023; Požgaj 1993).

Během nasákání vody se nejprve plní vodou buněčná stěna a poté se voda usazuje v lumenu. Důsledkem toho dochází k bobtnání dřeva. Má se za to, že volná voda bobtnání nepůsobuje, jelikož je zadržována pouze slabými kapilárními silami. Bobtnání je nejvýraznější v tangenciálním směru. Opakem bobtnání je sesychání (Mendis *et al.*

2023). Nasákavost dřeva je klíčovým faktorem zejména při použití pro konstrukční účely ve venkovním prostředí (Annu *et al.* 2017). Důsledkem anizotropického charakteru dřeva, tedy různého chování materiálu v závislosti na směru, se různí i míra nasákavosti a bobtnání dřeva. Následkem toho se různí i rozměrové změny v podélném, radiálním a tangenciálním směru. Snížení nasákavosti je kromě potlačení rozměrových změn dřeva důležité i pro ochranu vůči škůdcům (Mendis *et al.* 2023). Voda ve dřevě má rovněž špatný vliv na mechanické vlastnosti. Mez pevnosti a pevnost v tlaku podél vláken se mohou snížit o 4 až 6 % na každé procento vlhkosti dřeva navíc. Opakované nasákávání a vysoušení má rovněž špatný vliv na kvalitu dřeva. Nasákavost závisí na hustotě dřeva a schopnosti difúze vody ve dřevě (Noorolahi *et al.* 2008).

4.3 Dopad modifikace furfurylací na ohyb

Dopad vybraných modifikací na pevnost v ohybu včetně furfurylace zkoumali Epmeier *et al.* (2004). Konkrétně se jednalo o zkoušku čtyřbodovým ohybem u pevnosti v ohybu a modul pružnosti byl měřen nedestruktivní metodou. Pevnost v ohybu byla u furfurylovaných vzorků lehce zvýšena. Stejně tak u acetylovaného dřeva a dřeva impregnovaného pomocí melaminformaldehydové pryskyřice. Modul pružnosti zůstal napříč modifikacemi nezměněn.

Esteves *et al.* (2011) provedli furfurylací bělového dřeva borovice přímořské. Dřevo bylo upraveno 70% roztokem FA u výrobce furfurylovaného dřeva Kebony v Norsku. Po zkoušce tříbodovým ohybem nebyly pozorovány výrazné změny v ohybových vlastnostech. Modul pružnosti dosahoval podobných hodnot jako u neošetřeného dřeva a pevnost v ohybu se zvýšila o 6 % oproti referenčním vzorkům.

4.4 Dopad vody na rozměrové změny furfurylovaného dřeva

Thybring (2013) porovnal riziko degradace modifikovaného dřeva porovnáním účinnosti odpuzování vlhkosti, účinnosti odolávání bobtnání a účinnosti odolávání bobtnání s odečtením nabytého objemu důsledkem modifikace od objemu suchého nezreagovaného dřeva (viz tab. 3) (Jones a Sandberg 2020).

Modifikace	Přírůstek hmotnosti dřeva díky modifikaci	Účinnost odpuzování vlhkosti	Účinnost odolávání bobtnání	Účinnost odolávání bobtnání s odečtením nabytého objemu
Acetylace	20 %	42 %	63 %	60 %
Furfurylace	35 %	40 %	74 %	?
DMDHEU	25 %	43 %	45 %	43 %
Glutaraldehyd	10 %	24 %	50 %	48 %
Glyoxal	<50 %	?	?	?
Termická modifikace	-15 %	42 %?	46 %?	?

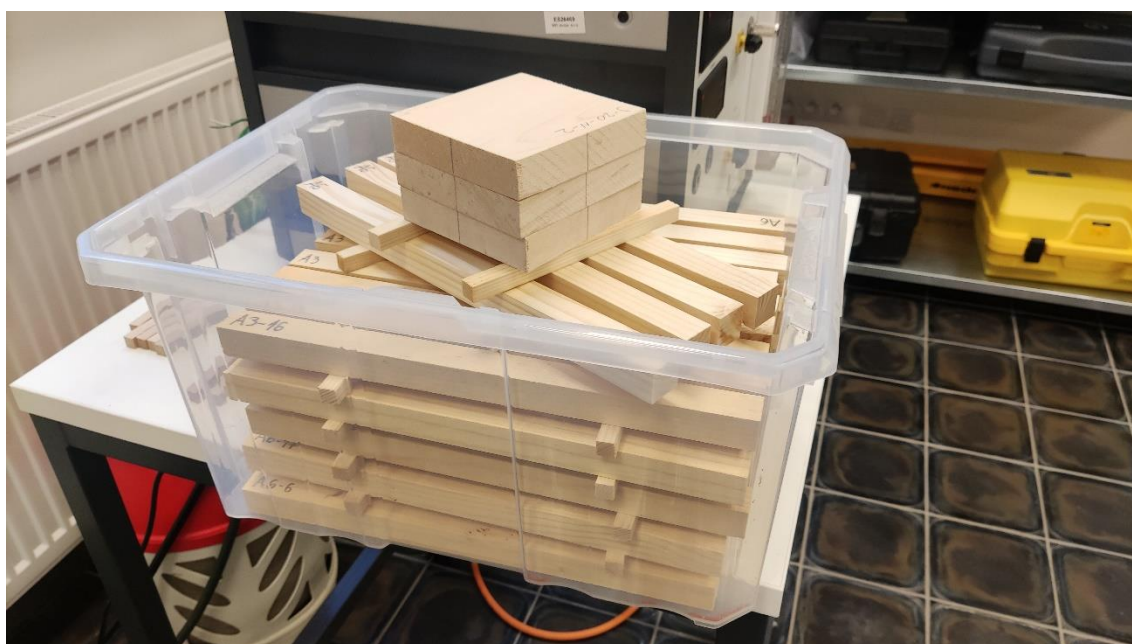
Tab. 3 Odhadované hraniční podmínky pro degradaci různých modifikací (Thybring 2013; Jones a Sandberg 2020)

Bastani *et al.* (2015) zkoumali nasákavost modifikovaného dřeva. Jako vzorky furfurylovaného dřeva posloužily produkty společnosti Kebony. Jednalo se o Kebony FA 40 a Kebony FA 70 s hmotnostním přírůstkem modifikace 65 a 75 %. Nasákavost v podélném směru byla měřena na vzorcích o rozměrech 20×20×200 mm a v radiálním a tangenciálním směru na vzorcích o rozměrech 40×40×40 mm. Pro každou skupinu bylo použito 10 vzorků. Vzorky nebyly zcela ponořeny ve vodě, ale byly položeny na mokré houbě. Nasákavost byla značně snížena u všech úprav. U furfurylace byla lepší u FA 70. Bylo dosaženo značně nižší nasákavosti než u neupraveného dřeva.

4 Metodika

4.1 Vzorky

Vzorky byly zhotoveny ze smrkového dřeva (*Picea abies*). Výchozím materiálem pro furfurylaci byly hranolky o rozměrech 20×20×300 mm vyselektované tak, aby případné vady dřeva nemohly ovlivňovat zkoumané vlastnosti. Vzorky byly rozděleny do 5 skupin. Každá skupina obsahovala 20 vzorků. Skupina s označením R sloužila jako referenční. Jednalo se o neupravené vzorky k porovnání se vzorky upravenými. Vzorky určené k furfurylaci byly naskládány do nádoby tak, aby bylo umožněno jejich proimpregnování a zatíženy (viz obr. 3) Vzorky byly poté impregnovány FA v zařízení pro vakuově-tlakovou impregnaci, typ VYVOS VTIZ 0,5 × 2 (viz obr. 4), postup dle normy ČSN 49 0615. Tělesa ze skupin A3, A6, B3 a B6 byla impregnována za stejných podmínek.

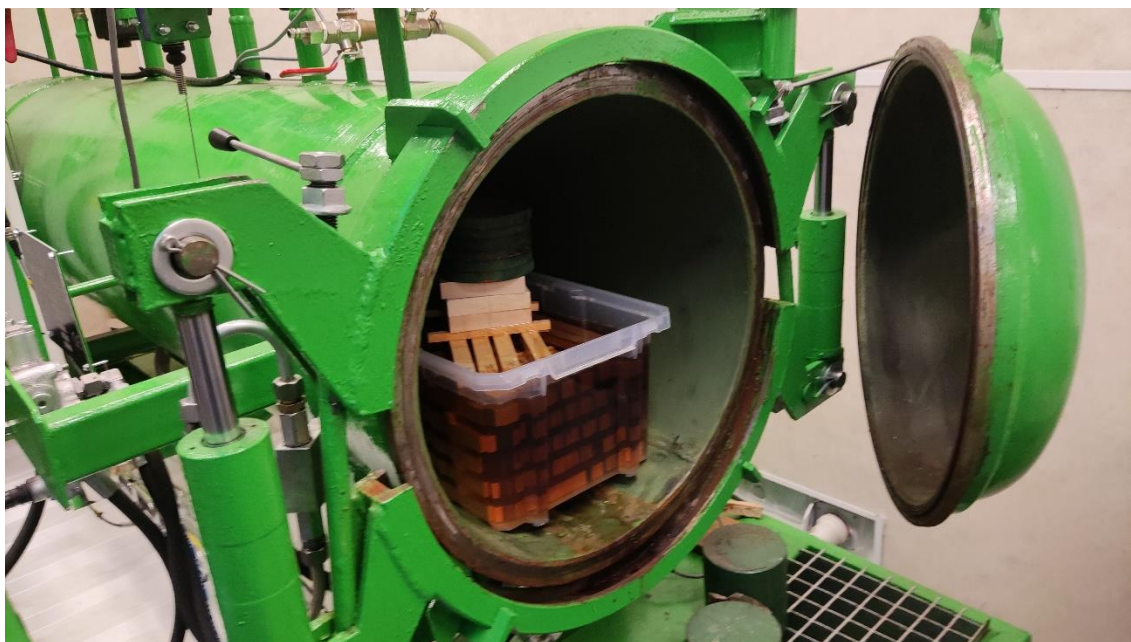


Obr. 3 Příprava vzorků před impregnací.

Vzorky byly následně vytvrzeny, a to dle skupiny při různých teplotách a časech (viz tab. 4). Následně byly vzorky ponechány v sušárně při teplotě 105 °C a po ověření dosažení absolutně suchého stavu byly zváženy a změřeny jejich rozměry. Poté byly vloženy do klimatizační komory, kde byly klimatizovány do doby dosažení vlhkosti dřeva 12 % za teploty 20 °C.

Skupina	Teplota vytvrzování [°C]	Čas vytvrzování [h]
R – referenční	-	-
A3	140	3
A6	140	6
B3	160	3
B6	160	6

Tab. 4 Teploty a časy vytvrzování zkušebních vzorků



Obr. 4 Vzorky před zahájením vakuové impregnace v impregnační komoře

4.2 Výpočet hustoty

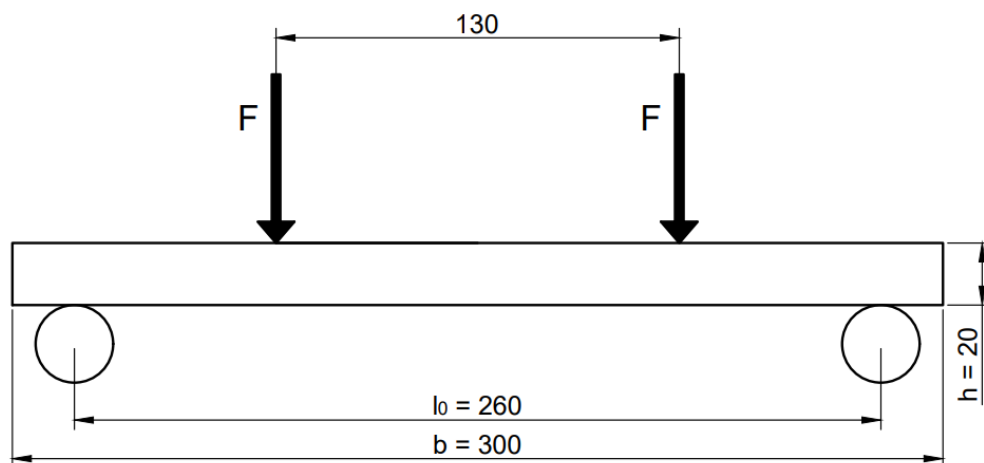
Hustota byla vypočtena z přesných rozměrů a hmotností zkušebních těles na ohyb pro vlhkost dřeva 12 % při 20 °C. Tloušťka hranolků byla měřena na třech místech u radiálního i tangenciálního směru s přesností na dvě desetinná místa pomocí posuvného měřítka. Délka byla ověřena pomocí pravítka. Samotný výpočet byl proveden dle vzorce (4) (Požgaj 1993):

$$\rho_w = \frac{m_w}{V_w} \text{ [kg.m}^{-3}\text{]} \quad (4)$$

Kde ρ_w je hustota v kg.m^{-3} , V_w je objem v m^3 , m_w je hmotnost v kg (Požgaj 1993).

4.3 Čtyřbodový ohyb

Hranolky 20×20×300 mm byly postupně vyjmuty z klimatizační komory tak, aby si zachovaly 12% vlhkost a byly podrobeny čtyřbodovému ohybu ve zkušebním stroji TIRA test 2850 S (viz obr. 6). Vzdálenost podpěr činila 260 mm, vzdálenost zátěží 130 mm (viz obr. 5). Zátěž působila vždy na radiální plochu vzorku. Na základě získaných dat byly vyhodnoceny vybrané vlastnosti.



Obr. 5 Čtyřbodový ohyb – rozměry a vzdálenosti v mm



Obr. 6 Zkouška čtyřbodovým ohybem

4.4 Měření nasákavosti

Pro nasákavost byla použita tělesa o rozměrech 20×20×30 mm, která byla vytvořena nakrácením hotových těles pro ohyb. Pro každou skupinu bylo vytvořeno 20 vzorků. Vzorky byly označeny na radiální ploše křížkem tak, aby bylo možné měřit vzorky pokaždé ve stejném místě, a to ve středu radiální a tangenciální plochy a ve směru podél vláken (viz obr. 7b). Vzorky byly vysušeny za teploty 103 °C na 0% vlhkost. Poté byly pomocí posuvného měřítka změřeny tři rozměry: šířka ve středu tangenciální plochy, šířka ve středu radiální plochy a délka ve směru podél vláken (viz obr. 7a). Následně byla stanovena hmotnost suchého vzorku.



Obr. 7 Měření rozměrů při zkoušce nasákavosti (a) a označení plochy vzorků (b).

Měření nasákavosti probíhalo v předem určených časových intervalech. Vzorky byly ponořeny do nádob s vodou a zatíženy tak, aby byly zcela pod vodní hladinou (viz obr. 8). Rozměry a hmotnosti byly stanovovány po 1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 hod, 3 hod, 5 hod a 24 hod působení vody na vzorky. Vždy po vyjmutí vzorků z nádoby s vodou byl jejich povrch osušen pomocí utěrky tak, aby se do hmotnosti nepromítala voda ulpívající na povrchu vzorků, ale pouze voda nasáklá do dřeva. Následně byla spočtena procentuální změna rozměrů dle normy ČSN 49 0126 (5):

$$\alpha_x = \frac{l_{x \max} - l_{x \min}}{l_{x \min}} * 100 [\%] \quad (5)$$

Kde α_x je dle indexu nasákavost v radiálním/tangenciálním/podélném směru v %, $l_{x \max}$ je rozměr po bobtnání v daném směru v mm, $l_{x \min}$ je rozměr v absolutně suchém stavu v daném směru v mm.



Obr. 8 Průběh zkoušky nasákavosti

Vlhkost, která v tomto případě je zároveň i procentuálním přírůstkem hmotnosti, jelikož vzorky byly na počátku měření absolutně suché, byla vypočtena pomocí vzorce pro absolutní vlhkost dřeva (6) (Požgaj 1993):

$$w_a = \frac{m_w - m_0}{m_0} * 100 [\%] \quad (6)$$

Kde w_a je absolutní vlhkost dřeva m_w je hmotnost vlhkého dřeva a m_0 je hmotnost absolutně suchého dřeva (Požgaj 1993).

4.5 Chemické složení

4.5.1 Příprava vzorků

Vzorky pro chemickou analýzu byly zhotoveny ze zkušebních těles pro ohyb. Nejprve byly příčně rozděleny na menší části pomocí formátovací pily na odřezky o rozměrech přibližně 20×20×20 mm. Tyto odřezky byly následně ručně rozděleny v podélném směru pomocí dláta na drobné štěpky o průměru okolo 3 mm. Pro každou skupinu bylo takto připraveno 20 gramů štěpek. Tyto štěpky poté byly rozemlety v laboratorním nožovém mlýnu IKA MF 10 BASIC (Staufen, Německo) na jemnější frakci. Materiál byl poté proset pomocí síta se čtvercovými otvory o průměru 0,4 mm a uložen do uzavíratelných sáčků. Postup vychází z normy TAPPI T 257 cm-02.

4.5.2 Stanovení vlhkosti

Do váženky bylo pomocí laboratorní analytické váhy naváženo přibližně 5 gramů materiálu. Přesná hmotnost vzorku byla zaznamenána s přesností na 4 desetinná místa. Vzorek byl poté umístěn do sušárny, kde byl sušen za teploty 105 °C po dobu 4 hodin. Po vysušení byl za pomoci exikátoru, který zabraňuje navlhání materiálu vzdušnou vlhkostí, opět přemístěn k váze, kde byla po vychladnutí stanovena hmotnost suchého vzorku (Hájková 2023). Takto bylo zpracováno celkem 20 vzorků, 2 pro každou skupinu. Sušina byla poté stanovena pomocí vzorce (7) (Hájková 2023):

$$\chi_S = \frac{m_{a.s.}}{m_{v.s.}} * 100 [\%] \quad (7)$$

Kde χ_S je sušina vzorku, $m_{a.s.}$ je hmotnost vzorku absolutně suchého a $m_{v.s.}$ je hmotnost vzorku vystaveného vzdušné vlhkosti v gramech (Hájková 2023).

Vlhkost se z výsledné sušiny přepočítává pomocí vzorce (8) (Hájková 2023):

$$\chi_V = 100 - \chi_S [\%] \quad (8)$$

Kde χ_V je vlhkost v % a χ_S je sušina v % (Hájková 2023).

4.5.3 Stanovení popela

Postup vychází z normy TAPPI T 211 om-02. Suché vzorky použité pro výpočet sušiny a vlhkosti byly užity při stanovení popela. Nejprve byly přemístěny do spalovacích kelímků, u kterých byla předem stanovena a zaznamenána hmotnost a poté byly spáleny pomocí kahanu za odsávání zplodin v digestoři. Poté byl spálený vzorek přemístěn do muflovací pece, kde byl 4 hodiny žihán při teplotě 525 °C. Po vytažení z pece byl kelímek se vzorkem ponechán v exikátoru do zchladnutí a následně zvážen. Po odečtení hmotnosti kelímku byla zjištěna hmotnost popele (Hájková 2023). Obsah popela ve vzorku byl spočítán pomocí vzorce (9) který je uveden v normě TAPPI T 211 om-02:

$$\text{Popel} = \frac{A * 100}{B} [\%] \quad (9)$$

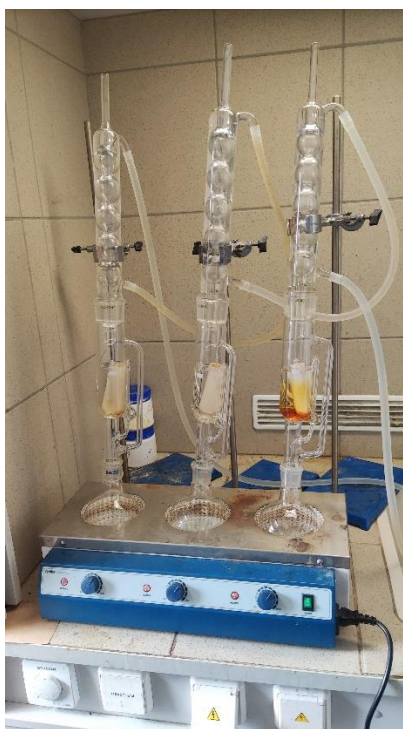
Kde A je hmotnost popela v gramech a B je hmotnost absolutně suchého vzorku v gramech.

4.5.4 Extraktiva stanovená směsí toluen-ethanol

Při extrakci se využívají celulóзовé extrakční patrony a varné baňky, které byly zváženy s přesností na 4 desetinná místa. Následně byly do patron naváženy přibližně 2 gramy materiálu a jejich přesná hmotnost zaznamenána. Patrony byly poté umístěny do označeného stojanu. Samotná extrakce probíhala v Soxhletově extraktoru, který byl sestaven v digestoři (viz obr. 9). Do varné baňky bylo nalito 230 ml směsi ethanolu a toluenu smíchané v poměru 7:3 jednotkám objemu. Poté byla zahájena vlastní extrakce, která probíhá za varu rozpouštědla, zahříváného pomocí laboratorního topného hnízda. Extrakce byla prováděna tak, aby proběhly 4 extrakční cykly za hodinu a celková doba extrakce byla 6 hodin. Po jejím skončení byly patrony vysušeny a zbylý roztok ve varné baňce byl odpařen. Baňka byla následně vysušena a zvážena (Hájková 2023). Procentuální podíl extraktiv byl dopočten dle vzorce (10) (Hájková 2023):

$$\chi_{eTE} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} * 100 [\%] \quad (10)$$

Kde χ_{eTE} je podíl extraktiv v %, Δm je rozdíl hmotností mezi baňkou po extrakci a prázdnou baňkou a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suché navážky v patroně (Hájková 2023).



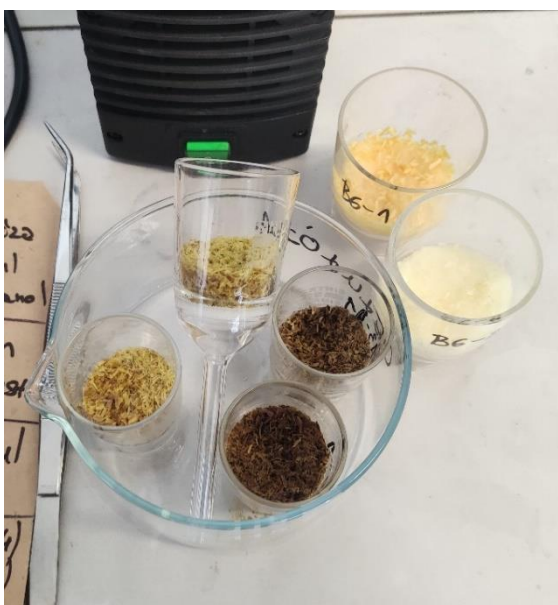
Obr. 9 Soxhletovy extraktory s patronami.

4.5.5 Stanovení celulózy Seifertovou metodou

Byly předem zváženy a popsány frity S3. Frity byly před vážením sušeny v sušárně a během vážení byly postupně vytahovány z exikátoru. Do baňky se zábrusem o objemu 50 mililitrů byl navážen přibližně 1 gram vzorku, který prošel procesem extrakce směsí toluen-ethanol. Přesná hodnota navážky byla zaznamenána. Pomocí pipety bylo do baňky přidáno 6 ml acetylacetonu, 2 ml 1,4-dioxanu, 1,5 ml kyseliny chlorovodíkové, koncentrované. Baňka byla poté opatřena zpětným chladičem, který sloužil k chlazení a kondenzaci par a ve vodní lázni vařena po dobu 30 minut. Po uplynutí stanovené doby vaření byla baňka vyjmuta a ponechána na laboratorním stole, aby dosáhla pokojové teploty. Následovalo přidání 40 ml methanolu a filtrace ve fritě za promývání nejprve 100 ml methanolu, dále 40 ml horké vody, 40 ml dioxanu a nakonec 50 ml methanolu. Aby byla zajištěna dostatečná doba reakce látek, bylo promývání prováděno bez podtlakového odsávání, které bylo provedeno až jako poslední krok po promytí. Následovalo přibližně 12 hodin sušení na vzduchu (viz obr. 10) a dosušení v sušárně za teploty 105 °C, kde byly frity ponechány 1,5 hodiny. Posledním krokem bylo zvážení suché frity (Hájková 2023). Následoval výpočet obsahu celulózy dle vzorce (11) (Hájková 2023):

$$\chi_{SC} = \frac{\Delta m}{m_{a.s.}} * 100 [\%] \quad (11)$$

Kde χ_{SC} je podíl celulózy v %, Δm je rozdíl hmotností mezi fritou se vzorkem a prázdnou fritou a $m_{a.s.}$ je hmotnost absolutně suché navážky (Hájková 2023).



Obr. 10 Frity před sušením

4.5.6 Stanovení holocelulózy a hemicelulóz dle Wisea

Pro delignifikaci byl použit vzorek po provedené extrakci do ethanolu. Stejně jako u stanovení celulózy byly nejprve předem zváženy suché frity. Po vložení vzorku do Erlenmayerovy baňky o objemu 250 ml byla ke vzorku přidána destilovaná voda v objemu 160 ml, 0,55 ml ledové kyseliny octové o 99,8% koncentraci a 1,5 g chloritanu sodného. Baňka byla umístěna na vařič do vodní lázně a zakryta tak aby se omezilo unikání oxidu chloričitého (viz obr. 11). Teplota lázně se pohybovala v rozmezí 74 až 79 °C. Po 1 hodině za občasného promíchávání bylo opět do baňky přidáno stejné množství kyseliny octové a následně chloritanu sodného jako v první fázi. Tento postup se po další hodině opakoval ještě jednou. Celková doba zahřívání činila 3 hodiny. Po uplynutí stanovené doby byla baňka zchlazena pomocí vody s ledem. Chlazení probíhalo do dosažení teploty pod 10 °C. Následovala filtrace pomocí frity S3 a proplach malým množstvím destilované vody vychlazené z lednice. Frita byla poté promyta 50 ml acetonu a 100 ml horkého ethanolu. Nakonec byla propláchnuta 50 ml studené destilované vody. Během proplachování byly kapalné složky střídavě odsávány tak, aby každá složka reagovala po dobu přibližně pěti minut. Frity byly nakonec vysušeny v sušárně o teplotě 105 °C a zváženy (Hájková 2023). Vypočtení podílu holocelulóz bylo provedeno vzorcem (12) (Hájková 2023):

$$\chi_{\text{hol (W)}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{a.s.}}} * 100 [\%] \quad (12)$$

Kde $\chi_{\text{hol (W)}}$ je podíl holocelulózy v %, Δm je rozdíl hmotností mezi fritou se vzorkem a prázdnou fritou a $m_{\text{a.s.}}$ je hmotnost absolutně suché navážky (Hájková 2023).

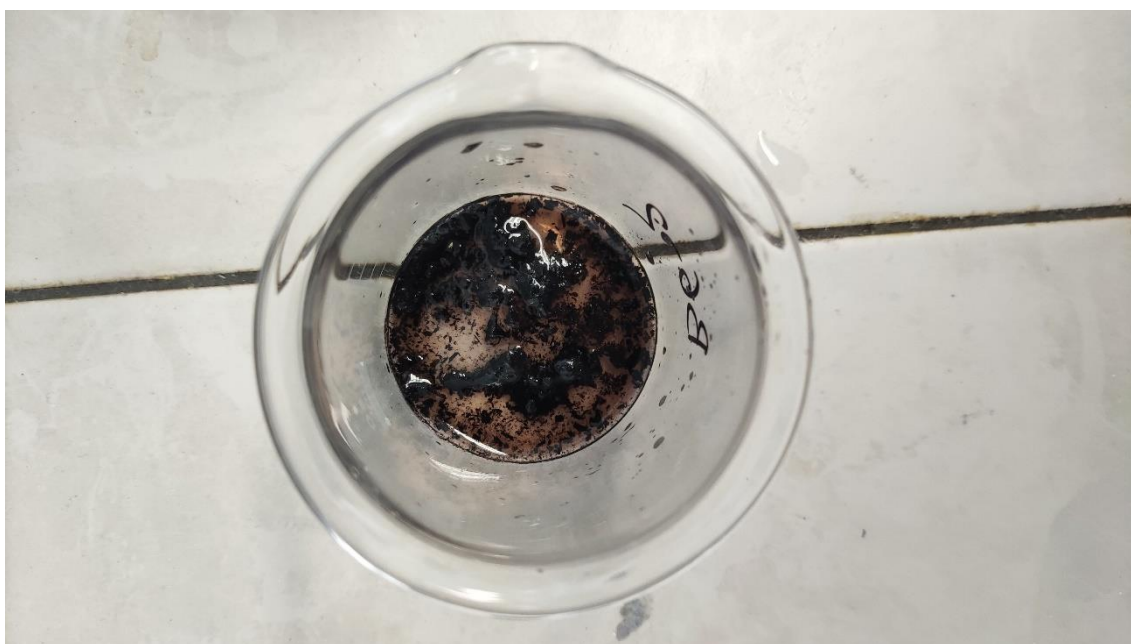
Podíl hemicelulóz byl poté vypočten odečtením procentuálního zastoupení celulóz, které bylo zjištěno po stanovení celulózy, od zjištěného podílu holocelulózy.



Obr. 11 Zahřívání ve vodní lázni

4.5.7 Stanovení ligninu podle Klasona

Stanovení předcházela příprava, která spočívala ve zvážení suchých filtračních papírů a kelímků. Prvním krokem byla extrakce vzorku acetonem. K extrahovanému vzorku v suchém stavu byla poté přidána kyselina sírová o koncentraci 72 %. Na 1 gram vzorku bylo přidáno 15 ml kyseliny. Reakce probíhala v kádince po dobu dvou hodin (viz obr. 12) (Hájková 2023).



Obr. 12 Reakce kyseliny se vzorkem.

Poté byl preparát z kádinky přemístěn do baňky o objemu 2 litry, ve které bylo předem připraveno 400 ml destilované vody. Po přidání vzorku byla dolita destilovaná voda v takovém množství, aby koncentrace kyseliny klesla přibližně na 3 %. To odpovídá množství asi 575 ml destilované vody na 1 gram vzorku. Směs se vařila 4 hodiny s použitím zpětného chladiče v digestoři. Po uplynutí doby varu byly baňky vyjmuty a vychlazeny na pokojovou teplotu. Poté následovala filtrace v Büchnerově nálevce s předem popsáním filtračním papírem. K proplachování vzorku bylo použito 800 ml destilované vody, čímž bylo zaručeno neutrální pH roztoku. Filtrační papír byl poté sušen v kelímku za teploty 105 °C. Po 4 hodinách byl kelímek zvážen (Hájková 2023). Výpočet podílu ligninu ve dřevě (13) (Hájková 2023):

$$\chi_{\text{KLL}} = \frac{\Delta m}{m_{\text{a.s.}}} * 100 [\%] \quad (13)$$

Kde χ_{KLL} je podíl ligninu v procentech, %, Δm je rozdíl mezi filtračním papírem se vzorkem a filtračním papírem samotným a $m_{\text{a.s.}}$ je hmotnost absolutně suché navážky (Hájková 2023).

5 Výsledky a diskuse

5.1 Ohybové vlastnosti

Hodnoty získané z měření byly vyhodnocovány v programu Statistica 14. Výsledná data jsou v 95% intervalu spolehlivosti. Pro statistické vyhodnocení byly použity Duncanovy testy, které mezi sebou porovnávají průměry jednotlivých datových sad. Hladina významnosti P byla pro tyto testy 0,05.

Skupina	REF	A3	A6	B3	B6
Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	467	483	500	474	475

Tab. 5 Průměrná hustota jednotlivých skupin

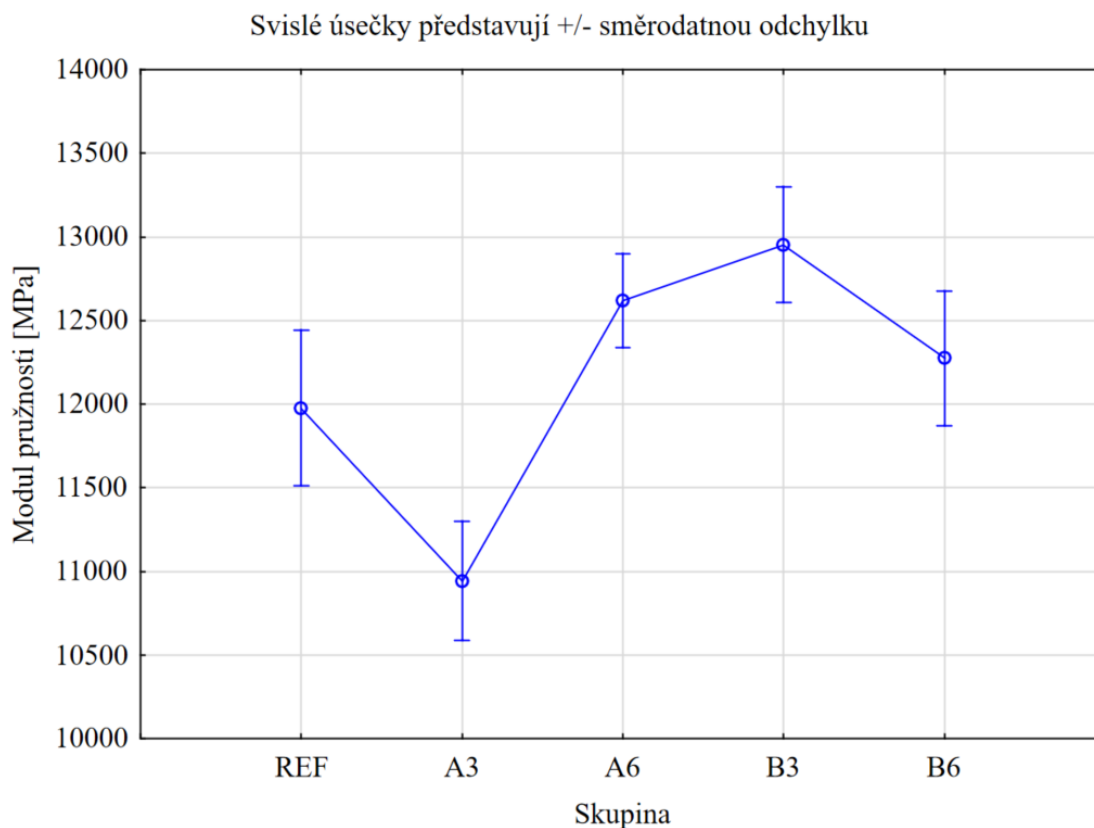
Hustota smrkového dřeva dle Požgaje (1993) je $338 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Referenční skupina v této práci dosáhla průměrné hustoty $467 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (viz tab. 5). Zvýšení hustoty skupiny A3 oproti referenci je statisticky nevýznamné (viz tab. 6). U skupiny A6 narostla hustota více než u A3. U skupin B3 a B6 nebyl zásadní rozdíl v hustotě. Esteves *et al.* (2011) zvýšili hustotu furfurylací z $620 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ na $850 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Číslo buňky	Označení	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	REF		0,054288	0,258600	0,095800	0,576296
2	A3	0,054288		0,003782	0,000629	0,018378
3	A6	0,258600	0,003782		0,529466	0,518000
4	B3	0,095800	0,000629	0,529466		0,231747
5	B6	0,576296	0,018378	0,518000	0,231747	

Tab. 6 Duncanův test pro hustotu

Modul pružnosti v ohybu smrku (*Picea abies*) při vlhkosti 12 % je dle Požgaje (1993) $8\,210 \text{ MPa}$. Jelonek *et al.* (2020) stanovili modul pružnosti u smrku na hodnotu $10\,679 \text{ MPa}$. U referenčních vzorků v této práci bylo dosaženo průměrné hodnoty modulu pružnosti $11\,976 \text{ MPa}$. U skupiny vzorků A3 se projevil vzhledem k ostatním hodnotám poměrně výrazný 9% pokles oproti referenci (viz obr. 13). Dle Duncanova testu (viz tab. 7) je výsledek pro tuto skupinu statisticky nevýznamný. Možným vysvětlením tohoto jevu je skutečnost, že pro impregnaci na rozdíl od mnoha výzkumů uvedených v literární rešerši, nebylo použito žádného katalyzátoru a bylo využito pouze schopnosti vlastní polymerace furfuryl-alkoholu a jeho reakcí s dřevními komponenty. Vytvrzování při

teplotě 140 °C po dobu 3 hodin se tedy ukazuje jako nedostatečné pro tento způsob úpravy.



Obr. 13 Vliv úpravy na modul pružnosti

Naproti tomu u skupiny A6 je oproti A3 patrné statisticky významné zvýšení modulu pružnosti, a to konkrétně o 15 %. Jedná se tedy o největší rozdíl mezi hodnotami v tomto grafu. Porovnání veškerých furfurylovaných skupin s referenční skupinou vychází dle Duncanova testu jako statisticky nevýznamné, u reference je vysoká směrodatná odchylka, trendy jsou však patrné. Skupina B3 dosáhla nejlepšího výsledku modulu pružnosti a to 12 952 MPa. Oproti referenci je zde tedy statisticky nevýznamné zvýšení o 7,5 %. U poslední skupiny B6, která byla vytvrzována 6 hodin při teplotě 160 °C, došlo k poklesu modulu, kdy se hodnotou opět blíží k referenci. Tento pokles je pravděpodobně způsoben degradací dřeva, kdy působení zvolené teploty po delší dobu narušuje dřevní komponenty a dochází zde k podobnému efektu jako u termické úpravy dřeva. Kvůli tomuto jevu jsou následně touto degradací potlačeny možné pozitivní vlivy furfurylace na modul pružnosti.

Číslo buňky	Označení	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	REF		0,054288	0,258600	0,095800	0,576296
2	A3	0,054288		0,003782	0,000629	0,018378
3	A6	0,258600	0,003782		0,529466	0,518000
4	B3	0,095800	0,000629	0,529466		0,231747
5	B6	0,576296	0,018378	0,518000	0,231747	

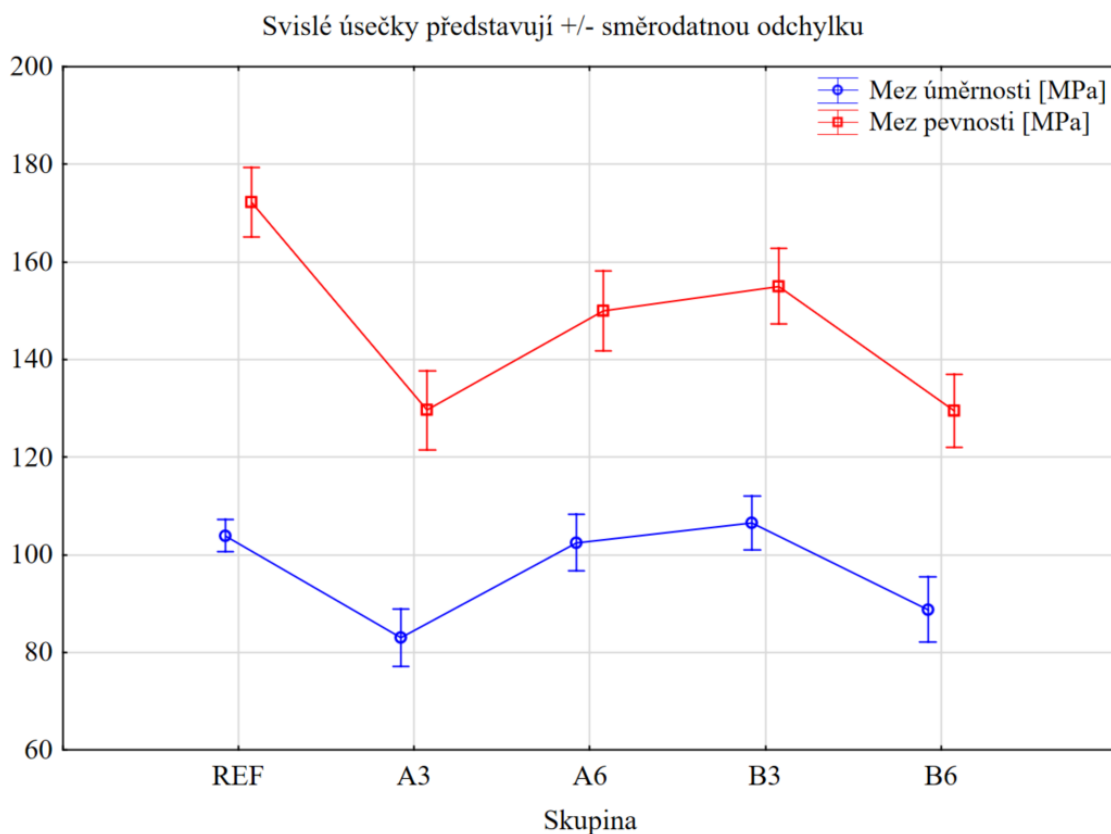
Tab. 7 Duncanův test pro modul pružnosti

Esteves *et al.* (2011) nepozorovali změnu v modulu pružnosti u upraveného bělového dřeva borovice (*Pinus pinaster*). Průměrný modul pružnosti v jejich případě dosáhl hodnoty 10 924 MPa u neupraveného a 10 833 MPa u upraveného dřeva. Ve své práci neuvádí teplotu úpravy, jednalo se o dřevo upravené ve spolupráci se společností Kebony, impregnované 70% roztokem FA.

Číslo buňky	Označení	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	REF		0,015205	0,858826	0,738680	0,071814
2	A3	0,015205		0,019852	0,007186	0,462848
3	A6	0,858826	0,019852		0,632780	0,084803
4	B3	0,738680	0,007186	0,632780		0,040299
5	B6	0,071814	0,462848	0,084803	0,040299	

Tab. 8 Duncanův test pro mez úměrnosti

Průměrná mez úměrnosti u reference je 104 MPa. Opět lze pozorovat snížení u skupiny A3, podobně jako u modulu pružnosti (viz obr. 14). Zde se však projevilo jako statisticky významné (viz tab. 8). Oproti referenci se mez úměrnosti snížila o 20,3 %. Poté u A6 následuje statisticky významný nárůst o 23 % oproti A3. Skupina B3 stejně jako u modulu pružnosti dosahuje nejlepšího výsledku, a to 106 MPa. Jedná se tedy o srovnatelnou hodnotu jako má reference. U skupiny B6 je zjevná změna trendu, kdy dochází oproti skupině B3 ke statisticky významnému poklesu mezi úměrnosti.



Obr. 14 Vliv úpravy na mez úměrnosti a mez pevnosti

Mez pevnosti poklesla oproti referenci ve všech případech (viz obr. 14). Největší statisticky významný pokles je opět pozorovatelný u A3, a to až o 25 %. Poté následuje 15% nárůst u skupiny A6 oproti A3, který však není statisticky významný (viz tab. 9). B3 již v tomto případě dosahuje nejlepších vlastností pouze v rámci modifikovaných skupin, oproti referenci je její hodnota o 9 % nižší. B6 má opět statisticky významně nižší mez pevnosti než B3 a dosahuje v našem případě stejné hodnoty jako mez pevnosti u A3, tedy okolo 129 MPa. Požgaj (1993) uvádí pevnost v ohybu smrku (*Picea abies*) v tangenciálním směru 72,9 MPa a v radiálním 70,4 MPa při vlhkosti dřeva 12 %.

Číslo buňky	Označení	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
1	REF		0,000379	0,056243	0,118790	0,000436
2	A3	0,000379		0,066238	0,029369	0,992106
3	A6	0,056243	0,066238		0,645715	0,079915
4	B3	0,118790	0,029369	0,645715		0,033963
5	B6	0,000436	0,992106	0,079915	0,033963	

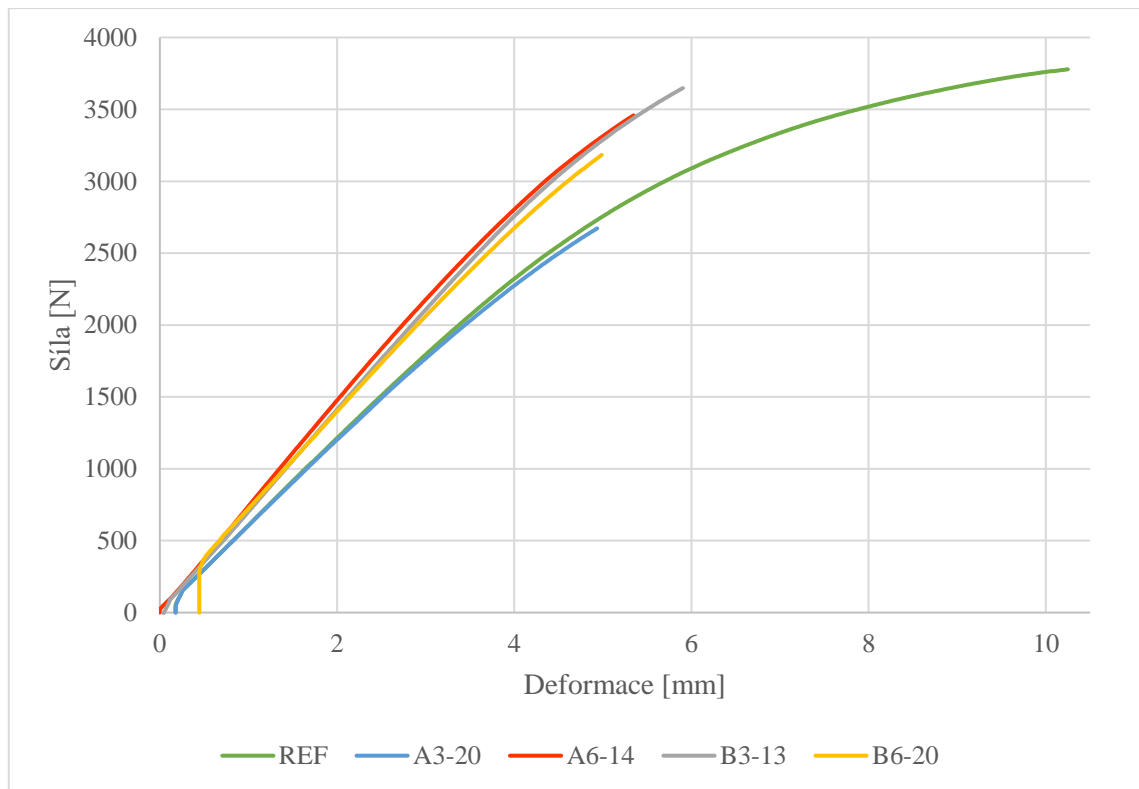
Tab. 9 Duncanův test pro mez pevnosti

Esteves *et al.* (2011) pozorovali zvýšení pevnosti v ohybu o 6 % oproti neupravenému dřevu. Konkrétně se jednalo o 166 MPa u neupraveného a o 176 MPa u upraveného dřeva. Jelonek *et al.* (2020) stanovili mez pevnosti u smrku na hodnotu 89,85 MPa. Je tedy patrné, že vzorky furfurylované v rámci této práce nedosahují výraznějších rozdílů než neupravený smrk v rámci literatury.

Li *et al.* (2019) pozorovali změnu meze pevnosti u dřeva furfurylovaného 50% roztokem FA s katalyzátorem a vytvrzovaného za teploty 95 C po dobu 3 hodin. Jednalo se o dřevo borovice Massonovy (*Pinus massoniana*) a borovice lesní (*Pinus sylvestris* var. *Mongolica*). Bylo zjištěno zvýšení mezi pevnosti o 12,9 % u borovice lesní, kde bylo dosaženo průměrné hodnoty okolo 90 MPa, a o 25,7 % u borovice massonovy, kde hodnota činila okolo 130 MPa.

Kubojima *et al.* (2000) zkoumali vliv termální modifikace na dřevo smrku sitka (*Picea sitchensis*). Dřevo bylo upraveno v reaktoru naplněném atmosférou dusíku, či vzduchem. Bylo zahříváno na stejnou teplotu jako vzorky B3 a B6 v této práci, a to konstantní teplotou 160 °C po různý čas. Jednalo se o 0,5 hodiny a 1, 2, 4, 8 a 16 hodin. Poté byly vzorky klimatizovány za teploty 20 °C a 65% relativní vlhkosti po dobu dvou týdnů a následně byly provedeny zkoušky. Bylo zjištěno, že v počáteční fázi se modul pružnosti a pevnost v ohybu zvýšily, avšak při delším působení teploty se již po 1 hodině zejména pevnost v ohybu snižuje. Více se snižuje u vzorků upravených v atmosféře vzduchu než v dusíku.

Mitra *et al.* (2023) při ohybové zkoušce zjistili snižování modulu pružnosti s nárůstem teploty termické modifikace. Mez pevnosti se rovněž s vyšší teplotou úpravy snižovala. Při úpravě za teploty 180 °C se snížila o 4,6 %, při 210 °C o 22,99 % a při 240 °C o 39,09 %. Při úpravě za vyšších teplot, která je efektivnější v ochraně proti nasákavosti byl pozorován výraznější pokles mezi pevnosti než u furfurylovaných vzorků v této práci.

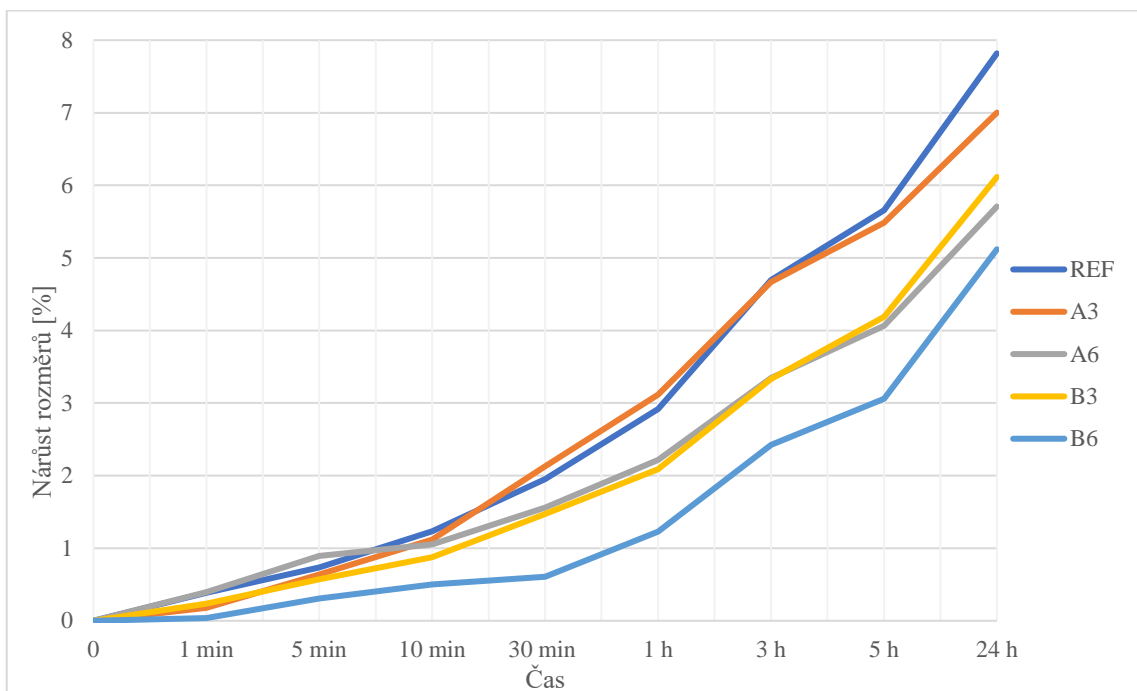


Obr. 15 Silovo-deformační diagram vybraných vzorků.

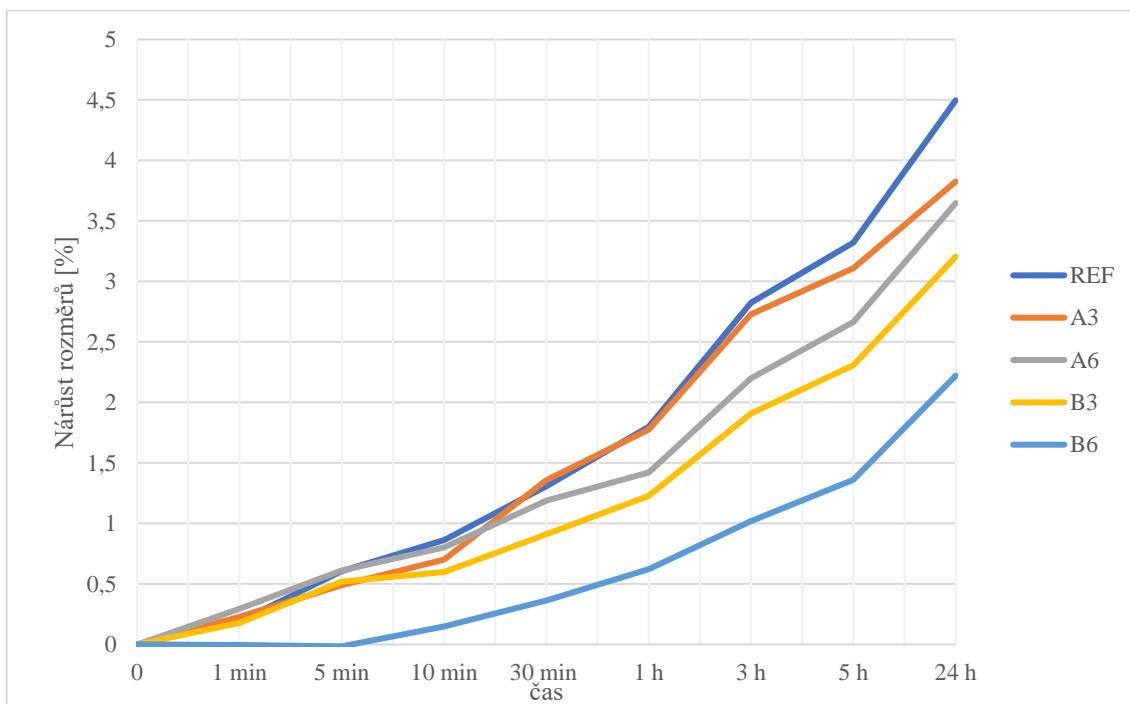
V grafu (viz obr. 15) jsou znázorněny silově-průhybové diagramy u vzorků, které vykazovaly v rámci skupiny hodnoty nejpodobnější průměrným hodnotám sledovaných vlastností. Jedná se o data získaná přímo ze zkušebního stroje. Krom skupiny A3, která dosáhla nižších hodnot, není mezi upravenými skupinami výrazný rozdíl v průběhu křivky. Nejvýraznější rozdíl je u reference, kde je vidět pozvolnější průběh deformace a nejvyšší dosažená síla do překročení meze pevnosti. Je však patrné, že se tato síla zejména od vzorku B3-13 liší minimálně, rozdíl je tedy hlavně v průběhu.

5.2 Nasákavost

Při zkoušce nasákavosti se potvrdilo zvýšení rozměrové stability upraveného dřeva jak v tangenciálním, tak v radiálním směru (viz obr. 16 a 17). Rozdíl není pozorovatelný pouze u skupiny A3, kde se pouze částečně zlepšila rozměrová stabilita po 24 hodinách ve vodě. U skupiny A6 a B3 bylo dosaženo prakticky stejných výsledků, oproti referenci je zde zlepšení asi o 1 %. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u skupiny B6, která je téměř o další 1 % stabilnější než A6 a B3 a je možné jasně pozorovat výrazně nižší změnu rozměrů již od počátku pokusu.

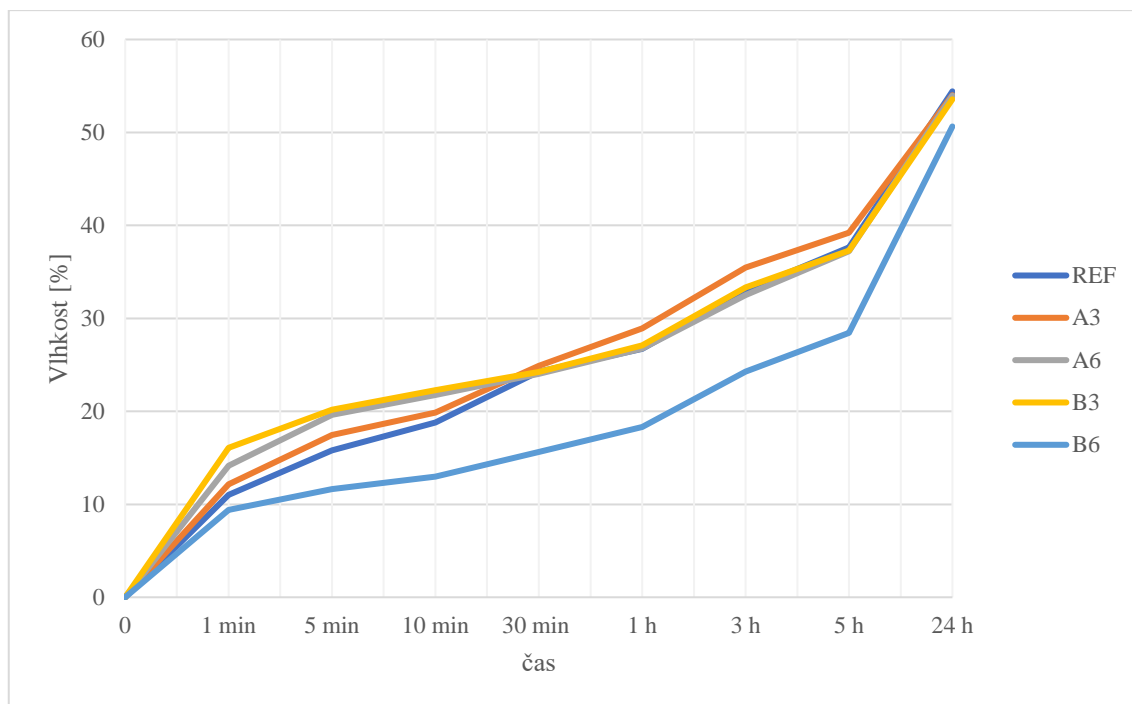


Obr. 16 Nárůst rozměrů v tangenciálním směru.



Obr. 17 Nárůst rozměrů v radiálním směru

Co se týče přírůstku hmotnosti vlivem nasákávání vody do dřeva, výsledek se v závislosti na skupině značně liší (viz obr. 18). Skupina A3 prokázala po 24 hodinách horší vlastnosti než reference, kdy má nejvyšší nárůst hmotnosti. Horší vlastnosti ve formě větší nasákavosti se projevily při krátkodobém působení vody rovněž u skupin A6 a B3. S narůstajícím časem působení vody se po 5 minutách ve vodě a déle chovají stejně jako referenční skupina. Nejnižší hmotnostní přírůstek má jednoznačně skupina B6, která jako jediná výrazněji předčila neupravené dřevo, a to nejvíce o 9 % oproti referenci při porovnání po 1 hodině ponoru. Vyšší teplota a doba vytvrzování tedy u této skupiny sice negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti, zato nejlépe působí proti vodě.



Obr. 18 Vlhkost/procentuální přírůstek hmotnosti při nasákavosti

Li *et al.* (2019) porovnávali nasákavost dřeva furfurylovaného a upraveného DMDHEU (dimethylol-dihydroxy-ethylen-močovinou). Furfurylované dřevo prokázalo o něco menší nasákavost než DMDHEU. Bylo zkoumáno navýšení hmotnosti dřeva po 1, 5, 10, 15, 20 a 30 dnech ponoru v nádobě s destilovanou vodou. Pro hmotnostní přírůstek v % byl následně použit stejný vzorec jako v této práci. Při porovnání hodnot po 1 dni ponoru se prokázal u furfurylace asi 40% přírůstek hmotnosti u massonovy borovice a asi 50% u borovice lesní. U reference se jednalo o nárůst asi o 60 %. Rozdíl se v dalších dnech nadále zvyšoval, kdy furfurylované dřevo nepřesáhlo hodnotu 60 % a reference se dostala až přes 100% vlhkost po 37 dnech ponoru ve vodě.

Mitra *et al.* (2023) pozorovali u termodřeva pokles nasákavosti o 17,05 % u skupiny upravené při teplotě 180 °C a dále u teplot úpravy 210 °C a 240 °C pokles o 24,51 % a 37,33 % oproti referenci. Termodřevo tedy dosahuje lepších výsledků, co se týče nasákavosti, oproti furfurylovaným vzorkům v této práci.

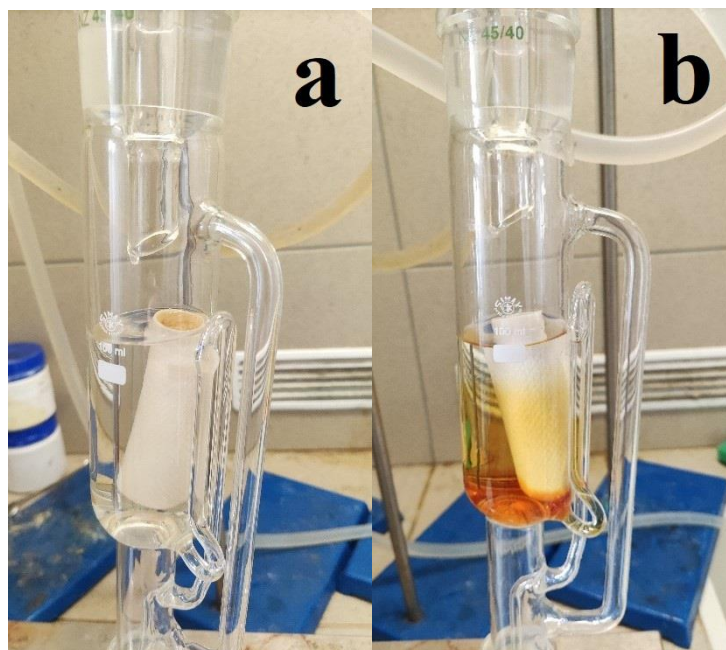
5.3 Vyhodnocení změny chemického složení

Porovnání s výsledky chemické analýzy u referenčních hodnot základních složek dřeva je možné s hodnotami, které při zkoumání chemického složení neupraveného smrku ztepilého zjistili Čabalová *et al.* (2021). Podíl extraktiv činil 1,04 až 1,68 %. Lignin se vyskytoval v míře 23,69 až 26,06 %, celulóza 39,01 až 42,51 % a hemicelulózy od 34,98 do 35,30 %. Oproti výsledkům této práce byl tedy pozorován poměrně nižší podíl hemicelulóz a celulóz. V extraktivech se výsledky shodují.

Vzorek	R-1	R-2	A3-1	A3-2	A6-1	A6-2	B3-1	B3-2	B6-1	B6-2
Sušina, %	92,26	92,33	91,86	92,05	94,33	94,49	94,31	94,36	94,76	94,72
Popel, %	0,07	0,10	0,13	0,13	0,14	0,16	0,08	0,09	0,10	0,11
Extrakt ethanol-toluen, %	1,14	1,34	5,79	5,25	3,19	3,77	1,48	1,68	2,74	2,32
Klasonův lignin, %	29,75	28,86	33,77	33,66	33,79	34,65	35,17	34,88	35,54	35,76
Seifertova celulóza, %	45,41	45,41	46,31	45,94	44,98	45,86	44,58	44,97	45,38	43,36
Holocelulóza, %	84,37	87,82	65,63	65,71	71,57	71,29	66,33	67,48	70,76	69,62
Hemicelulózy, %	38,95	42,41	19,32	19,78	26,59	25,43	21,75	22,51	25,38	26,26

Tab. 10 Procentuální zastoupení složek dřeva ve vzorcích

Výsledky chemické analýzy jsou vzhledem k menšímu počtu vzorků prezentovány formou tabulky s konkrétními výsledky v % zaokrouhlenými na dvě desetinná místa (viz tab. 10). V každé skupině modifikace byly zkoumány dva vzorky. Sušina zůstává ve skupině A3 oproti referenci prakticky nezměněna. U dalších skupin A6, B3 a B6 je znatelný rozdíl, kdy mají vyšší podíl sušiny a tím pádem nižší podíl vlhkosti ve vzorku. Konkrétně se jedná o asi 2% rozdíl. Dá se předpokládat, že se tedy projevuje snížená hygroskopicitata dřevní hmoty důsledkem modifikace. Nejvíce popela obsahovaly vzorky skupiny A6. Takto malý rozdíl v řádu setin procent však pravděpodobně nemá v praxi žádný význam. O něco méně popela obsahovala skupina A3. Ostatní skupiny se prakticky neliší od reference.



Obr. 19 Extrakce referenčního vzorku (a)
a extrakce furfurylovaného vzorku (b).

U extraktů se již vliv furfurylace projevil poměrně zásadně. Skupina A3 má oproti referenci přibližně až o 4 % více extraktivních látek. I vzhledem k nižším mechanickým vlastnostem skupiny A3 předpokládáme, že velký podíl na této hodnotě má samotný nevytvrzený furfuryl-alkohol, který je dobře rozpustný v ethanolu a byl tedy při extrakci ze vzorku extrahován. Tomu napovídá i hnědé zbarvení kapaliny při extrakci (viz obr. 19b), které může být způsobeno furfuryl-alkoholem zreagovaným se vzduchem a teplem při furfurylaci. U reference se toto zbarvení neprojevilo (viz obr. 19a). U skupiny A6 je obsah extraktivních látek stále poměrně vysoký, avšak již o 2 % menší než u A3. Oproti referenci jen lehce zvýšený obsah extraktů v řádu několika desetín má skupina B3. Dá se zde díky vyšší teplotě předpokládat vyšší podíl polymerizovaného FA, který se již ze dřeva nevymývá. Ve skupině B6 byl však pozorován opětovný nárůst extraktů asi o 1 % oproti B3. Zde již může mít, i vzhledem k trendu snižování mechanických vlastností, vliv degradace dřeva, kdy se extraktiva uvolňují důsledkem vystavení dřeva poměrně vysoké teplotě po delší dobu během vytvrzování.

Co se týče obsahu ligninu, je zde patrný znatelný nárůst jeho podílu v upraveném dřevě. Tento fakt koresponduje se zjištěními z literární rešerše, kdy se potvrdila reakce FA s ligninem. Vysoký nárůst podílu ligninu oproti referenci je patrný hned u skupiny A3, kdy má asi o 5 % větší podíl ligninu ve dřevě. U dalších skupin dle míry modifikace postupně podíl ligninu dále mírně vzrůstá. Naproti tomu u obsahu celulózy není pozorovatelný významný rozdíl. Výrazný pokles až o 50 % oproti referenci je pozorovatelný u obsahu hemicelulóz ve skupině A3. U dalších skupin jsou rovněž hodnoty nižší než u reference, pokles však není tak výrazný. Podíl hemicelulóz koresponduje s podílem extraktiv, kdy skupina A3 s nejvyšším podílem extraktiv má nejméně hemicelulóz a referenční skupina, která má extraktiv nejméně, má nejvyšší podíl hemicelulóz. U skupiny B3 je však patrný jak nízký obsah hemicelulóz, tak extraktiv. Možným vysvětlením je fakt, že hemicelulózy nejsnáze podléhají degradaci. S tím však nekorespondují hodnoty výrazněji tepelně upravené skupiny B6, která má vyšší podíl hemicelulóz, ligninu i extraktiv než skupina B3.

6 Závěr a přínos práce

Výzkum provedený v rámci této práce prokázal zásadní vliv doby a teploty vytvrzování zejména na ohybové vlastnosti furfurylovaného dřeva, a kromě skupiny A3 i na nižší rozměrové změny u nasákavosti. Modifikace neměla zásadní vliv na hustotu dřeva. Skupina A3 v případě nasákavosti dosahovala prakticky stejných výsledků jako neupravené vzorky. Pro daný způsob úpravy se tedy parametry vytvrzování u této skupiny ukázaly jako zcela nevhodné. Stanovené podmínky pravděpodobně nedostačovaly k polymerizaci FA ve dřevě. Naproti tomu opačný problém bylo možné pozorovat u skupiny B6, kde mělo delší působení vysoké teploty negativní vliv na ohybové vlastnosti dřeva, kdy v případě modulu pružnosti bylo dosaženo pouze statisticky nevýznamného zlepšení oproti referenci a v případě mezi úměrnosti a mezi pevnosti bylo dosaženo podobného zhoršení těchto vlastností jako u skupiny A3. U těchto dvou vlastností je v případě skupiny B6 vypovídající zejména jejich statisticky významné zhoršení oproti skupině B3. Vytvrzování za delšího působení vyšší teploty tedy vedlo k efektu podobnému jako u termické úpravy dřeva, kdy obecně dochází ke zhoršení většiny mechanických vlastností. Vzorky však naopak vykazovaly výrazně lepší odolnost vůči nasákání vody a rozměrovým změnám oproti ostatním skupinám. Skupina B3 dosahovala nejlepších hodnot v ohybových zkouškách, v případě nasákavosti dosahovala podobných hodnot jako A6.

V chemické analýze byl zaznamenán rozdíl v podílu sušiny, kdy upravené dřevo kromě skupiny A3 mělo její vyšší podíl, tedy nižší podíl vody ve dřevě. Projevila se snížená hygroskopicitu upravených vzorků. Co se týče obsahu popela, nebyly pozorovány výrazné změny. V případě extraktiv se nejvýrazněji projevila právě skupina A3, kde se pravděpodobně nacházelo nejvyšší množství nepolymerizovaného furfuryl-alkoholu. U ostatních skupin nebyl nárůst podílu extraktiv tak výrazný. V upraveném dřevě byl pozorován nárůst podílu ligninu a pokles obsahu hemicelulóz. Nejzásadnější snížení podílu hemicelulóz bylo zaznamenáno u skupiny A3. Obsah celulózy napříč skupinami zůstal prakticky nezměněn.

Přínos této práce spočívá v rozšíření poznatků o furfurylaci dřeva, která má velký potenciál dosáhnout podobného významu jako termodřevo. Do budoucna je toto závislé zejména na udržitelné produkci furfuryl-alkoholu při větším využití vedlejších produktů zemědělství. Díky tomu by se mohlo furfurylované dřevo dočkat i většího rozsahu využití, jelikož se jedná o materiál v souladu se současnými trendy ekologie

a udržitelnosti. Prokázal se menší vliv úpravy na mechanické vlastnosti, který teoreticky nebrání použití furfurylovaného dřeva pro nosnější účely. V tomto směru dosahuje lepších vlastností než termodřevo, které sice obecně dosahuje nižší nasákavosti, avšak není použitelné pro nosné účely. Ve výrobních procesech furfurylace je nutné optimalizovat teplotu a dobu vytvrzování tak, aby se zefektivnil proces s nejlepším dopadem na sledované vlastnosti furfurylovaného dřeva při co nejnižší spotřebě energie a impregnačních látek. Jak se ukázalo v této práci u skupiny vzorků A3, nevhodně zvolené parametry furfurylace mohou totiž vést k horším vlastnostem, než má dřevo neupravené. I na základě dostupné odborné literatury je patrné, že se jedná o potenciálně velice zajímavou modifikaci pro využití v praxi.

Přehled literatury a použitých zdrojů

ACCSYS TECHNOLOGIES PLC, 2023. Annual Report and Financial Statements 2023 [online]. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://www.accsysplc.com/app/uploads/2023/07/Accsys-Technologies-PLC-Annual-Report-2023.pdf>

ACOSTA, Ricardo, Jorge MONTOYA ARANGO a Emilin DA SILVA, 2021. Technologies Applied to Wood Heat Treatments, a Review. *Scientia et Technica* [online]. **26**, 127–136. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.22517/23447214.22641

ANNU, Dr, Jayant SINGH a T. SINGH, 2017. An experimental characterization of physical properties of timber woods. *Materials Science and Nanotechnology* [online]. **01**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.35841/nanotechnology.1.2.41-45

ARRIAGA, Francisco, Xiping WANG, Guillermo ÍÑIGUEZ-GONZÁLEZ, Daniel F. LLANA, Miguel ESTEBAN a Peter NIEMZ, 2023. Mechanical Properties of Wood: A Review. *Forests* [online]. **14**, 1202. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/f14061202

BABIAK, Marián, Milan GAFF, Adam SIKORA a Štěpán HYSEK, 2018. Modulus of elasticity in three- and four-point bending of wood. *Composite Structures* [online]. **204**, 454–465. ISSN 0263-8223. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1016/j.compstruct.2018.07.113

BARLOVIĆ, Nikolina, Anka ČAVLOVIĆ, Stjepan PERVAN, Miljenko KLARIĆ, Prekrat SILVANA a Nikola ŠPANIĆ, 2022. Chemical Changes and Environmental Issues of Heat Treatment of Wood. *Drvna Industrija* [online]. **73**, 245–251. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.5552/drvind.2022.0005

BASTANI, Alireza, Stergios ADAMOPOULOS a Holger MILITZ, 2015. Water uptake and wetting behaviour of furfurylated, N-methylol melamine modified and heat-treated wood. *European Journal of Wood and Wood Products* [online]. **73**(5), 627–634. ISSN 1436-736X. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-015-0919-8

BODIG, Jozsef a Benjamin A. JAYNE, 1982. *Mechanics of Wood and Wood Composites*. New York N.Y.: Van Nostrand Reinhold. ISBN 978-0-442-00822-2.

BRISCHKE, Christian a Sven THELANDERSSON, 2014. Modelling the outdoor performance of wood products – A review on existing approaches. *Construction and Building Materials* [online]. **66**, 384–397. ISSN 0950-0618. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.087

ČABALOVÁ, Iveta, Michal BÉLIK, Viera KUČEROVÁ a Tereza JURCZYKOVÁ, 2021. Chemical and Morphological Composition of Norway Spruce Wood (*Picea abies*, L.) in the Dependence of Its Storage. *Polymers* [online]. **13**, 1619. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/polym13101619

ČERVENKA, Evžen, Zdeněk KRÁL, Bořivoj TOMIS a škola chemicko-technologická v Pardubicích VYSOKÁ, 1980. *Chemie dřeva a celulózy. I-III*. 1. vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury.

ČSN 49 0126. *Skúšky vlastností rastlého dreva. Metóda zisťovania napúčavosti*. Praha: Úrad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1989, 20 s. Třídící znak 490126.

ČSN 49 0615. *Ochrana dřeva. Technologické postupy impregnace dřeva proti biotickým škůdcům*. Praha: Úrad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1990, 24 s. Třídící znak 490615.

EPMEIER, Hannah, Mats WESTIN a Andreas RAPP, 2004. Differently modified wood: comparison of some selected properties. *Scandinavian Journal of Forest Research* [online]. **19**(sup5), 31–37. ISSN 0282-7581. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1080/02827580410017825

ESTEVEZ, Bruno, Lina NUNES a Helena PEREIRA, 2011. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *Holz als Roh- und Werkstoff* [online]. **69**, 521–525. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-010-0480-4

FERNANDES, Anwasha N., Lynne H. THOMAS, Clemens M. ALTANER, Philip CALLOW, V. Trevor FORSYTH, David C. APPERLEY, Craig J. KENNEDY a Michael C. JARVIS, 2011. Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. **108**(47), E1195–E1203. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.1108942108

GUPTA, Praveen Kumar, Shreeya Sai RAGHUNATH, Deepali Venkatesh PRASANNA, Priyadharsini VENKAT, Vidhya SHREE, Chandrananthi CHITHANANTHAN, Shreya CHOUDHARY, Krithika SURENDER, Keerthana GEETHA, Praveen Kumar GUPTA, Shreeya Sai RAGHUNATH, Deepali Venkatesh PRASANNA, Priyadharsini VENKAT, Vidhya SHREE, Chandrananthi CHITHANANTHAN, Shreya CHOUDHARY, Krithika SURENDER a Keerthana GEETHA, 2019. An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. In: *Cellulose* [online]. B.m.: IntechOpen [vid. 2024-03-25]. ISBN 978-1-83968-057-1. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.84727

HÁJKOVÁ, Kateřina, 2023. *Laboratorní návody k chemickým analýzám dřeva* [online]. 2023. Praha.: Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta lesnická a dřevařská. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://katedry.czu.cz/kzdb/odkazy>

HILL, Callum A. S., 2006. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. Wiley series in renewable resources. ISBN 978-0-470-02172-9.

CHEN, Xinyi, Zhengyong YANG, Fuxian YANG, Jun ZHANG, Antonio PIZZI, Hisham ESSAWY, Guanben DU a Xiaojian ZHOU, 2023. Development of easy-handled, formaldehyde-free, high-bonding performance bio-sourced wood adhesives by co-reaction of furfuryl alcohol and wheat gluten protein. *Chemical Engineering Journal* [online]. **462**, 142161. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2023.142161

IROEGBU, Austine Ofondu Chinomso a Suprakas Sinha RAY, 2024. On the chemistry of furfuryl alcohol polymerization: A review. *Journal of Polymer Science* [online]. **62**(6), 1044–1060. [vid. 2024-04-01]. ISSN 2642-4169. Dostupné z: doi:10.1002/pol.20230708

JELONEK, Tomasz, Katarzyna KLIMEK, Joanna KOPACZYK, Marek WIERUSZEWSKI, Magdalena ARASIMOWICZ-JELONEK, Arkadiusz TOMCZAK a Witold GRZYWIŃSKI, 2020. Influence of the Tree Decay Duration on Mechanical Stability of Norway Spruce Wood (*Picea Abies* (L.) Karst.). *Forests* [online]. **11**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/f11090980

JOHANNES BOTNE, 2023. *furfurylalkohol* [online]. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://snl.no/furfurylalkohol>

JONES, Dennis a Dick SANDBERG, 2020. A Review of Wood Modification Globally – Updated Findings from COST FP1407. *Interdisciplinary Perspectives on the Built Environment* [online]. **1**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.37947/ipbe.2020.vol1.1

JONES, Dennis, Dick SANDBERG, Giacomo GOLI a Luigi TODARO, 2019. *Wood modification in Europe: A state-of-the-art about processes, products, applications* [online]. B.m.: Firenze University Press [vid. 2024-03-22]. Dostupné z: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ltu:diva-83381>

KUBOJIMA, Yoshitaka, Takeshi OKANO a Masamitsu OHTA, 2000. Bending strength and toughness of heat-treated wood. *Journal of Wood Science* [online]. **46**(1), 8–15. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1435-0211, 1611-4663. Dostupné z: doi:10.1007/BF00779547

KUTNAR, Andreja, Frederick A. KAMKE, Marko PETRIČ a Milan SERNEK, 2008. The influence of viscoelastic thermal compression on the chemistry and surface energetics of wood. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. **329**(1–2), 82–86. [vid. 2024-04-01]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2008.06.047

LANDE, Stig, Mats WESTIN a Marc SCHNEIDER, 2004. Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* [online]. **19**(sup5), 22–30. [vid. 2024-04-01]. ISSN 0282-7581, 1651-1891. Dostupné z: doi:10.1080/0282758041001915

LI, Wanju, Lifang CHEN a Xingwei LI, 2019. Comparison of physical-mechanical and mould-proof properties of furfurylated and DMDHEU-modified wood. *BioResources* [online]. **14**(4), 9628–9644. [vid. 2024-04-01]. ISSN 19302126, 19302126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.14.4.9628-9644

LI, Wanju, Dan REN, Xuexia ZHANG, Hankun WANG a Yan YU, 2016. The Furfurylation of Wood: A Nanomechanical Study of Modified Wood Cells. *BioResources* [online]. **11**(2), 3614–3625. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.11.2.3614-3625

MANTANIS, George I., 2017. Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies. *BioResources* [online]. **12**(2), 4478–4489. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.12.2.Mantanis

MENDIS, M. S., P. A. U. ISHANI a R. U. HALWATURA, 2023. Impacts of chemical modification of wood on water absorption: a review. *Journal of the Indian Academy of Wood Science* [online]. **20**(1), 73–88. [vid. 2024-04-01]. ISSN 0976-8432. Dostupné z: doi:10.1007/s13196-023-00309-y

MITRA, Supram, Sauradipta GANGULY a Ajmal SAMANI, 2023. Effect of thermal modification on mechanical, physical and biological properties of *Picea abies* (L.) H.Karst. *New Zealand Journal of Forestry Science* [online]. **53**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.33494/nzjfs532023x262x

NEYESSES, Benedikt, 2016. Surface-Densified Wood : From Laboratory-Scale Research Towards a Competitive Product [online]. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1402-1757 Dostupné z: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ltu:diva-60282>

N'GUESSAN, Jean, Florence NIAMKÉ, Jean YAO a Amusant NADINE, 2023. Wood Extractives: Main Families, Functional Properties, Fields of Application and Interest of Wood Waste. *Forest Products Journal* [online]. **73**, 194–208. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.13073/FPJ-D-23-00015

NOOROLAH, Sara, Javad KHAZAEI a Sayeh JAFARI, 2008. Modeling Cyclic Water Absorption and Desorption Characteristics of Three Varieties of Wood. *IAALD AFITA WCCA2008* [online]. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/pdf/10.5555/20083298109>

PIERNIK, Magdalena, Magdalena WOŹNIAK, Grzegorz PINKOWSKI, Kinga SZENTNER, Izabela RATAJCZAK a Andrzej KRAUSS, 2022. Impact of the Heat Treatment Duration on Color and Selected Mechanical and Chemical Properties of Scots Pine Wood. *Materials* [online]. **15**, 5425. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/ma15155425

PILGÅRD, Annica, Andreas TREU, Albert N.T. VAN ZEELAND, Richard J.A. GOSSELINK a Mats WESTIN, 2010. Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. **29**(9), 1918–1924. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1552-8618. Dostupné z: doi:10.1002/etc.244

POŽGAJ, Alexander, 1993. *Štruktúra a vlastnosti dreva*. 1. Bratislava: PRÍRODA. ISBN 978-80-07-00600-3.

ROWELL, Roger, 2012. Chemical modification of wood to produce stable and durable composites. *Cellulose Chemistry and Technology*. **46**, 443–448. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8\(2012\)/p.443-448.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT7-8(2012)/p.443-448.pdf)

ROWELL, Roger M., 2006. Chemical modification of wood: A short review. *Wood Material Science & Engineering* [online]. **1**(1), 29–33. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1748-0272. Dostupné z: doi:10.1080/17480270600670923

ROWELL, Roger M., 2014. Acetylation of wood – A review. *International Journal of Lignocellulosic Products* [online]. **1**(1), 1–27. [vid. 2024-04-01]. ISSN 2588-5766. Dostupné z: doi:10.22069/ijlp.2014.1920

SANDAK, Anna a Jakub SANDAK, 2021. Special Issue “Wood Modification: Characterization, Modelling, and Applications”. *Coatings* [online]. **11**, 869. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11070869

SANDBERG, D, A KUTNAR a G MANTANIS, 2017. Wood modification technologies - a review. *iForest - Biogeosciences and Forestry* [online]. **10**(6), 895–908. [vid. 2024-04-01]. ISSN 19717458. Dostupné z: doi:10.3832/ifor2380-010

SHEN, Xiaoshuang, Dengkang GUO, Pan JIANG, Gaiyun LI, Sheng YANG a Fuxiang CHU, 2021. Reaction mechanisms of furfuryl alcohol polymer with wood cell wall components. *Holzforschung* [online]. **75**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1515/hf-2020-0271

SPEAR, Morwenna J., Simon F. CURLING, Athanasios DIMITRIOU a Graham A. ORMONDROYD, 2021. Review of Functional Treatments for Modified Wood. *Coatings* [online]. **11**(3), 327. [vid. 2024-04-01]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11030327

STEFANOWSKI, Bronia K, Morwenna J SPEAR a Andrew PITMAN, 2018. Review of the use of PF and related resins for modification of solid wood. In: *Timber 2018* [online]. s. 165–179. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: https://research.bangor.ac.uk/portal/files/20769793/Stefanowski_Review.pdf

TAPPI T 211 OM-02. *Ash in wood, pulp, paper and paperboard*. Peachtree Corners: Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2002, 4 s

TAPPI T 257 CM-02. *Sampling and preparing wood for analysis*. Peachtree Corners: Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2002, 4 s

THYBRING, Emil Engelund, 2013. The decay resistance of modified wood influenced by moisture exclusion and swelling reduction. *International Biodeterioration & Biodegradation* [online]. **82**, 87–95. [vid. 2024-04-01]. ISSN 0964-8305. Dostupné z: doi:10.1016/j.ibiod.2013.02.004

THYGESEN, L. G., S. BARSBERG a T. M. VENÅS, 2010. The fluorescence characteristics of furfurylated wood studied by fluorescence spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. *Wood Science and Technology* [online]. **44**(1), 51–65. [vid. 2024-04-01]. ISSN 1432-5225. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-009-0255-4

THYGESEN, Lisbeth, Gabriele EHMCKE, Søren BARSBERG a Annica PILGÅRD, 2020. Furfurylation result of Radiata pine depends on the solvent. *Wood Science and Technology* [online]. **54**. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-020-01194-1

WANG, Zheng, Xiaoyu GU, Sarah MOHRMANN, Zhaoyu SHEN, Yujie HUANG a Yuhao ZHOU, 2023. Study on the four-point bending beam method to improve the testing accuracy for the elastic constants of wood. *European Journal of Wood and Wood Products* [online]. **81**, 1–11. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1007/s00107-023-01955-2

WERTZ, Jean-Luc, Olivier BÉDUÉ a Jean P. MERCIER, 2010. *Cellulose Science and Technology*. B.m.: EPFL Press. ISBN 978-1-4200-6688-3.

XIAOSHUANG, Shen, Pan JIANG, Dengkang GUO, Gaiyun LI, Fuxiang CHU a Sheng YANG, 2020. Effect of Furfurylation on Hierarchical Porous Structure of Poplar Wood. *Polymers* [online]. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.3390/polym13010032

YANG, Tiantian, Jinzhen CAO a Erni MA, 2019. How does delignification influence the furfurylation of wood? *Industrial Crops and Products* [online]. **135**, 91–98. ISSN 0926-6690. [vid. 2024-04-01]. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2019.04.019