

MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ

Lesnická a dřevařská fakulta

Ústav nauky o dřevě

Vliv termické úpravy dřeva na jeho navlhavost a smáčivost

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2016

Jakub Bednář

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem práci: **Vliv termické úpravy dřeva na jeho navlhavost a smáčivost** zpracoval samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b Zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů a v souladu s platnou Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací.

Jsem si vědom, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně, dne: 2. 5. 2016

podpis studenta:

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména mé rodině za podporu, bez níž bych své studium jen stěží mohl uskutečnit, z akademického hlediska poté prof. Dr. Ing. Petru Horáčkovi za odborné konzultace a vedení této práce, taktéž prof. Ing. Jozefu Kúdelovi, CSc. za cenné rady při sestavování výsledků a v neposlední řadě jistým spolužákům, s nimiž jsme čelili a společnými silami zvládali všechna úskalí a nástrahy studia.

Abstrakt

Jméno a příjmení: Jakub Bednář

Název bakalářské práce: Vliv termické úpravy dřeva na jeho navlhavost a smáčivost

Předložená práce pojednává o problematice vlivu tepelné úpravy dřeva na změnu jeho navlhavosti a kontaktního úhlu smáčení. Experimentální měření jsou prováděna pro dřeviny buku (*Fagus sylvatica*) a smrku (*Picea abies*), přičemž jsou voleny tři stupně tepelné úpravy v rozmezí teplot 100-180 °C. Pro takto upravené vzorky jsou sestaveny experimentální modely sorpčních isoterem, jež jsou porovnávány jak mezi sebou tak s hodnotami teoretického modelu, převzatého z odborné literatury. Ve druhé části je pro totožné vzorky posuzována změna volné povrchové energie a s ní související kontaktní úhel smáčení, který je stanovován na příčném řezu, což může hrát významnou roli např. při lepení podélně napojovaných dřevních dílců.

Klíčová slova: tepelná úprava, navlhavost, sorpční isoterma, smáčivost, kontaktní úhel smáčení, povrchová energie

Abstract

Name and Surname: Jakub Bednář

Title of Bachelor thesis: Effect of heat treatment on hygroscopicity and wettability of wood

Presented bachelor thesis discusses the effect of wood wettability change and contact wetting angle change by heat treatment. Experimental measurements are performed for the wood of beech (*Fagus sylvatica*) and spruce (*Picea abies*), wherein three levels of heat treatment in the temperature range 100-180 °C are selected. For samples with this treatment are compiled experimental models of sorption isotherms, which are compared with one another and with the values of the theoretical models taken from literature. In the second part, the change of surface free energy and contact wetting angle for those samples is investigated. Contact wetting angle is taken from transversal section. That can have great influence for example in the case of linear-glued wood panels.

Key words: heat treatment, hygroscopicity, sorption isotherm, wettability, contact angle, surface energy

Obsah

1. Úvod	9
2. Cíl práce.....	10
3. Literární přehled.....	11
3.1. Stavba dřeva	11
3.1.1. Anatomická stavba	11
3.1.2. Mikroskopická stavba.....	11
3.1.2.1. Stavba jehličnatých dřevin.....	11
3.1.2.2. Stavba listnatých dřevin.....	12
3.1.3. Chemická stavba	15
3.1.3.1. Celulóza.....	15
3.1.3.2. Hemicelulózy.....	15
3.1.3.3. Lignin	15
3.1.4. Konkrétní stavba dřeva buku a smrku	16
3.2. Vlhkost dřeva	18
3.2.1. Navlhavost dřeva	18
3.2.2. Rovnovážná vlhkost dřeva.....	19
3.2.3. Teorie sorpce a její fáze.....	19
3.2.4. Modely sorpční isotermy	21
3.2.5. Sorpční hystereze.....	21
3.2.6. Pohyb hygroskopicky vázané vody	22
3.3. Tepelná modifikace dřeva	23
3.3.1. Způsoby tepelné úpravy.....	24
3.3.1.1. Úprava v atmosféře vzduchu (ThermoWood)	24
3.3.1.2. Úprava v prostředí vodní páry (PlatoWood).....	25
3.3.1.3. Úprava v prostředí inertních plynů (RetificatedWood)	25
3.3.1.4. Úprava v olejích (OHT-Wood).....	25
3.3.2. Vlastnosti tepelně upraveného dřeva	26
3.3.2.1. Anatomická stavba	26
3.3.2.2. Chemická stavba.....	26
3.3.2.3. Hustota a změna hmotnosti.....	28
3.3.2.4. Hygroskopicit a RVD	28
3.3.2.5. Trvanlivost a biologická odolnost	29
3.4. Smáčení povrchu dřeva	29
3.4.1. Povrchové napětí a volná povrchová energie	30
3.4.2. Kontaktní úhel smáčení	31
3.4.3. Smáčení nehomogenního povrchu.....	32

3.4.4.	Vliv tepelné úpravy na smáčivost dřeva	33
4.	Metodika práce.....	34
4.1.	Vzorky a jejich příprava	34
4.1.1.	Třídění a konečný počet vzorků	34
4.2.	Tepelná úprava	35
4.3.	Navlhavost.....	35
4.3.1.	Roztoky a jejich RVV.....	35
4.3.2.	Váhová metoda	36
4.3.3.	Matematický aparát výpočtu sorpční isotermy	36
4.4.	Smáčivost	37
4.4.1.	Měřicí zařízení.....	38
4.4.2.	Testovací kapaliny	38
4.4.3.	Postup experiment	38
4.4.4.	Stanovení volné povrchové energie dřeva	40
5.	Výsledky.....	41
5.1.	Změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy u buku	41
5.2.	Změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy u smrku	44
5.3.	Sorpční isotermy pro buk	47
5.4.	Sorpční isotermy pro smrk	50
5.5.	Kontaktní úhel smáčení	52
5.6.	Volná povrchová energie.....	54
5.6.1.	Statistické vyhodnocení VPE pro buk	57
5.6.2.	Statistické vyhodnocení VPE pro smrk	58
6.	Diskuze	60
6.1.	Tepelná úprava	60
6.2.	Navlhavost.....	61
6.3.	Kontaktní úhel smáčení a volná povrchová energie	62
7.	Závěr	65
8.	Summary.....	66
9.	Seznam citované literatury	67
10.	Přílohy	70

1. Úvod

Jedním z nejdiskutovanějších témat v souvislosti se dřevem je jeho vztah k vlhkosti a vodě obecně. Pomineme-li, že pomocí zvýšené vlhkosti můžeme surové dřevo chránit, tzv. mokrá ochrana dřeva, tak v ostatních případech vnímáme hygroskopické vlastnosti dřeva převážně jako negativní. Není tedy divu, že již od počátků využívání dřeva člověkem v nejrůznějších odvětvích je kladen důraz a snaha nejen o pochopení, ale zejména o eliminaci této vlastnosti.

Možným způsobem, jak proti této nepřízni bojovat, je tepelná modifikace dřeva. Znamená to, že dřevo vystavené působení zvýšené teploty, v praxi obvykle nad 160 °C po určité době, sníží tímto procesem svou navlhavost. Velikost změny je samozřejmě závislá od doby působení a intenzity samotné teploty, případně od prostředí, v němž se celý proces odehrává (inertní atmosféra, přehřátá pára apod.). Kromě zlepšených hygroskopických vlastností má takto upravené dřevo též lepší biologickou odolnost proti škůdcům, zvýšenou rozměrovou stabilitu, díky změně barvy do tmavších odstínů může sloužit i jako jistá náhrada exotických dřevin, a to vše bez použití chemických prostředků. Jedinou nevýhodou je ztráta pevnosti vlivem narušení chemických vazeb a anatomické struktury, čímž je vyloučeno použití tepelně upraveného dřeva ke stavebním účelům, ve smyslu nosných částí staveb.

Pokud hovoříme o souvislostech mezi dřevem a vodou, nemusíme mít na mysli pouze jeho hygroskopicitu, ale i vztah k vodě (a kapalinám obecně) z hlediska chování jeho povrchu. O různém chování kapalin na površích pevných látek obecně pojednáváme jako o smáčivosti daného povrchu, v nejhrubší kategorizaci pak povrchy označujeme za hydrofilní (snadno smáčitelné), nebo hydrofobní (obtížně smáčitelné). Za kvantifikátora této veličiny je určen tzv. kontaktní úhel smáčení, jež kromě fyzikálních vlastností dané kapaliny závisí na volné povrchové energii smáčeného povrchu.

Předložená práce tedy reaguje právě na tyto výše uvedené aspekty a snaží se hledat a stanovit jejich vzájemné souvislosti. Hlavním cílem tedy bylo nejen zaměřením se na změnu navlhavosti tepelně upraveného dřeva, ale též na změnu jeho volné povrchové energie, měřené na příčné rovině, což může přinést významné poznatky pro technickou praxi kupříkladu v oblasti lepení dřeva při jeho podélném napojování.

2. Cíl práce

Hlavním cílem této práce je experimentální stanovení sorpčních isoterem pro dřevo modifikované při třech různých teplotách, od 100 °C do 180 °C a jejich následné srovnání s referenčními hodnotami dřeva neupraveného a teoretickým modelem převzatým z odborné literatury. Ve druhé fázi je takto upravené dřevo zkoumáno z hlediska smáčivosti svého povrchu ve snaze najít, popřípadě vyvrátit, souvislost mezi stupněm tepelné úpravy a volnou povrchovou energií dřeva.

3. Literární přehled

3.1. Stavba dřeva

3.1.1. Anatomická stavba

Každé dřevo má na makroskopické úrovni různé morfologické znaky textury, jakožto kresbu, barvu, výskyt a viditelnost jednotlivých znaků, elementů apod., podle nichž určujeme a rozeznáváme různé druhy dřevin. Pro toto hodnocení užíváme třech základních řezů dřevem:

- Příčného (transverzálního) vedeného kolmo k podélné ose
- Radiálního, jež prochází přesně podélnou osou a je kolmý na příčný řez
- Tangenciálního, který je rovnoběžný s podélnou osou ale neprochází jí

Podle toho, jakým způsobem stavbu dřeva zkoumáme, můžeme hovořit o stavbě buďto makroskopické, pozorovatelné pouhým okem, nebo mikroskopické, pro níž je třeba užití mikroskopu, případně určitého zvětšení. Na obou těchto úrovních se nachází řada znaků, podle nichž jednotlivá dřeva rozeznáváme a které jim též přisuzují jejich mechanické a fyzikální vlastnosti.

3.1.2. Mikroskopická stavba

Mikroskopická stavba lze pozorovat při 150-200 násobném zvětšení na preparátech tlustých 15-30 μ m. Podle Požgaje (1997) můžeme ve dřevě rozeznávat tři základní druhy morfologicky stejných buněk, jež nazýváme pletivem. Podle tvaru buněk a tloušťky jejich stěn mluvíme buďto o parenchymu, prozenchymu, nebo sklerenchymu.

- *Parenchymatické*: většinou tenkostěnné, hranolovité, mají stejný tvar ve všech směrech
- *Prozenchymatické*: protáhlé, tenká BS, tracheidy a cévy
- *Sklerenchymatické*: protáhlé s tlustou BS, libriformní vlákna

Buňky poté můžeme dělit dle funkce na zásobní, vodivé, nebo mechanické. Stejně vlastnosti přiřazujeme i dřevním pletivům (Křupalová 2008).

3.1.2.1. Stavba jehličnatých dřevin

Jehličnany jsou složeny z malého počtu druhů buněk, mají jednoduchou a pravidelnou stavbu. Ve zkratce řečeno, vodivou a mechanickou funkci vykonávají tracheidy (cévice), zásobní funkci poté plní parenchymatické buňky.

- **Tracheidy:** Jsou základním anatomickým elementem, tvoří 88-95 % objemu dřeva. Jsou to odumřelé elementy, živé jsou jen v posledním letokruhu, s třívrstevnou lignifikovanou buněčnou stěnou. V průřezu mají 4-6 úhelníkový tvar, délka je 2-6 mm. Podle doby vytvoření rozlišujeme tracheidy jarní a letní. Letní jsou ca o 10 % delší, ostře zašpičatělé, tlustostěnné a užší v radiálním směru (kolem 20 μ m).
- **Parenchymatické buňky:** Tvoří dřeňové paprsky, pryskyřičné kanálky, u některých dřevin i parenchym. V celkovém objemu dřeva tvoří 5-12 %. Tvarově připomínají kratší hranolky, krychle, nebo vřetena. Jejich funkce je především zásobní, ukládají škrob a energicky bohaté látky.
 - *Dřeňové paprsky:* Úzké, na výšku tvořeny několika řadami buněk, zajišťují transport živin v příčném směru, tvoří 5-10% objemu dřeva. Neobsahuje-li dřevo pryskyřičné kanálky, jsou pak dřeňové paprsky jednovrstvé, tzv. homocelulární, tvořené pouze parench. buňkami. Opakem jsou paprsky heterocelulární, které jsou navíc tvořeny příčnými tracheidami.
 - *Pryskyřičné kanálky:* Nejsou součástí všech jehličnanů, tvarově jsou dlouhé, úzké mezibuněčné kanálky, tvořené třemi vrstvami parenchymatických buněk, přičemž vnitřní vrstva produkuje pryskyřici. Horizontální kanálky procházejí dřeňovými paprsky, svislé jsou zastoupeny početněji a navzájem jsou velmi hustě propojeny. Nejvyšší zastoupení mají u vejmutovky a borovice lesní- zhruba 0,7 %, u ostatních dřevin kolem 0,2 %.
 - *Dřevní parenchym:* Tvoří jej soubory tenkostěnných parench. buněk podélně s osou kmene. U jehličnanů je relativně málo zastoupen, okolo 1-2 %. Má zásobní funkci a na příčném řezu je patrný ve formě okrouhlých buněk vyplněných tmavými látkami. (Křupalová 2008, Šlezingerová a Gandelová 2002, Wagenführ 2000)

3.1.2.2. Stavba listnatých dřevin

Listnaté dřeviny jsou vývojově mladší, mají složitější stavbu a jsou oproti jehličnanům složeny z většího počtu druhů buněk. Z toho důvodu nemají tak pravidelnou strukturu. Dřevo listnáčů tvoří cévy, cévice, libriformní vlákna a parenchymatické buňky.

- **Cévy (tracheje):** různě dlouhé vodivé elementy, od několika cm až po 2m u buku. Složené jsou z kratších cévních článků, ty jsou od sebe odděleny blánami, v nichž jsou pro průchodnost vody utvořeny perforace. Vzájemné propojení v příčném směru zajišťují ztenčeniny v BS, v případě cév to jsou tzv. dvojtečky. Lumen může být v některých případech vyplněn thylami, tedy soubory parenchymatických buněk prorůstajících dvojtečkami z dřevných paprsků nebo axiálního parenchymu.
- **Cévice (tracheidy):** V tuzemských dřevinách je jejich zastoupení spíše malé, svým tvarem připomínají tracheidy jehličnanů, na stěnách mají stejně jako cévy dvojtečky. Mohou být cévovité s vodivou, nebo vláknité s mechanickou funkcí.
- **Libriformní vlákna:** U listnáčů tvoří podstatnou složku, v průměru 50-75 % z celkového objemu dřeva. Plní mechanickou funkci, jsou tvořeny z úzkých dlouhých buněk se zašpičatělým koncem a tlustou BS. Na stěnách mají velmi malé jednoduché tečky o průměru 3 μ m. Délka se pohybuje od 0,2 do 2,2mm, šířka je udávána do 50 μ m a tloušťka BS v intervalu 3-7 μ m.
- **Parenchymatické buňky:** Jsou zde zastoupeny ve větší míře než u jehličnanů, konkrétně 8-35 % podle dřeviny. Tenké BS jsou lignifikovány a obsahují jednoduché ztenčeniny. Mají především zásobní, v menší míře i pomocnou vodivou funkci. Podle uložení ve dřevě rozeznáváme buď dřevné paprsky (radiální uložení- kolmo na osu kmene), nebo axiální parenchym (rovnoběžně s osou).
 - *Dřevné paprsky:* Tvoří 10-20 % objemu dřeva, BS s množstvím ztenčenin, jsou různě široké od jednovrstevných až po 10 buněk a více (buk, dub). Nejlépe jsou pozorovatelné na tangenciálním řezu, podle jejich celkové výšky hovoříme buď o nízkých (300-500 μ m), nebo vysokých (nad 800 μ m). (Křupalová 2008, Požgaj 1998, Šlezingerová a Gandelová 2002)

3.1.3. Submikroskopická stavba

Submikroskopickou stavbou rozumíme stavbu buňky, resp. buněčné stěny, pozorovanou při mnohonásobném zvětšení pomocí elektronového mikroskopu. V nejhrubším slova smyslu na submikroskopické úrovni pozorujeme v příčném řezu tzv. střední lamelu, již jsou vzájemně odděleny všechny buňky a poté samotnou buněčnou stěnu, složenou

z primární a sekundární vrstvy. V samém středu buňky se poté nachází lumen (Křupalová 2008).

- ***Střední lamela:*** Na příčném řezu se nachází mezi dvěma buňkami a vyplňuje prostor mezi nimi. Její samotná tloušťka je poměrně malá, u smrku se pohybuje od 0,2 do 0,5 μ m, u jiných dřevin maximálně do 2 μ m. Nejpodstatnější je její chemické složení, kdy obsahuje okolo 70 % ligninu a 15 % pentozanů. Lignin se ovšem po chemické stránce odlišuje od ligninu v buněčných stěnách, má vyšší obsah metoxylových skupin a též se předpokládá jeho vyšší polymerizační stupeň (Požgaj 1993).
- ***Primární stěna:*** Podle Požgaje (1993) je primární stěna těžko rozeznatelná od střední lamely vzhledem k tomu, že se jí velmi podobá po chemické stránce. Při vlhkosti nad MH má tloušťku okolo 100nm, v suchém stavu kolem 30nm. Její vnější vrstva je podle stejného autora typická disperzní orientací celulóзовých fibril s odklonem od podélné osy, vnitřní část je tlustší a fibrily jsou více orientované. Podle Křupalové (2008) během růstu buňky ukládá protoplasma zevnitř buňky na primární buněčnou blánu postupně další tři vrstvy, v nichž se ukládá lignin. Tím vzniká sekundární BS.
- ***Sekundární stěna:*** Závisí na ní konečná podoba BS a též fyzikální a mechanické vlastnosti. Nejčastěji se skládá ze tří vrstev, v jistých případech, např. v reakčním dřevu, může počet různě kolísat. Vrstvy se mezi sebou liší tloušťkou, chemickým složením a submikroskopickou strukturou. Vnější S_1 vrstva tvoří 6-8 % z celkové tloušťky BS, podobá se po chemické stránce primární stěně, ovšem fibrily jsou více uspořádány a s podélnou osou svírají úhel od 45 do 80°. S_2 vrstva, nejpodstatnější část celé stěny tvořící okolo 89 % celkového objemu, vykazuje velmi husté uspořádání celulóзовých fibril, jež svírají s podélnou osou úhel 5-20°. Hlavní stavební složkou je celulóza, ze 70 % v krystalické a ze 30% v amorfni formě. Zastoupení ligninu podle Požgaje (1993) kolísá od 5 do 20 %. Poslední S_3 vrstva je co do tloušťky nejmenší (okolo 5 % celkového objemu BS), nicméně má význam pro fyzikální vlastnosti jako difuze, sorpce, propustnost atd. Vnitřní vrstvu tvoří celulóza a hemicelulózy, u jehličnanů je často pozorovatelné její dřevnatění, zatímco u listnáčů tento jev pozorován není.

3.1.3. Chemická stavba

Hlavními složkami chemické stavby jsou polymery, dělicí se na sacharidickou a aromatickou část. Do sacharidické části (70 %) zahrnujeme celulózu a hemicelulózy, do aromatické (25 %) lignin. V objemu 3-10 % se ve dřevě vyskytují též doprovodné složky, což jsou různé extraktivní látky jako glykosidy, tuky, proteiny apod.

3.1.3.1. Celulóza

Základní stavební látka BS vznikuvší řetězením molekul glukózy, která se tvoří jako produkt fotosyntézy v listech. Počet takto spojených řetězců udává polymerizační stupeň, jež se pohybuje ve značně velkém rozmezí, od 5000 do 15300 jednotek, v závislosti na druhu dřeva (Fengel a Wegener 1989). I při takto značném řetězení je makromolekula celulózy poměrně malá a na délku má kolem 1-10 μ m. Tyto vlákna se následně vzájemným stáčením spojují do svazků, tzv. micel (mikrofibril), 30-50 micel vedle sebe tvoří fibrilu. Fibrily uložené vedle sebe představují síť, označovanou jako krystalická oblast celulózy. V některých místech však nedojde k pravidelnému propojení micel, zůstávají na nich volné nepropojené -OH skupiny, které jsou schopny vázat vodu, což je příčinou hygroskopicit dřeva. Tyto beztvare části nazýváme amorfní oblastí celulózy (Křupalová 2008).

3.1.3.2. Hemicelulózy

Jsou to také polysacharidy, ve srovnání s celulózou mají ale menší relativní molekulovou hmotnost a polymerizační stupeň, většinou 150-250 (Křupalová 2008). Jehličnany obsahují převážně hexozany, listnáče pentozany. Pentozany plní ve dřevě mechanickou funkci, hexozany jsou naopak látkami zásobními. Dohromady s celulózou tvoří polysacharidickou složku, nazývanou holocelulóza. Procentické zastoupení vybraných polysacharidů ve dřevě buku a smrku uvádí tabulka č. 1.

Tab. 1: Zastoupení polysacharidů u buku a smrku (Fengel a Wegener 1989)

	Manán	Xylán	Galaktán	Arabán
Picea abies	13,6%	5,6%	2,8%	1,2%
Fagus sylvatica	0,9%	19%	1,4%	0,7%

3.1.3.3. Lignin

Je jednou z nepostradatelných složek dřeva, nemá vláknitou, ale amorfní strukturu a z celkového objemu zaujímá 20-30 %. V jehličnanech je jeho obsah vyšší než u listnáčů. Z chemického hlediska je to trojdimenzionální řetězově rozvětvený amorfní polymer,

skládající se z fenylypropanových jednotek, různě substituovaných na jádře a bočních řetězcích (Požgaj 1993). Stejnomený autor dále uvádí, že je termoplastickou látkou s velkou absorpční schopností světla, uloženou ve všech vrstvách BS a nejvyšším zastoupením ve střední lamelle- 60 až 90 %. Křupalová (2008) uvádí průměrnou hodnotu 70 %. V BS je lignin uložen v submikroskopických dutinách mezi fibrilami celulózy a plní funkci „tmelu“ jenž spojuje vlákna hemicelulóz a celulóz. Zvyšuje tedy mechanické vlastnosti, zejména pevnost v tlaku a to do takové míry, že stromy s výškou i 100m mohou zůstat stát ve vzpřímené poloze (Fengel a Wegener 1989).

Požgaj (1993) popisuje, že při odstranění ligninu z dřevní struktury významně klesá pevnost mokrého dřeva, z čehož lze usoudit, že lignin má v BS hydrofobní funkci - tlumí vliv vlhkosti. Opačný experiment, jenž provedl Freudenberg a který popisuje Lexa et al. (1958) spočíval v prokázání, že dřevnatění BS závisí na ukládání ligninu v intermicelárních prostorech celulózové kostry. Při působení na tenké řezy borového dřeva střídavě 1 % kyselinou sírovou za varu a Schweizerovým činidlem se mu podařilo dokonale odstranit celulózu, a lignin který získal, jevil isotropní charakter a vyznačoval se nápadnými dutinami, jejichž délka přesně odpovídala vzdálenosti micelárních řad. Tento izolovaný ligninový zbytek byl tedy jakýmsi odlitkem celulosové kostry. Freudenberg tedy výstižně přirovnával lignin k betonu, který ze stran obklopuje železné tyče (celulózu) a propůjčuje tak železobetonu kromě tahové pevnosti i pevnost v tlaku.

3.1.4. Konkrétní stavba dřeva buku a smrku

V následujících dvou tabulkách jsou uvedeny hodnoty, základní parametry a vlastnosti anatomické a chemické stavby dřeva, převzaté z odborné literatury, pro dřeviny buku a smrku, s nimiž jsou v této práci prováděna experimentální měření.

Tab. 2: Vybrané údaje složení a stavby dřeva smrku (Wagenführ 2000, Požgaj 1993)

Makroskopická stavba	
Šířka letorkuhů	2,4mm (VK 48%)
Podíl letního dřeva	17,8% (VK 40,4%)
Pryskyřičné kanálky	pozorovatelné na R i T řezu
Mikroskopická stavba	
Tracheidy	radiální uspořádání, silnostěnné v letním dřevě, tang. Zhuštění, tvoří 92,5-95% objemu dřeva
Tloušťka BS	jarní dřevo 1,9-3,5-4,9 μm, letní dřevo 9,3-10,7-11,6 μm
Lumen	jarní dřevo 16-32-45 μm, letní dřevo 6,4-17,4-22 μm
Podélný parenchym	velmi řídké 0-1,5-5,8% (včetně epitelových buněk)
Epitelové buňky PK	tlustostěnné, menší, 8-12ks
Dřeňové paprsky	heterocelulární, nepravidelně uspořádané, délka 100-190 μm, 11 (20) buněk, šířka 8-14 μm, 4-7 na 1mm
Fyzikální vlastnosti	
Hustota	300 - 430 - 640 kg/m ³
Pórovitost	cca 71%
Letokruhy	pozvolný přechod mezi jarním a letním dřevem
Chemická stavba	
Lignin	19 - 29 % (Wagenführ 2000) 26,9% (Požgaj 1993)
Celulóza	38,1 - 46 % (Wagenführ 2000) 45,6% (Požgaj 1993)
Acetylové skupiny	1,1 - 1,4 %
Veškeré cukry	67,9 - 80,9 %
Pentosany	6,8 - 12 %

Tab. 3: Vybrané údaje složení a stavby dřeva smrku (Wagenführ 2000, Požgaj 1993)

Makroskopická stavba	
Šířka letorkuhů	1,4mm (VK 40%)
Dřeňové paprsky	Dobře pozorovatelné na R i T řezu
Mikroskopická stavba	
Cévy	jednotlivě i ve skupinách, průměr 45-85 μm, hustota 80-160 ks na 1mm ² , podíl 24-39,5-52,5 %
Tloušťka BS	3,6- 7,5- 10,3 μm
Lumen	3,5- 7,1- 11,2 μm
Podélný parenchym	apotracheální, zastoupení 3,5- 5,2- 7 %
Dřeňové paprsky	nepravidelné, homogenní ve dvou různých velikostech, výrazné na R řezu, velikost 1-5 mm, šířka 30-200 μm, hustota 3-9 ks/mm ² , zastoupení 11- 16- 21,2%
Fyzikální vlastnosti	
Hustota	490 - 680 - 880 kg/m ³
Pórovitost	
Letokruhy	znatelný přechod, bělové dřevo, výskyt nepravého jádra
Chemická stavba	
Lignin	11,6- 22,7 % (Wagenführ 2000) 20,9% (Požgaj 1993)
Celulóza	33,7- 46,4 % (Wagenführ 2000) 39,2% (Požgaj 1993)
Acetylové skupiny	6- 7 %
Veškeré cukry	75,7- 85 %
Pentosany	17,8- 25,5 %

3.2. Vlhkost dřeva

Podle všeobecné definice chápeme pod pojmem vlhkost dřeva určité množství vody obsažené ve dřevě. Jak uvádí Požgaj (1993), vlhkost dřeva lze vyjádřit dvěma způsoby. Buďto jako vlhkost relativní, kdy hmotnost obsažené vody poměrujeme s hmotností mokrého dřeva, nebo jako vlhkost absolutní, kdy ji dáváme do poměru s hmotností absolutně suchého dřeva. Vlhkost nejčastěji vyjadřujeme v procentech, možné je též vyjádření v desetinném tvaru, jednotkou je v takovém případě $g_{\text{vody}} / g_{\text{dřeva}}$.

Vodu ve dřevě můžeme dělit z hlediska jejího uložení na vodu **volnou** (kapilární) nacházející se v lumenech a mezibuněčných prostorech ve formě kapaliny při vlhkostech vyšších jako mez hygroskopicity, vodu **vázanou** (hygroskopickou) poutanou vodíkovými můstky v buněčných stěnách na amorfní části celulózy a hemicelulózy při vlhkostech do meze hygroskopicity a vodu chemicky vázanou, jež je podstatou chemického složení dřeva a lze ji odstranit pouze spálením (Horáček 2008). Důležitým pojmem pro ozřejmění, uvedeným již výše, je **mez hygroskopicity** (dále jen MH), dříve nazývaná též bod nasycení vláken. Jak uvádí Lexa et al. (1952), tento stav poprvé definoval H. D. Tiemann r. 1906 a jedná se o vlhkost, při níž jsou buněčné stěny plně nasyceny vodou, přičemž lumény a pórovitá struktura dřeva neobsahuje žádnou vodu volnou.

Vzhledem k zaměření této práce budou následující kapitoly věnovány pojům, popisům mechanismů a vlastnostem dřeva související s výskytem vody vázané, tedy vlhkostem dřeva v rozmezí 0 % - MH.

3.2.1. Navlhavost dřeva

Podle koloidní chemie se celulóza, jakožto jedna z hlavních složek dřeva, považuje za **gel**, čili polopevný útvar hydrofilních koloidů, které charakterizuje silná přitažlivost, hygroskopicitata, nebo afinity k vodě, jež je nejvyšší, je-li dřevo absolutně suché a klesá na nulu, když jsou buněčné stěny dřeva plně nasycené vodou (Lexa et al. 1952). Tentýž autor vysvětluje hygroskopicitu dřeva elektrostatickou přitažlivostí mezi dřevem a vodou a velkým vnitřním povrchem dřeva. Ten je důsledkem značné pórovitosti dřeva, je tvořen fibrilární strukturou submikroskopické stavby buněčných stěn a pohybuje se v rozmezí 20-300 m²/cm³, v závislosti na hustotě dřeva (Horáček 2008). Z toho tedy plyne, že dřevo je materiál hygroskopické povahy, jež je schopen přijímat (a odevzdávat) vodu jak ve skupenství kapalném, tak plynném a neustále se tak přizpůsobovat podmínkám okolního prostředí. Jedná-li se o příjem vlhkosti ve skupenství plynném (ze vzdušné vlhkosti),

hovoříme právě o navlhavosti, v případě nasávání vody ve formě kapaliny mluvíme o nasáklivosti.

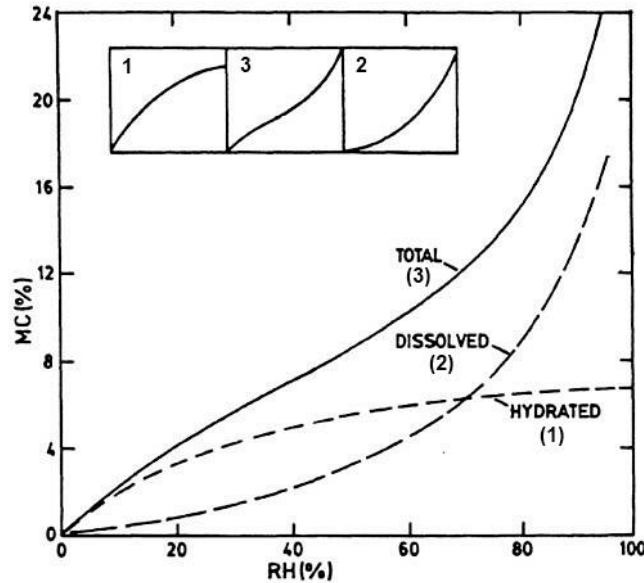
3.2.2. Rovnovážná vlhkost dřeva

Jak bylo řečeno v předchozí kapitole, dřevo se jako materiál neustále snaží z hlediska vlhkosti vyrovnat podmínkám okolního prostředí. Jestliže tedy umístíme vzorek dřeva do prostředí s konstantními parametry (teplotou a vlhkostí), dosáhneme stavu vlhkostní rovnováhy, přičemž vlhkost dřeva odpovídající tomuto stavu nazveme rovnovážnou vlhkostí dřeva- dále jen RVD (Požgaj 1993). Jinou možnou definici uvádí Lexa et al. (1952) a to že RVD je taková vlhkost dřeva, při které se parciální tlak vodních par v okrajových vrstvách dřeva vyrovná tlaku par okolního vzduchu. S RVD souvisí pojem sorpce, jímž Požgaj (1993) v širším slova smyslu označuje proces dosahování stavu vlhkostní rovnováhy dřeva ať už přibíráním, nebo odevzdáváním vodní páry.

3.2.3. Teorie sorpce a její fáze

Pod pojmem sorpční isoterma rozumíme závislost RVD na relativní vzdušné vlhkosti při konstantní teplotě (Horáček 2008). Jak uvádí Skaar (1988), existuje 5 druhů sorpčních isoterem, jež popsal r. 1960 Urquhart, nicméně systému dřevo voda se nejvíce týkají tyto tři typy.

- Typ 1 charakterizuje sorpci páry na substrátu, ve kterém je jen jedna vrstva sorbentu (páry). Má se také za to, že pára může tvořit hydrát s podkladem. V každém případě přitažlivost mezi sorbentem a substrátem je větší než mezi molekulami sorbentu v kapalném stavu. Na grafu má tato isoterma konvexní tvar.
- Typ 2 vzniká, když se na substrátu vytvoří několik vrstev sorbentu, dochází tedy k vícevrstevné sorpci. Přitažlivost molekul sorbentu na substrátu je považována v porovnání s typem 1 za minimální. Křivka této isotermy má konkávní tvar.
- Typ 3 je typickou sorpční isothermou pro dřevo a další přírodní hygroskopické polymery (vlna, bavlna...). Křivka je charakteristická esovitým tvarem a zdá se, že je kombinací typu 1 a 2.



Obr. 1: Tvary jednotlivých typů sorpčních isoterem; číslování odpovídá předchozímu textu (Skaar 1998)

Vzhledem k tomu, že obecná sorpční isoterma dřeva je podle mnohých teorií kombinací dvou výše popsaných typů, lze říci, že se také skládá z několika fází, jež odpovídají právě těmto parciálním sorpčním isothermám. Horáček (2008) uvádí a popisuje tyto tři jednotlivé děje následovně.

- *Absorpce (monomolekulární sorpce)*: Molekuly vody jsou poutány přitažlivými silami na sorpční místa neorientovaných amorfních oblastí celulózy, případně holocelulózy a to nejprve v amorfní oblasti micel. Povrch fibrilární struktury buněčné stěny se pokrývá vrstvičkou vody, přičemž na každém sorpčním místě je pravděpodobně jedna molekula vody. Tento stav odpovídá RVD 0-7 %. Vzhledem k pevnosti vodíkových vazeb jsou podle stejného autora molekuly vody v monomolekulární vrstvě zahuštěny na $1,3 \text{ g/cm}^3$, Lexa et al. (1952) uvádí dokonce hodnotu až $2,4 \text{ g/cm}^3$.
- *Adsorpce (polymolekulární sorpce)*: Na monomolekulární vrstvu absorbovaných molekul vody jsou poutány za pomoci Van der Waalsových mezimolekulárních a elektrostatických interakcí a slábnoucích vazeb vodíkových můstků další molekuly vody, jichž může být v řadě až pět. Touto teorií je vysvětlena sorpce při RVD 7-15 %. Slábnoucí vodíkové můstky ve směru od povrchu sorbentu způsobují zmenšující se zahuštění vázané vody a ve valenční vrstvě se její hustota

pohybuje v rozmezí 1,0-1,2 g/cm³, přičemž Lexa et al. (1952) uvádí přesnou hodnotu 1,113 g/cm³.

- *Kapilární kondenzace*: Podle této teorie může v kapilárách od určitého poloměru, jenž je dán Kelvinovou rovnicí, docházet ke kondenzaci i při relativní vlhkosti vzduchu v rozmezí 70-100 %. V důsledku toho kondenzát smáčí vnitřní povrch dřeva a s přibývajícím vlhkostí je tato voda odváděna do interfibrilární struktury buněčné stěny. Tato teorie nabírá uplatnění při RVD od 15 % (20 %) do dosažení MH. Skaar (1988) k tomuto navíc uvádí, že většina modelů má tendenci podceňovat skutečné sorpční hodnoty získané při vysokých vlhkostech a s možností kapilární kondenzace přímo ve svých rovnicích často nepočítá.

3.2.4. Modely sorpční isotermy

Jedním z prvních modelů byla teorie popsána **Langmuirem (1918)**, která ovšem předpokládala sorpci vody jen v primární (monomolekulární) vrstvě sorpčních míst buněčné stěny. Na tento model navázala **Brunauer-Emmett-Tellerova (BET)** sorpce, jež do původního předpokladu zahrнула i polymolekulární sorpci a roku 1977 teorii rozšířila **Dentova** sorpce (Skaar 1988). Ta se od předchozí lišila v chápání termodynamických vlastností vody v mono- a polymolekulární vrstvě. Zatímco BET mezi oběma vrstvami nedělal rozdíl, Dent vyšel s předpokladem, že se v tomto ohledu vrstvy vzájemně liší (Horáček 2008), přičemž Skaar (1988) dodává, že oba modely vnímají vlastnosti vody v jednotlivých středních vrstvách sorpčních míst jako identické.

Poslední významnou teorií sorpce ve vztahu ke dřevu je **Anderson-McCarthyho** sorpční isoterma (též zvaná deBoer-Zwickerova). Její výhodou je možnost přesného stanovení sorpčního tepla (Siau 1995) a to na základě předpokladu, že pokles volné energie vody vázané během sorpce je přímo úměrný poklesu sorpčního tepla (Horáček 2008).

3.2.5. Sorpční hystereze

Hystereze sorpce je termín, jež se odkazuje ke skutečnosti, že množství vody ve dřevě při dosahování hygroskopické rovnováhy závisí na směru, ze kterého je rovnovážného stavu dosaženo, tedy jedná-li se o adsorpci nebo desorpci (Ralph a Nelson 1982). Sorpční isotermy v grafickém vyjádření nejsou tedy identické, ale jeví se mezi

nimi jistá diference, přičemž hodnoty adsorpce jsou nižší jako hodnoty desorpce. Tento rozdíl nenastává při nižších tlacích par, čili při nižších vlhkostech dřeva, ovšem při vyšších vlhkostech může dosahovat rozdílu až 2 % vlhkosti, přičemž při dosažení MH se ztratí, takže dřevo dosáhne při adsorpci totožné vlhkosti jako před desorpcí (Lexa et al. 1952). Velikost hystereze sorpce se vyjadřuje poměrem $RVD_{ads.}/RVD_{des.}$. Tento poměr pro rozpětí RVV 20-90% je poměrně konstantní a kolísá v rozmezí 0,8-0,9 (Horáček 2008).

Přesné vysvětlení je podle Horáčka (2008) dosud velmi obtížné a existuje několik teorií, přičemž ale žádnou nelze jednoznačně upřednostnit.

- Lexa et al. (1952) parafrázuje Zsigmondyho teorii, podle níž jsou při desorpci stěny submikroskopických kapilár ještě vlhké, takže zvlhčení je lepší a následkem toho mají konkávní menisky menší poloměr zaoblení. Naopak při adsorpci jsou tyto stěny suché, takže zvlhčování je těžší a menisky mají větší poloměr. Pokud se ale liší poloměry zaoblení, musí se lišit i vnitřní parciální tlaky par, které při stejné vlhkosti dřeva jsou při desorpci nižší jak při adsorpci. Tato teorie ovšem platí pouze pro kapiláry o poloměru větším jak 10^{-7} m.
- Další možným důvodem je teorie, za níž stojí Urquhart a Williams a která předpokládá zmenšený počet sorpčních míst při adsorpci. Horáček (2008) ji popisuje způsobem, že mezi -OH skupinami suchého dřeva existují natolik silné chemicko-fyzikální vazby, které nejsou pro molekuly vody dostupné.
- Možným vysvětlením je i tzv. hygroelastický efekt, kdy se zjistilo, že dřevo je při sorpci vystaveno tlakovým napětím které blokuje bobtnání vnějších částí tělesa. Při desorpci je tomu naopak. Vnitřní části nedovolí vnějším volně seschnout, působí na ně tahovým napětím a výsledkem je vyšší RVD (Požgaj 1993).

3.2.6. Pohyb hygrokopicky vázané vody

Jestliže ve dřevě existují dva body s různou vlhkostí, nastává pohyb vody, který se snaží tento rozdíl vyrovnat (Požgaj 1993). Tento molekulární tok způsobený nenulovým gradientem koncentrace, při němž se látka snaží najít rovnovážnou koncentraci, označujeme jako **difuze**. Hybnou silou je pouze gradient koncentrace, pod kterým si lze představit např. nerovnoměrně rozložené vlhkostní či teplotní pole ve dřevě, rozdílné parciální tlaky par, nebo chemický potenciál vody (Horáček 2008). Difuzi můžeme

vzhledem k proměnlivosti v čase dělit na stacionární a nestacionární. Obecný zápis difuze vody ve dřevě, vycházející z I. Fickova zákona nám říká, že hustota toku vody je přímo úměrná gradientu koncentrace, tedy

$$\vec{j} = -D \nabla c \quad (1)$$

kde \vec{j} – hustota molekulového toku [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], D – koeficient difuze [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] a c – koncentrace vody ve dřevě [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Je-li difuze konstantní v čase a mění se pouze se vzdáleností, můžeme proces popsat podle I. Fickova zákona podle hybných gradientů. V rovnici (1) představuje hybnou sílu gradient koncentrací, alternativně bychom mohli zapsat rovnice pro gradienty vlhkosti, parciálního tlaku, chemického potenciálu apod., vždy s příslušnými koeficienty.

$$\frac{m}{tS} = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

kde m – hmotnost prodifundované kapaliny [kg], t – čas [s], S – plocha difuze [m^2], ∂x – vzdálenost rozdílných koncentrací [m], ∂c – rozdíl koncentrací [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Pokud je difuze vody ve dřevě v čase proměnná, popisujeme děj jako nestacionární. K tomu dochází při impregnaci, sušení, nebo ohřevu dřeva. Matematicky tento proces vyjádříme derivací stacionárního vztahu (1) podle času a vzdálenosti, čímž dostaneme

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K_w S \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (3)$$

Aplikací I. zákona termodynamiky, úpravou a diferenciací koeficientu difuze podle vlhkosti získáme rovnici (4), kterou nazýváme II. Fickovým zákonem a jejím řešením dostaneme rozložení vlhkosti (příp. daného gradientu) v závislosti na poloze a času (Horáček, 2004)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \bar{D} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right). \quad (4)$$

3.3. Tepelná modifikace dřeva

Jako modifikaci dřeva můžeme označit proces, jímž zlepšujeme jeho vlastnosti, přičemž materiál na konci životního cyklu výrobku nepředstavuje pro životní prostředí větší nebezpečí, než nemodifikované dřevo (Hill 2006). Použití tepelného opracování pro

modifikaci vlastností dřeva není nic nového, jak uvádí Esteves a Pereira (2009) stručnou historií, již v roce 1920 Tiemann prokázal, že se touto metodou dá docílit snížení RVD a následně i bobtnání dřeva. Kollmann zase využil vysoké teploty a zhušťování dřeva pomocí lisování za horka a nazval tento produkt *Lignostone*. V Evropě je z tohoto hlediska v současné době nejúspěšnější patrně produkt s názvem *Thermowood*, patentovaný firmou Viitaniemi roku 1997. Hlavním záměrem tepelné modifikace rostlého dřeva je připravit takový materiál, který bude co nejvíce splňovat tato kritéria:

- Nižší hygroskopicitu
- Zvýšená rozměrová stabilita
- Zvýšená odolnost vůči dřevokazným houbám, hmyzu a plísním
- Zachování nebo i zlepšení mechanických vlastností (pevnost, tuhost, tvrdost)
- Zachování nebo i zlepšení estetické stránky (barva, textura, lesk apod.)

Reinprecht a Vidholdová (2008) ke stručné definici doplňují, že pod termickou modifikací dřeva se rozumí regulované působení vysokých teplot, resp. pod hydrotermickou úpravou současně i vody. Požadované změny ve struktuře dřeva nastávají hlavně působením teploty v intervalu 150 (170) až 260 °C, působící obvykle po dobu 15 minut až 24 hodin. Celkové změny jsou podmíněny i okolním prostředím, tj. či se tepelná úprava odehrává v inertní atmosféře, jaká je vstupní vlhkost apod.

3.3.1. Způsoby tepelné úpravy

Tepelně upravené dřevo se vyrábí větším množstvím technologií, podle Reinprechta a Vidholdové (2008) jsou však dnes v Evropě používány hlavně tyto čtyři způsoby.

3.3.1.1. Úprava v atmosféře vzduchu (ThermoWood)

Proces této patentované technologie, pro niž se používají jak jehličnaté tak listnaté dřeviny, nejčastější surovinou je borovice a smrk pro exteriérové a bříza pro interiérové využití, sestává z 3 etap.

- I. Zvýšení teploty a sušení:* Rychlé zvýšení teploty na 100 °C za působení vodní páry, pozvolné zvyšování na ca 130 °C a její udržování do doby poklesu vlhkosti dřeva na přibližně nulovou vlhkost.
- II. Tepelná úprava:* Zvýšení teploty na 185 až 215-230 °C po dobu 2-3 hodin. Přesná výška teploty a doba působení je dána požadavkem na klasifikační třídu produktu.

III. Aklimatizace a úprava vlhkosti: Postupné ochlazování při teplotě okolo 80 °C a úprava vlhkosti dřeva na konečných 4-7 %.

3.3.1.2. Úprava v prostředí vodní páry (PlatoWood)

Stejně jako u ThermoWoodu sestává proces z několika etap, rozdíl je však v nižších teplotách a částečném zvýšeném tlaku prostředí. Nejčastější surovinou je smrk, výsledkem je až o 50 % lepší rozměrová stabilita, až o 40 % snížená navlhavost, avšak o 5-20 % snížená ohybová pevnost.

- I. Hydrotmolýza:* Při teplotě 150 až 190 °C a zvýšeném tlaku do 1MPa se působí na dřevo po dobu 4 až 5 hodin. Jedná-li se o vzduchosuché dřevo, je použita vodní pára, v případě čerstvého dřeva horký vzduch. Vlhkost vzduchosuchého dřeva po této fázi zůstává 14-20 %.
- II. Sušení:* Termicky aktivované dřevo se suší v teplovzdušné sušárně po dobu 3 až 5 dní, možno však až 3 týdny, na vlhkost do 10 %.
- III. Vytvrzování:* Tzv. stabilizace probíhá po dobu 12 až 16 hodin při teplotách 150 až 190 °C při atmosférickém tlaku, avšak omezeného přístupu vzduchu. Podstatou je vzájemné síťování ligninu při jeho autokondenzaci methylenovými vazbami. Vlhkost dřeva klesá pod 1 %.
- IV. Kondicionování: Závěrečné zvlhčování a aklimatizace na 4 až 6% po dobu asi 3 dnů.*

3.3.1.3. Úprava v prostředí inertních plynů (RetificatedWood)

Podstatou je modifikace v inertní atmosféře dusíku při teplotách až 260 °C. Teplota se v oblasti 210 až 260 °C postupně navyšuje, obsah kyslíku v atmosféře musí být menší jak 2 %, ve dřevě částečně dochází až k pyrolýze. Vstupní surovina musí být vysušena na vlhkost 12 %.

3.3.1.4. Úprava v olejích (OHT-Wood)

Médiem je rostlinný olej o teplotě 200 až 220 °C, který vniká do dřeva a postupně jej ohřívá. Podstatou je dosažení teploty okolo 180 °C ve středu materiálu a její udržení po dobu 2 až 4 hodin. Spotřeba oleje činí v závislosti na druhu dřeva 20-60 kg/m³. Nejčastěji se užívá lněný olej, umožňující rychlý přenos tepla a omezující přítomnost kyslíku ve dřevě (Esteves a Pereira 2009).

3.3.2. Vlastnosti tepelně upraveného dřeva

Jak bylo řečeno v úvodu, vlivem působení zvýšených teplot na dřevo v něm dochází k řadě změn v jeho vlastnostech a struktuře. Konkrétně se jedná o změněnou anatomickou a chemickou stavbu a změny trvanlivosti, toxicity a fyzikálně mechanických vlastností. Dále v textu jsou kromě mechanických vlastností a toxicity, jež přímo nesouvisejí s náplní této práce, popsány podrobněji všechny výše zmíněné změny.

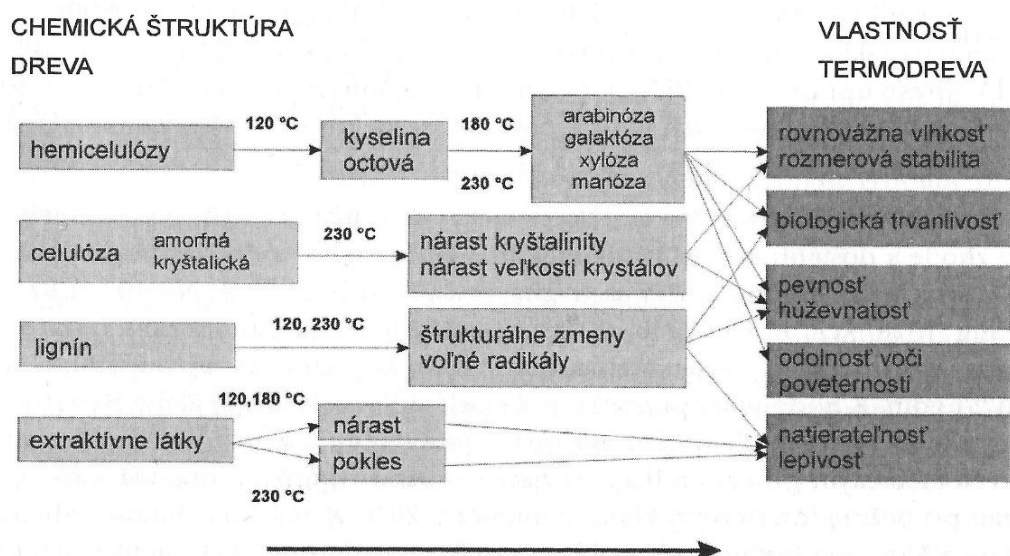
3.3.2.1. Anatomická stavba

Na anatomickou strukturu dřeva mají podle Reinprechta a Vidholdové (2008) vliv teploty v rozmezí 100-260 °C, přičemž se jedná hlavně o vznik trhlin ve ztenčeninách a buněčných stěnách. Takto zkřehnuté buňky mají vyšší náchylnost k mechanickému poškození, při zlomení bývá lomová plocha hladší a méně vláknitá oproti neupravenému dřevu. Fengel a Wegener (1989) uvádějí, že tepelně ošetřené smrkové dřevo při 150 °C vykázalo pod mikroskopem trhliny mezi vrstvami S1 a S2 buněčné stěny a také v rozích buněk. Hietala et al. (2002) poukazuje na to, že může, ač nepatrně, docházet ke zvětšování póru, pravděpodobně vlivem odstranění rozkládajících se složek, nicméně při teplotách nad 230 °C ve stěnách vznikají větší trhliny, buněčná stěna se značně oslabuje a stává se křehčí. Stejně převzaté výsledky uvádí i Esteves a Pereira (2009) s dodatkem, že u borovice bylo navíc v běli zjištěno poškození epitelových buněk kolem pryskyřičných kanálků.

3.3.2.2. Chemická stavba

Při tepelné úpravě dochází ve dřevě též ke změně chemické struktury, která závisí od tvrdosti režimu úpravy. Například hydrotermické působení při nízkých teplotách 60-80 °C nezpůsobuje hlubší chemické změny ligninu ani jeho ostatních složek, mírné změny se mohou projevit až po delší době úpravy. Podobný účinek má i krátkodobý ohřev na 100-135 °C (Solár 1997). Podle Reinprechta a Vidholdové (2008) nastávají významnější termolytické a termooxidační reakce, spojené s hlubším zásahem do polymerní struktury stavebních složek až při teplotách nad 150-170 °C. Teploty vyšší, do 260 °C již způsobují částečné odbourávání hemicelulóz a ligninu za vzniku vody, oxidu uhličitého, kyseliny mravenčí, 2-furaldehydu a dalších látek, jež se mohou zapojit do následných kondenzačních reakcí. Stejnomení autoři též uvádějí reakce jednotlivých složek probíhající ve dřevě vzhledem k teplotám v rozsahu 100-260 °C:

- *Termolýza celulózy do 150 °C:* dehydratace (endotermický proces), hydrolytická depolymerizace hemicelulózy a amorfni celulózy, pokles jejich polymerizačního stupně a nárůst krystalického podílu.
- *Termolýza celulózy nad 150 °C:* vytváření se volných radikálů celulózy schopných reagovat s kyslíkem za vzniku hydroperoxidů, tvorba laktonů a jejich rozklad za vzniku oxidů uhlíku. Komplexnější dehydratace nastává v její amorfni oblasti při teplotách nad 180 °C. Významnější rozklad krystalické složky probíhá až při teplotách nad 300 °C. S poznatkem přišel Mitsui et al. (2008), který se domnívá, že hydroxylové skupiny jsou v celulóze degradovány v následujícím pořadí- amorfni, semi-krystalické, krystalické oblasti.
- *Termolýza hemicelulóz:* do 150 °C probíhá endotermická dehydratace, při vyšší teplotě též depolymerizační procesy za vzniku nízkomolekulových prchavých látek.
- *Termolýza ligninu:* v rozsahu 100-180 °C probíhá jeho plastifikace, chemické změny nastávají až nad touto horní hranicí, zhruba do 260 °C, např. štěpení C-C a C-O-C₄ vazeb a depolymerizace ligninu na koniferyl a syringylalkoholy a od nich odvozené aldehydy a karboxylové kyseliny (Solár 1997). Reinprecht a Vidholdová (2008) dále uvádějí, že teploty nad 230 °C způsobují u ligninu vytváření stabilních, zejména difenylmethanových, kondenzovaných struktur, vlivem kterých dochází k ovlivnění barvy tepelně modifikovaného dřeva s nádechem žlutých a hnědých odstínů.



Obr. 2: Změny v chemické struktuře dřeva při teplotách 120-130°C a jejich vliv na vlastnosti dřeva (Reinprecht a Vidholdová 2008)

3.3.2.3. Hustota a změna hmotnosti

Jak bylo uvedeno o kapitole výše, vlivem tepelné úpravy se určité složky dřeva odbourávají, přitom se zmenšuje i objem dřeva, ovšem méně než jsou jeho příslušné úbytky hmotnosti. Ve výsledku se to odráží v mírném poklesu hustoty takto upraveného dřeva (Anonymus 2003). Alén et al. (2002) zjišťoval úbytky hmotnosti smrku ztepilého (*Picea abies*) v závislosti na teplotě a době působení a došel ke zjištění, že při expozičním čase 6 hodin je celková ztráta hmotnosti 1,7% při 180 °C a 12,5% při 225°C.

3.3.2.4. Hygroscopicita a RVD

Dřevo upravené vyššími teplotami má menší navlhavost v porovnání s rostlým dřevem. Výraznější pokles nastává při vyšších teplotách a delších expozičních časech. Dle Reinprechta a Vidholdové (2008) lze tento pokles zdůvodnit několika příčinami:

- Odbourávání určitého podílu hemicelulóz
- Prostorová blokáce nebo odbourávání hydrofilních -OH skupin
- Migrace a redistribuce lipoidních a jiných hydrofobních látek

Konkrétní hodnoty poklesu RVD se liší v závislosti na dřevině, uvedme alespoň převzaté výsledky, jež uvádí Esteves a Pereira (2009) pro smrk (*Picea abies*) ošetřen teplotou 190 °C po dobu 4 hodin a kde se RVD změnila z 8,1 % na 6,5 % a z 18,6 % na 14,6 % (při 30 % a 90 % RVV). Podle Vernoise (2001) může dokonce pokles činit při totožné RVV až 50% oproti neošetřenému dřevu. Z toho tedy plyne, že sorpčně-desorpční křivky modifikovaného dřeva budou plošší, hystereze se může nepatrně zvětšit a experimentálně bylo prokázáno, že jádrové, takto modifikované dřevo, adsorbuje méně vody než dřevo bělové (Esteves a Pereira 2009).

S omezeným přijímáním vzdušné vlhkosti se též váže i rozměrová stabilita, která se nepatrně zlepšuje už při sušení teplotou 110 °C (Edwardsen a Sandland 1999). Na základě provedených experimentů ohřevu dřeva při teplotách 150 až 300 °C v atmosféře vzduchu nebo dusíku lze konstatovat, že maximálních hodnot rozměrové stability dosáhneme při 15-20 % úbytku hmotnosti. Zlepšení rozměrové stability se charakterizuje parametrem ASE- *Anti swelling efficiency* (účinnost proti bobtnání) a vyjadřuje, o kolik procent se zmenšilo bobtnání oproti nemodifikovanému dřevu. Dřevo upravené technologií ThermoWood dosahuje hodnot ASE 10-50 %, u technologie PlatoWood se tyto hodnoty pohybují okolo 40 % (Reinprechta a Vidholdové 2008)

3.3.2.5. Trvanlivost a biologická odolnost

Významné zlepšení biologické odolnosti dřeva dle Reinprechta a Vidholdové (2008) nastává při působení teplot v rozsahu 150-260 °C, kdy už dochází i ke změně jeho chemické struktury. Všeobecně toto zlepšení můžeme připisat těmto změnám v chemické struktuře:

- Zvýšení hydrofobnosti dřeva vlivem kondenzačních reakcí- snižuje se sorpční kapacita a tím i jeho vlhkost nutná pro biologické škůdce.
- Odbourání určitého podílu hemicelulóz, které jsou nejpřístupnější pro dřevokazné houby a hmyz.
- Vytvoření látek s biocidním účinkem z původních extraktivních látek a termicky degradovaných složek dřeva.

Výše citovaní autoři uvádějí několik konkrétních příkladů zlepšení biologické odolnosti dřeva, kdy jedním z nich je ThermoWood dřevo připravené z běle borovice (*Pinus sylvestris*), jež po úpravě teplotou 205 °C dosahuje stejné trvanlivosti jako tuje nebo tis, resp. při použití teplot nad 220 °C až velmi trvanlivé, jako např. teakové dřevo.

3.4. Smáčení povrchu dřeva

Vlastnosti povrchu dřeva významně ovlivňují zejména smáčení dřeva kapalinami a adheze kapalných a tuhých látek ke dřevu. Schopnost kapalin smáčet povrch tuhé látky se posuzuje podle velikosti kontaktního úhlu. Hodnoty kontaktního úhlu naměřené na fázovém rozhraní s kapalným standardem jsou východiskem pro stanovení termodynamických charakteristik povrchu dřeva, tedy volné povrchové energie a jejich složek. Metody pro výpočet termodynamických charakteristik se od sebe odlišují jak užitým matematickým aparátem, tak počtem kapalin nezbytných pro vykonání experimentu. Ve funkci kapalného standardu se používají kapaliny, které omezeně smáčí povrch dřeva a to kapaliny nepolární a nepolárně-polární (Kúdela 2012)

Stěžejním bodem studia procesu smáčení dřeva kapalinami je experimentální stanovení kontaktního úhlu, jež odpovídá rovnovážnému stavu v souladu s Youngovou rovnicí,

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

kde: γ_L - volná povrchová energie kapaliny, γ_S - volná povrchová energie pevného materiálu, γ_{SL} - volná povrchová energie na rozhraní pevné a kapalně fáze, θ - rovnovážný kontaktní úhel

kteřá ovšem platí pouze pro ideálně hladký, homogenní a nedeformovaný povrch, který je v rovnováze s ostatními fázemi (Kúdela 2014). Nicméně vzhledem k tomu, že dřevo je materiál anizotropní, s pórovitou strukturou, heterogenním a hydrofilním povrchem, díky čemuž se kontaktní úhel během smáčení mění v čase, je nalezení rovnovážného stavu a vlastně celý problém smáčení o mnoho složitější

3.4.1. Povrchové napětí a volná povrchová energie

Povrchové napětí (σ) definuje Fiala a Kraus (2009) způsobem, že atomům, jež jsou na povrchu dané látky (na rozhraní dvou fází), chybí polovička jejich nejbližších sousedů ve srovnání s atomy, jež se nacházejí uvnitř této látky. Vlivem toho je silové působení na tyto atomy rozdílné, což ovlivňuje vzájemnou konfiguraci atomů, takže struktura tenké povrchové vrstvy se liší od struktury vnitřní- objemové. Povrchové atomy mají vyšší energii, než atomy které se nacházejí uvnitř, vlivem čehož se kapaliny zakulacují, jsou-li k tomu kinetické předpoklady, tak aby dosáhly co nejmenšího možného povrchu. Jednotkou povrchového napětí je $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, z čehož plyne, že na zvětšení povrchu je třeba určitě práce, čili můžeme vztah zapsat pro konstantní teplotu **T**, objem **V** a chemický potenciál **μ** jako

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right) \quad (6)$$

Jak dále uvádějí výše uvedení autoři, obecně vzato představuje povrchové napětí plošnou hustotu příslušného potenciálu (energie) povrchu. V tomto smyslu jej vyjadřujeme také v jednotkách $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

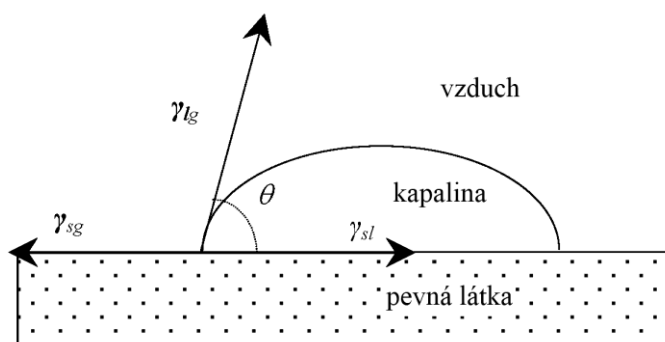
$$[\sigma] = \frac{N}{m} = \frac{Nm}{mm} = \frac{J}{m^2} \quad (7)$$

Fiala a Kraus (2009) definuje **volnou povrchovou energii** pevných látek jako energetickou veličinu, jež je ekvivalentem míry porušení chemických vazeb při vzniku nového povrchu. Rozdělíme-li tedy pevnou látku na polovinu, spotřebujeme určité množství energie potřebné k porušení vazeb. Ve všeobecnějším pojetí o ní můžeme hovořit jako o části potencionální energie, kterou mají molekuly v povrchové vrstvě kapaliny navíc ve srovnání s potencionální energií týchž molekul uvnitř kapaliny.

Jelikož u pevných látek ovlivňuje volná povrchová energie smáčivost jejich povrchů, je potřeba ji nějak umět měřit. Poněvadž přímé stanovení je poměrně obtížné, nejčastěji se používá nepřímých metod, konkrétně měření kontaktního úhlu kapaliny při smáčení povrchu. Dle Kúdely (2012) se volná povrchová energie dřeva γ_{sv} skládá z disperzního a polárního podílu γ_{sv}^d a γ_{sv}^p , Lifshitz van der Waalsova podílu γ_{sv}^{LW} a Levisova acidobazického podílu γ_{sv}^{AB} .

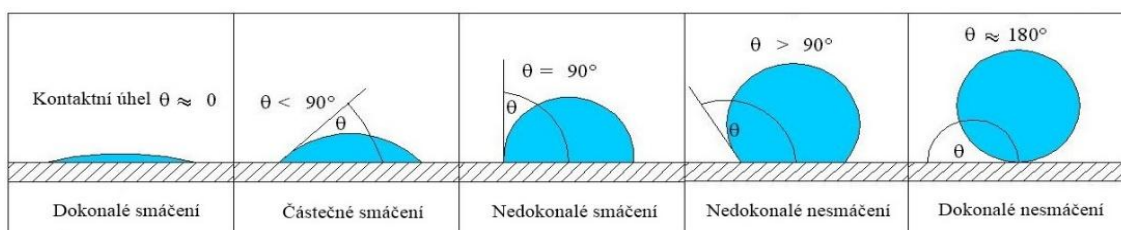
3.4.2. Kontaktní úhel smáčení

Kvantitativně je smáčení vyjádřeno krajním úhlem θ , jehož velikost je dána rovnováhou sil, podmiňujících povrchové napětí. Proto se krajnímu úhlu též říká smáčecí úhel, nebo úhel smáčení (Fiala a Kraus 2009).



Obr. 3: Kapka kapaliny na tuhém rovinném povrchu a rovnováha sil (Fiala a Kraus 2009)

Pro stanovení volné povrchové energie dřeva se používá dvou (tří) a více kapalin s odlišnou volnou povrchovou energií, jež omezeně smáčejí povrch dřeva. Po nanesení malého množství kapaliny (kapky) na pevný povrch vytvoříme rozhraní tří fází- kapalné, pevné a plynné (okolní atmosféra) a úhel, který svírá tečna kapky vycházející ze styku těchto tří rozhraní, nazveme kontaktním úhlem smáčení. Dle toho, jakých hodnot kontaktní úhel nabývá, můžeme hovořit o různých druzích smáčení povrchu (obr. 4).



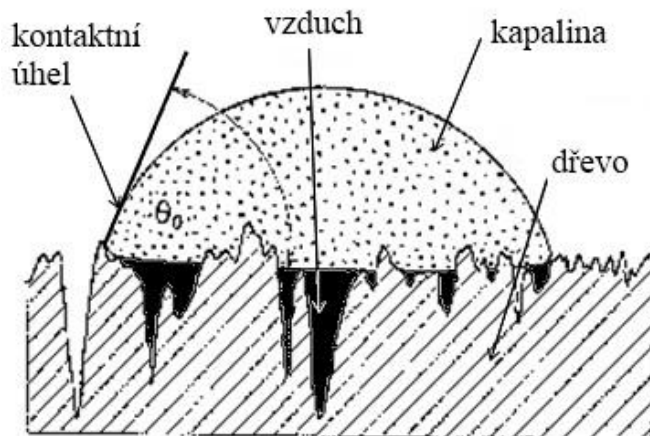
Obr. 4: Kontaktní úhel smáčení

Tato práce je vypracována podle metodiky Liptáková a Kúdela (1994), kteří navrhli metodu pro stanovení kontaktního úhlu odpovídajícímu ideálně hladkému povrchu dřeva. Metoda vychází ze stanovení rovnovážného kontaktního úhlu θ_u v okamžiku, kdy

kapalina začne z povrchu dřeva ustupovat. Tehdy dochází na fázovém rozhraní dřeva s kapalinou ke kvantitativní změně charakterizované přechodem postupového kontaktního úhlu na ústupový kontaktní úhel. Kontaktní úhel odpovídající ideálně hladkému povrchu θ_w je počítán na základě experimentálně stanovených hodnot θ_0 a θ_u . Je všeobecně nižší jako kontaktní úhel na začátku smáčení θ_0 , čímž vede k vyšším hodnotám volné povrchové energie.

3.4.3. Smáčení nehomogenního povrchu

Smáčení povrchu dřeva kapalinami je oproti navrženým výpočetním modelům pro ideálně hladké povrchy o to složitější, jelikož se jedná o nehomogenní povrch závislý od morfologie dřeva, typu opracování apod. Jak dále uvádí Liptáková et al. (1998), dosedne-li na povrch dřeva kapka kapalného standardu, pod kapkou zůstanou prázdné prostory vyplněné vzduchem (na obr. 5 zvýrazněně černě). Jak se bude postupový úhel zmenšovat a kapalina rozprostírat po povrchu, vzduchové prostory se kapalinou budou postupně vyplňovat, až do doby, kdy se dosáhne úplného vyplnění a z hlediska fázového rozhraní rovnovážného stavu. V této fázi kapalina začíná z povrchu ustupovat a vsakovat se do podkladu.



Obr. 5: Smáčení povrchu dřeva vzhledem k nehomogenitě povrchu (Liptáková et al. 1998)

Kúdela (2012) k hodnotám θ_w dodává, že kromě morfologie povrchu jsou výlučně záležitostí chemického složení dvou sousedních fází a jejich variabilita by měla být způsobená jen variabilitou chemického složení náhodně přeřezaných buněčných elementů na povrchu dřeva.

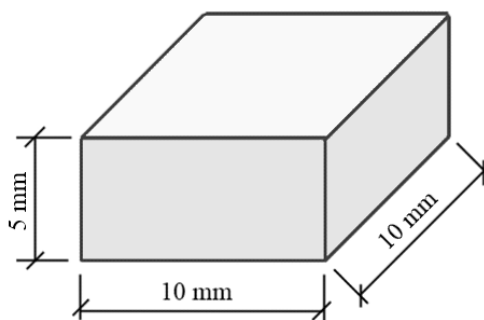
3.4.4. Vliv tepelné úpravy na smáčivost dřeva

Touto problematikou se ve stručnosti zabývají ve své práci Esteves a Pereira (2009), jež uvádí, že smáčivost zásadně klesá při použití teplot v intervalu 130-210 °C, s maximem asi při 190 °C, přičemž důvod vidí v utváření degradačních sloučenin vlivem vysoké teploty, jež zvyšují hydrofilnost povrchu. Dle jiných názorů by příčinou mohl být zvýšený podíl krystalické celulózy. Stejného názoru je i Hakkou et al. (2003), jež při různých teplotách upravoval dřeva topolu, buku, smrku a borovice a dospěl k závěru, že smáčivost povrchu se rapidně snižuje počínaje teplotou 135 °C. Kocaefe et al. (2008) pro změnu studovali charakteristiky dynamického smáčení u jasanu a javoru, přičemž zjistili, že kontaktní úhel se výrazně zvětšil a ustupující kontaktní úhel vody byl oproti neupravenému dřevu menší. Esteves a Pereira (2009) dále ještě dodávají, že u tepelného zpracování nad 200 °C se povrch dřeva stává víceméně hydrofobní, což má dopad na absorpci lepidel a laků, jež je výrazně pomalejší. Jelikož je volná povrchová energie dřeva ovlivněna teplotou, je užití normálních postupů aplikací povrchových úprav na dřevo leckdy nemožná. K zajímavému zjištění dospěl Petric et al. (2007), zkoumající smáčivost dřeva borovice, tepelně upravené v oleji, několika vodou ředitelnými lepidly a nátěrovými hmotami a ačkoli byla hydrofobicita povrchu zvýšená, většina vodou ředitelných nátěrových hmot vykazovala lepší smáčení.

4. Metodika práce

4.1. Vzorky a jejich příprava

Za materiál pro tuto práci byli zvoleni zástupci jehličnatých a listnatých- roztroušeně pórovitých dřevin, a sice **smrk** a **buk**. Pro výrobu experimentálních vzorků bylo vybráno dřevo bez vad, s co nejrovnějším průběhem dřevních vláken a za pomoci srovnávací a tloušťkovací frézky bylo opracováno na požadovaný čtvercový průřez. Z těchto hranolků byly následně pomocí stolní kotoučové pily nařezány výsledné vzorky, jejichž rozměry činily 10x10x5 mm (obr. 6).



Obr. 6: Rozměry experimentálních vzorků

4.1.1. Třídění a konečný počet vzorků

Vzhledem k tomu, aby bylo předem dosaženo co největší homogenity souboru a bylo co nejvíce zamezeno vzniku odlehlých měření a velké variability měřených dat vlivem rozdílné anatomické struktury, byly vzorky po jejich výrobě vizuálně roztříděny podle šířky letokruhů.

Z takto vytříděných souborů bylo vybráno finálních 160ks vzorků pro každou dřevinu. Smysl a důvody ke stanovení takového počtu jsou patrné z tabulky výše.

Tab. 4: Počet potřebných vzorků

Tep. Úprava		Navlhavost	
T	ks	RVV	ks
refer.	40	33%	10
		60%	10
		85%	10
		100%	10
100°C	40	-II-	
150°C	40	-II-	
180°C	40	-II-	
Σ	160 ks	pro 1 dřevinu	

4.2. Tepelná úprava

Před započítím samotné tepelné úpravy bylo potřeba, vzhledem k pozdějšímu stanovení navlhavosti, vysušit všechny vzorky na nulovou vlhkost. Sušení probíhalo ve stejném zařízení jako následná tepelná úprava. Parametry sušení byly vzhledem k rozměrům tělísek stanoveny na 2,5 hodiny při 101 °C. Po vysušení byly vzorky zváženy pomocí digitálních laboratorních vah *Scaltec SBC 41* a do tabulky byla zaznamenána jejich hmotnost (m_0).

Samotná tepelná úprava probíhala při třech zvolených teplotách- 100, 150 a 180 °C. Každý jeden teplotní soubor obsahoval 40 vzorků od každé dřeviny. Expoziční čas byl pro všechny teploty stanoven na 10 hodin. Modifikace probíhala v inertní atmosféře za použití vakuové sušárny *VacuCell 22 Standard* s kontaktním ohřevem. Po ukončení modifikačního procesu každého souboru byly vzorky ponechány ještě několik hodin v prostředí vakua uvnitř sušárny, za účelem jejich vychladnutí a následně byly převáženy opět na laboratorních vahách *Scaltec SBC 41* čímž byl zjištěn úbytek hmotnosti vlivem tepelné úpravy (m_T).

4.3. Navlhavost

Navlhavost dřeva byla zjišťována klasickou váhovou metodou, podle normy ČSN 49 0104. Vzhledem k tomu, že vzorky byly nejprve vysušeny na nulovou vlhkost, tak jsme v této fázi experimentu zkoumali pouze adsorpci.

4.3.1. Roztoky a jejich RVV

Pro sestavení sorpčních isoterem bylo nutné vzorky vystavit různým rovnovážným vlhkostem vzduchu, kterých jsme dosáhli za pomoci nasycených roztoků solí umístěných společně se vzorky v exsikátorech. Předem byly stanoveny RVV 30, 60, 85 a 100 %, tedy hodnoty, jež by podle teoretických modelů měly odpovídat RVD okolo 7, 11, 16 % a MH. Smysl výběru právě těchto hodnot byl následující: RVD okolo 7 % odpovídá 1. inflexnímu bodu sorpční isotermy pro neupravené dřevo (přechodu mezi mono- a polymolekulární sorpcí), 11 % vlhkost má dřevo při běžných laboratorních podmínkách (RVV 60-65 % a T= 20 °C) a RVD 16 % leží v okolí 2. inflexního bodu (přechodu polymolekulární sorpce a kapilární kondenzace).

Podle ČSN 49 0104 byly vybrány ty roztoky solí, jejichž RVV odpovídaly, nebo se nejvíce blížily hodnotám námi vybraným. Ze znalosti rozpustnosti jednotlivých solí ve vodě bylo vždy naváženo takové množství, které odpovídalo pro daný objem vody nasycenému roztoku. Do každého exsikátoru bylo následně přidáno o několik desítek gramů příslušné soli navíc, tak, aby bylo zaručeno dosažení deklarované RVV. Použité soli a jejich parametry jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 5: Roztoky použité do exsikátorů

roztok	vzorec	RVV [%]	RVD [%]	rozp. [g]
chlorid hořečnatý	MgCl ₂	33	7	54,8
dusičnan vápenatý	Ca(NO ₃) ₂	60	11	128
chlorid draselný	KCl	85	16	34,2
destilovaná voda	H ₂ O	100	MH	-

V tabulce č. 2 odpovídají všechny uvedené hodnoty teplotě 20 °C. V případě rozpustnosti se jedná o rozpustnost dané soli v gramech na 100ml destilované vody. V místnosti, v níž byly exsikátory umístěny, se po celou dobu pohybovala teplota okolo 24 °C, ± 1 °C. Doba uložení vzorků v exsikátorech činila necelé 2 měsíce, z našeho pohledu tedy byla dostatečná, aby všechny vzorky dosáhly odpovídajícím RVD.

4.3.2. Váhová metoda

Pro zjištění absolutní vlhkosti dřeva je potřeba znát hmotnost vzorků v absolutně suchém stavu (m_0), jež jsme zjistili na začátku experimentu, a hmotnost vzorků při zjišťované vlhkosti (m_w), kterou jsme zjistili převážením po vyjmutí z exsikátorů. Výsledná vlhkost vyjádřená v procentech se poté vypočítá podle následujícího vztahu, jež uvádí např. Horáček (2008).

$$w_{abs} = \frac{m_w - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (8)$$

Kde: m_w - hmotnost vlhkého dřeva [g], m_0 - hmotnost suchého dřeva [g]

4.3.3. Matematický aparát výpočtu sorpční isotermy

Všechna experimentálně zjištěná data navlhavosti byla porovnávána s teoretickým modelem sorpční isotermy navrženým Anderson-McCarthyem, jenž je také uváděn i jako

deBoer-Zwickerův model. Pro výpočet je potřeba znát absolutní teplotu (T) a RVV (ϕ). Pomineme-li odvození výpočtu, tvar rovnice isotermy je následující

$$\ln \frac{1}{\phi} = A \cdot e^{-B \cdot w} \quad (9)$$

přičemž při vyjádření vlhkosti dřeva dostaneme finální podobu

$$w = \frac{1}{B} \cdot \ln \frac{A}{\ln \frac{1}{\phi}} \quad (10)$$

Kde: w - vlhkost dřeva, A a B - koeficienty závislé na teplotě [-], ϕ - RVV [%].

Koeficienty závisle proměnné na absolutní teplotě z rovnice nabývají podle deBoer-Zwickera následujících hodnot, přičemž T - teplota [K]

$$A = 7,731706 - 0,014348 \cdot T$$

$$B = 0,008746 + 0,000567 \cdot T$$

4.4. Smáčivost

Měření kontaktního úhlu smáčení probíhali na pracovišti TU ve Zvoleně na Katedře nauky o dřevě, pod odborným vedením prof. Ing. Jozefa Kúdely, CSc. Pro stanovení rovnovážného úhlu smáčení a následné vyhodnocení volné povrchové energie byla použita níže popsaná metodika od autorů Liptáková, Kúdela (1993) a Neumann (1974).

Tab. 6: Parametry měřicího přístroje Krüss DSA30 (www.kruss.de)

Rozsah kontaktního úhlu	1-180°
Rozsah povrchového napětí	0,01-1000 mN/m
Přesnost měření kontaktního úhlu	0,1°
Přesnost měření povrchového napětí	0,01 mN/m
Snímkování	do 1000 fps
Zoom	6,5x
Typ možného měření	statické/ dynamické
Rozsah naklonění stolu	0-90°
Funkční rozsah teplot	-60- 400°C
Vnější rozměry (LxŠxH)	610 x 250 x 610mm
Hmotnost bez vybavení	10kg
Napájení	88-264 V, 50-60 Hz

4.4.1. Měřící zařízení

Proces smáčení byl analyzován za pomoci goniometru *Krüiss DSA30 Standars*, vyhodnocení probíhalo v počítači v softwaru DSA3. Vybrané technické parametry přístroje jsou uvedeny v tab. 3.

4.4.2. Testovací kapaliny

Pro výběr kapaliny užití k měření kontaktního úhlu smáčení bylo potřeba vzít v úvahu několik faktorů. Zejména bylo nutné zajistit, aby daná kapalina byla čistá bez nežádoucích příměsí, chemicky nereagovala s povrchem, byla netoxická a měla přesně definovanou volnou povrchovou energii. Zanedbání jakéhokoli z těchto aspektů by mohlo narušit proces měření a přinést chybnou zatíženou výsledky. Pro experiment bylo nutné navíc zvolit takové kapaliny, aby alespoň jedna měla polární a druhá nepolární charakter. I vzhledem ke zkušenostem z dříve prováděných experimentů bylo nakonec rozhodnuto zvolit pro naše měření vodu a diiodmethan. Charakteristiky těchto kapalin uvádí tabulka 4.

Tab. 7: Parametry testovacích kapalin

Kapalina	vzorec	charakter	ρ	η	γ	γ^d	γ^p	γ^+	γ^-
			[g.cm ⁻³]	[mPa.s]	[mJ.m ⁻²]	[mJ.m ⁻²]	[mJ.m ⁻²]	[mJ.m ⁻²]	[mJ.m ⁻²]
voda	H ₂ O	polární	1	1,002	72,8	21,8	51	25,5	25,5
dijodmethan	CH ₂ I ₂	nepolární	3,3	2,8	50,8	50,8	0	0	0

4.4.3. Postup experiment

Pro experimentální stanovení kontaktního úhlu smáčení bylo vybráno z každého teplotního souboru šest vzorků, přičemž na každém bylo oběma kapalinami provedeno po dvou měřeních. Ve výsledku jsme tedy měli pro každou teplotní úpravu provedeno 12 měření od každé kapaliny pro jeden druh dřeva. Vzhledem k tomu, že tomuto experimentu předcházelo měření navlhavosti a vzorky měly tedy rozdílnou vlhkost po vyjmutí z exsikátorů, byly pro měření použity ty, jejichž vlhkost nejvíce odpovídala laboratorním podmínkám ($T=23^{\circ}\text{C}$, $\varphi=60\%$). Tomu odpovídal soubor vzorků umístěných v exsikátoru s dusičnanem vápenatým, kde byla R_{VV} rovna 60%.

Kapalina byla na povrch vzorku, umístěného na měřícím stole přístroje, nanášena pomocí dávkovací jehly v objemu 1,8 μl . Profil kapky byl snímán na příčné rovině ve směru rovnoběžném s letokruhy a obraz byl zaznamenáván od okamžiku kápnutí až

po úplné vsáknutí. Pokud ke vsáknutí nedošlo do 10 minut, měření bylo ukončeno a byl zaznamenán úhel na konci tohoto časového intervalu. Samotný software DSA3 nabízí více metod analýzy tvaru kapky, pro tento experiment jsme se rozhodli zvolit kruhovou (*circle*) metodu.

Počáteční úhel (θ_0) byl odečítán na začátku procesu smáčení, tedy v okamžiku umístění kapky na povrch dřeva. Při stanovení rovnovážného úhlu smáčení jsme jako metodiku měření využili práci Liptákové a Kúdely (1994), kdy jsme za rovnovážný stav považovali okamžik, kdy se kapka přestala rozprostírat po povrchu a začala z něj ustupovat, přičemž kontaktní úhel v tomto okamžiku (θ_u) jsme považovali za rovnovážný. Z těchto dvou odečtených úhlů byl stanoven kontaktní úhel ideálně hladkého povrchu dřeva (θ_w), za pomoci rovnic (11-13). Ty vycházejí z předpokladu, že pod kapkou na nehomogenním povrchu se nacházejí dvě složky s rozdílnou povrchovou energií γ_{S1} a γ_{S2} (obr. 5).

$$\cos\theta = f_1 \frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} + f_2 \frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}} \quad (11)$$

přičemž f_1 a f_2 udávají podíl jednotlivých složek v místě pod kapkou kapalného standardu, proto tedy musí platit

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (12)$$

Vzhledem k tomu, že na začátku procesu smáčení tvoří druhou složku vzduch s povrchovou energií γ_{S2V} rovnou nule, přičemž $\gamma_{S2L} = \gamma_{LV}$ a kontaktní úhel $\theta = \theta_0$, je možné rovnici (11) upravit ve smyslu odstranění zlomku u fáze f_2 a zlomek u fáze f_1 nahradit kontaktním úhlem θ_w , jež odpovídá fázi dřeva

$$\cos\theta_0 = f_1 \cos\theta_w - f_2 \quad (13)$$

Obdobně postupujeme i při vyjádření rovnovážného stavu, kdy jsou všechny nerovnosti pod kapkou zaplněny kapalným standardem. Ve finále tento stav můžeme vyjádřit jako

$$\cos\theta_u = f_1 \cos\theta_w + f_2 \quad (14)$$

4.4.4. Stanovení volné povrchové energie dřeva

Volnou povrchovou energii dřeva (γ_S) a její disperzní (γ_S^d) a polární podíl (γ_S^p) jsme stanovovali za pomoci předem vypočtených hodnot θ_w . Pro stanovení byla použita rovnice podle Neumanna et al. (1974)

$$\cos\theta = \frac{(0,015 \cdot \gamma_S - 2) \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L \cdot (0,015 \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} - 1)} \quad (15)$$

a z ní její upravená forma od stejného autora

$$\cos\theta = \frac{(0,0137 \cdot \gamma_S - 2) \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L \cdot (0,015 \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} - 1)} \quad (16)$$

Disperzní a polární složka byla stanovena pomocí rovnic podle Kloubka (1974)

$$\sqrt{\gamma_S^d} = \sqrt{\gamma_L^d} \cdot \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right) \mp \sqrt{\gamma_L^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^2} \quad (17)$$

$$\sqrt{\gamma_S^p} = \sqrt{\gamma_L^p} \cdot \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right) \mp \sqrt{\gamma_L^d} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^2} \quad (18)$$

5. Výsledky

Vzhledem k množství měřených a zpracovávaných dat jsou ve výsledkové části z důvodu zachování přehlednosti uváděny tabulky ve zkrácené, nebo nejmenší možné podobě, případně pomocí popisné statistiky. Veškerá zbylá data jsou v plném obsahu uvedeny v přílohách.

5.1. Změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy u buku

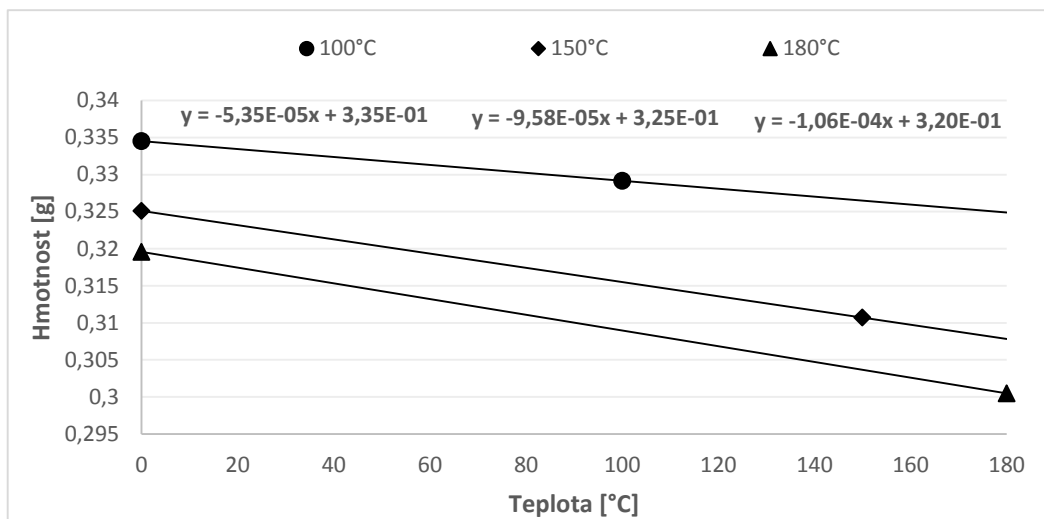
Jak bylo uvedeno v kapitole (3.3.2.3.), vlivem působení zvýšené teploty na dřevo dochází ke změně jeho hmotnosti. V tabulce č. 8 je uvedena popisná statistika pro všechny tři stupně tepelné úpravy, konkrétně pro hmotnost po vysušení na vlhkost 0 % (m_0), hmotnost po tepelné úpravě (m_T) a absolutní úbytek hmotnosti (Δm). Hodnoty jsou uvedeny v gramech.

Tab. 8: Popisná statistika změn hmotností pro buk

	100°C			150°C			180°C		
	m_0	m_T	Δm	m_0	m_T	Δm	m_0	m_T	Δm
min	0,311	0,304	0,003	0,304	0,286	0,009	0,293	0,271	0,015
max	0,393	0,378	0,015	0,353	0,337	0,018	0,346	0,321	0,025
průměr	0,3345	0,3289	0,0056	0,3251	0,3107	0,0144	0,3196	0,3005	0,0191
sm.odch.	0,0196	0,0191	0,0018	0,0126	0,0125	0,0019	0,0112	0,0111	0,0019
VK	5,87%	5,81%	32,45%	3,87%	4,03%	13,21%	3,51%	3,70%	10,11%

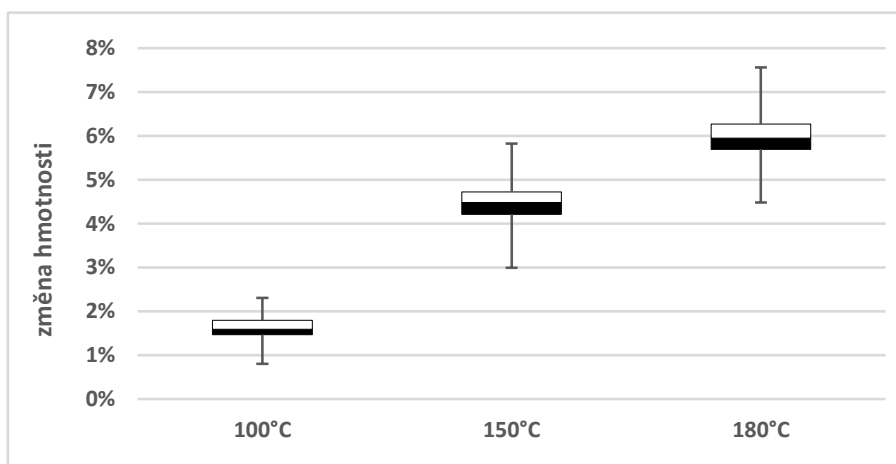
Z tabulky je pozorovatelné, že všechny výběrové soubory (1 soubor= 40 ks vzorků) vykázaly poměrně vysokou homogenitu z hlediska hmotností, jíž potvrzují variační koeficienty (dále jen VK), které nepřesahují 6 %. Zvýšená variabilita absolutní změny hmotnosti je pozorovatelná jen při úpravě nejnižší teplotou, ve zbylých dvou případech VK dosahuje přijatelných hodnot 10-13 %.

Na obrázku č. 7 pozorujeme závislost změny hmotnosti na velikosti teploty působící při úpravě. Graf vychází z předchozí tabulky č. 8, jsou v něm použity průměrné hodnoty hmotností. Je jen shodou náhod že pořadí teplot při teplotě m_0 odpovídá velikosti tepelné úpravy. Pomocí rovnic regrese pozorujeme numericky vyjádřený klesající trend, jenž odpovídá našim předpokladům. Zajímavým zjištěním je rozdíl v trendu mezi 150 a 180 °C, který činí $1,04 \cdot 10^{-5}$ g/1°C, což odpovídá rozdílu 10 %. Úprava při 180 °C tedy vykázala o 10 % vyšší úbytek hmotnosti proti úpravě při teplotě 150 °C.



Obr. 7: Závislost změny hmotnosti na teplotě pro buk

Na následujícím obrázku č. 8 pozorujeme rozptyly změn (poklesů) hmotností vlivem jednotlivých teplotních úprav, jež jsou uváděny včetně minimálních a maximálních hodnot, tedy bez odstranění odlehlých měření. Konkrétní hodnoty jednotlivých kvartilů jsou uvedeny pod obrázkem v tabulce č. 9.



Obr. 8: Krabicový graf relativních změn hmotností pro buk

Tab. 9: Hodnoty kvartilů rozptylů změn hmotností pro buk

	100°C	150°C	180°C
max	2,31%	5,82%	7,56%
75%	1,80%	4,72%	6,27%
median	1,59%	4,48%	5,95%
25%	1,47%	4,21%	5,70%
min	0,80%	3,00%	4,48%

Rozptyly změn hmotností při jednotlivých teplotách byly následně podrobeny statistické analýze pomocí dvou výběrového F-testu. Výsledky v následující tabulce č. 10.

Tab. 10: F-test pro změny hmotností u buku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl						
	100°C		150°C		180°C	
Stř. hodnota	0,005402391	0,014432373	0,005402391	0,019083403	0,014432373	0,019083403
Rozptyl	5,61611E-07	2,17686E-06	5,61611E-07	1,95195E-06	2,17686E-06	1,95195E-06
Pozorování	36	36	36	36	36	36
Rozdíl	35	35	35	35	35	35
F	0,257991363		0,287716993		1,115219474	
P(F<=f) (1)	0,01%		0,02%		37,44%	
F krit (1)	0,56910677		0,56910677		1,757139526	

Z výsledků F-testu plyne, že ze statistického hlediska jediná významná shoda rozptylů změn hmotnosti vzorků byla nalezena mezi soubory 150 a 180 °C, což je relativně patrné i z obrázku č. 8 na předchozí stránce. Na základě těchto výsledků byly voleny následující testy na střední hodnotu.

Tab. 11: T-testy s rovností a nerovností rozptylů pro změny hmotností u buku

Dvouvýběrový t-test s nerovností rozptylů				Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů			
	100°C		150°C			180°C	
Stř. hodnota	0,005402391	0,014432373	0,005402391	0,019083403	Stř. hodnota	0,014432373	0,019083403
Rozptyl	5,61611E-07	2,17686E-06	5,61611E-07	1,95195E-06	Rozptyl	2,17686E-06	1,95195E-06
Pozorování	36	36	36	36	Pozorování	36	36
Hyp. Δ stř. hod.	0		0		Spol. rozptyl	2,06441E-06	
Rozdíl	52		54		Hyp. Δ stř. hod.	0	
t Stat	-32,740419		-51,7755063		Rozdíl	70	
P(T<=t) (1)	1,11566E-36		5,18721E-48		t Stat	-13,7337062	
t krit (1)	1,674689154		1,673564906		P(T<=t) (1)	7,56323E-22	
P(T<=t) (2)	2,23133E-36		1,03744E-47		t krit (1)	1,666914479	
t krit (2)	2,006646805		2,004879288		P(T<=t) (2)	1,51E-19	
					t krit (2)	1,994437112	

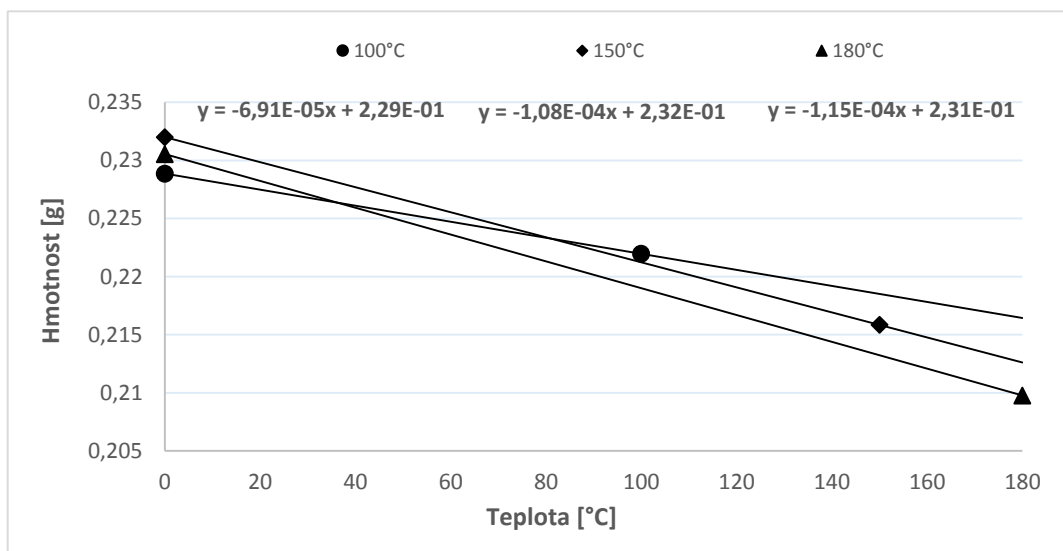
T-test s nerovností rozptylů byl volen pro v něm uvedené kombinace teplot. Z jeho výsledků můžeme konstatovat, že shoda střední hodnoty nebyla ani v jednom případě prokázána, z tohoto hlediska jsou tedy rozdíly úbytků hmotností vlivem tepelné úpravy statisticky významné, a to i mezi soubory 150 a 180 °C, u nichž jako jediných byla prokázána shoda rozptylů.

5.2. Změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy u smrku

Tab. 12: Popisná statistika změn hmotností pro smrk

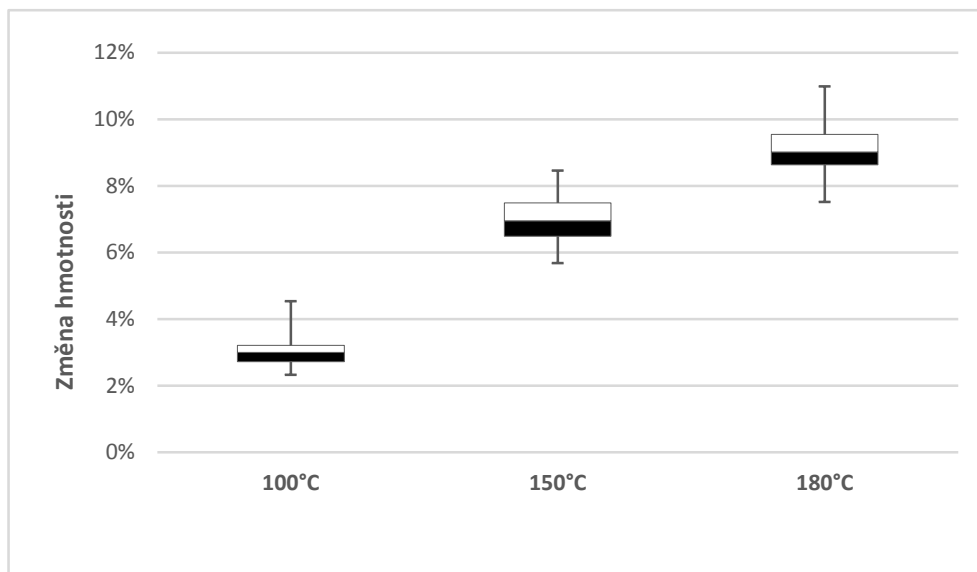
	100°C			150°C			180°C		
	m_0	m_T	Δm	m_0	m_T	Δm	m_0	m_T	Δm
min	0,2010	0,1948	0,0051	0,2090	0,1917	0,0140	0,2030	0,1807	0,0187
max	0,2600	0,2533	0,0095	0,2670	0,2513	0,0194	0,2550	0,2328	0,0241
průměr	0,2289	0,2220	0,0069	0,2320	0,2159	0,0161	0,2306	0,2098	0,0210
sm.odch.	0,0137	0,0137	0,0008	0,0129	0,0129	0,0013	0,0123	0,0120	0,0014
VK	5,98%	6,16%	12,28%	5,54%	5,98%	8,14%	5,33%	5,72%	6,55%

Ze souhrnných výsledků je patrné, že hmotnosti jednotlivých výběrů byly opět velmi homogenní, co se hmotnosti týče. Variační koeficient nepřesahuje 6 %, v směru absolutní změny hmotnosti největší variabilitu prokázala stejně jako u buku teplota 100 °C, v porovnání s ním je tato hodnota ovšem třetinová, rovnající se 12,3 %.



Obr. 9: Závislost změny hmotnosti na teplotě pro smrk

Na předchozím obrázku č. 9 vidíme závislost změny hmotnosti od působící teploty. Lineární regresí jsou proloženy střední hodnoty hmotností. Nejpozvolnější, podle očekávání, je trend teploty 100 °C rovnající se $-1,08 \cdot 10^{-4} \text{ g/1 } ^\circ\text{C}$. Mezi 150 a 180 °C je stejně jako u buku pozorovatelná mírná diference, při teplotě 180 °C vykázaly vzorky podle regrese v průměru o 6,5% vyšší úbytek hmotnosti oproti teplotě 150°C.



Obr. 10: Krabicový graf relativních změn hmotností pro smrk

Krabicový graf na obrázku č. 10 ukazuje rozložení a rozptyl hodnot změn hmotnosti vlivem tepelné úpravy. Konkrétní hodnoty kvartilů jsou uvedeny v tabulce č. 13. Statistické vyhodnocení shod rozptylů a středních hodnot je uvedeno níže.

Tab. 13: Hodnoty kvartilů rozptylů změn hmotností pro smrk

	100°C	150°C	180°C
max	4,54%	8,46%	10,99%
75%	3,21%	7,49%	9,54%
median	3,00%	6,95%	9,02%
25%	2,72%	6,49%	8,64%
min	2,33%	5,68%	7,52%

Tab. 14: F-test pro změny hmotností u smrku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl						
	100°C	150°C	100°C	180°C	150°C	180°C
Stř. hodnota	0,0068737	0,01610135	0,0068737	0,02086071	0,01610135	0,02086071
Rozptyl	3,7202E-07	1,2175E-06	3,7202E-07	1,3791E-06	1,2175E-06	1,3791E-06
Pozorování	36	36	36	36	36	36
Rozdíl	35	35	35	35	35	35
F	0,30554932		0,25976106		0,88287241	
P(F<=f) (1)	0,14%		0,01%		31,73%	
F krit (1)	0,56910677		0,56910677		0,56910677	

Z výsledků F-testu pro rozptyl v tabulce č. 14 je patrné, že shodnost rozptylů byla potvrzena mezi soubory 150 a 180 °C s poměrně vysokou shodou. V případě ostatních kombinací teplot byla nulová hypotéza zamítnuta.

Jak se dalo předpokládat z obrázku č. 10, tak mezi středními hodnotami změn hmotností tepelnou úpravou nebyla v ani jednom případě prokázána statisticky významná shoda. Můžeme tedy konstatovat, že tepelná úprava při námi zvolených teplotách má jednoznačný vliv na úbytek hmotnosti, přičemž se zvyšující se teplotou dosahujeme výraznějších úbytků.

Tab. 15: T-testy s rovností a nerovností rozptylů pro změny hmotností u smrku

Dvouvýběrový t-test s nerovností rozptylů					Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů		
	100°C	150°C	100°C	180°C		150°C	180°C
Stř. hodnota	0,006873699	0,016101352	0,006873699	0,020860707	Stř. hodnota	0,016101352	0,020860707
Rozptyl	3,7202E-07	1,21754E-06	3,7202E-07	1,37907E-06	Rozptyl	1,21754E-06	1,37907E-06
Pozorování	36	36	36	36	Pozorování	36	36
Hyp. Δ stř. hod.	0		0		Spol. rozptyl	1,29831E-06	
Rozdíl	55		53		Hyp. Δ stř. hod.	0	
t Stat	-43,91404812		-63,41933455		Rozdíl	70	
P(T<=t) (1)	8,23326E-45		5,81243E-52		t Stat	-17,72129956	
t krit (1)	1,673033965		1,674116237		P(T<=t) (1)	6,98634E-28	
P(T<=t) (2)	1,65E-41		1,16E-46		t krit (1)	1,666914479	
t krit (2)	2,004044783		2,005745995		P(T<=t) (2)	1,40E-24	
					t krit (2)	1,994437112	

5.3.Sorpční isotermy pro buk

Tab. 16: Výsledné hodnoty RVD při různých stupních tepelné úpravy u buku

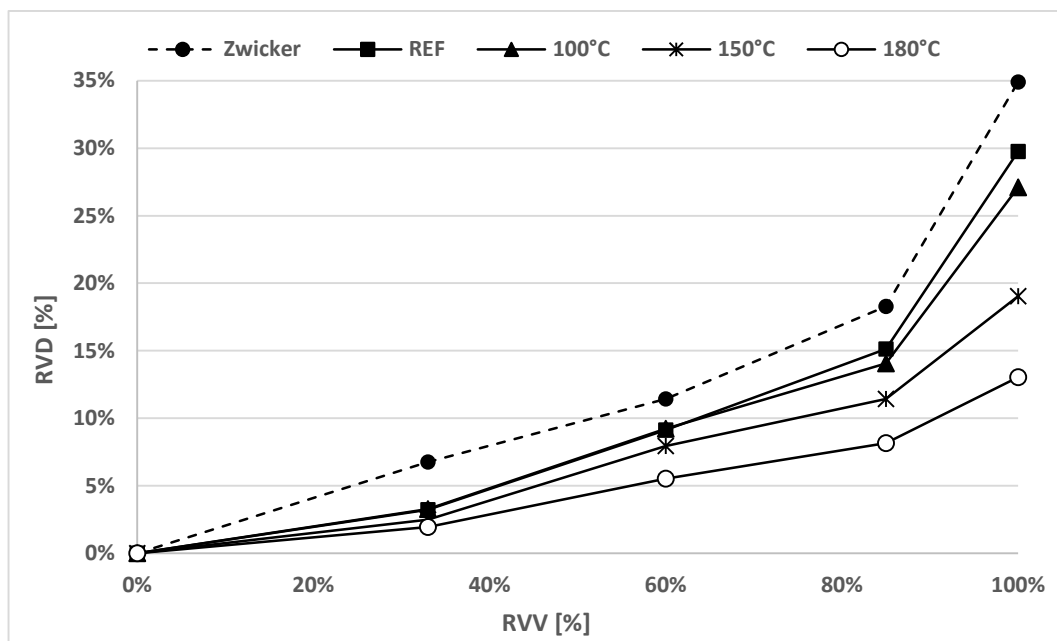
	REF	100°C	150°C	180°C
RVD 33%	2,87%	3,09%	0,89%	1,24%
	4,58%	2,38%	2,16%	2,96%
	2,52%	3,07%	2,46%	1,62%
	4,53%	2,19%	4,01%	1,33%
	2,58%	3,91%	3,22%	3,69%
	3,41%	3,75%	2,47%	1,21%
	2,50%	2,23%	1,78%	1,25%
	2,35%	4,01%	2,60%	1,56%
	2,49%	5,78%	1,79%	1,50%
	4,44%	2,24%	3,54%	3,15%
min	2,35%	2,19%	0,89%	1,21%
max	4,58%	5,78%	4,01%	3,69%
průměr	3,23%	3,27%	2,49%	1,95%
sm.odch	0,89%	1,08%	0,87%	0,89%
VK	27,60%	33,06%	35,05%	45,55%
RVD 85%	15,05%	16,25%	10,81%	9,73%
	14,13%	12,05%	11,33%	8,70%
	15,72%	14,45%	10,58%	5,17%
	14,95%	13,94%	11,26%	8,07%
	14,51%	13,69%	11,64%	9,14%
	12,83%	13,53%	10,15%	7,95%
	15,75%	14,18%	11,70%	7,78%
	15,02%	14,04%	13,70%	8,50%
	17,79%	14,27%	11,28%	7,60%
	15,61%	14,33%	11,79%	8,94%
min	12,83%	12,05%	10,15%	5,17%
max	17,79%	16,25%	13,70%	9,73%
průměr	15,14%	14,07%	11,42%	8,16%
sm.odch	1,21%	0,98%	0,91%	1,18%
VK	8,02%	6,94%	7,93%	14,45%
RVD 60%	8,22%	9,59%	7,13%	6,33%
	8,84%	8,12%	8,58%	3,73%
	9,92%	9,31%	7,96%	5,81%
	8,58%	8,72%	8,83%	7,69%
	10,36%	8,03%	7,16%	4,87%
	8,36%	9,28%	8,51%	6,69%
	8,40%	10,55%	7,69%	7,46%
	9,41%	8,06%	8,20%	4,02%
	10,89%	10,68%	6,76%	3,89%
	8,41%	10,06%	8,54%	4,85%
min	8,22%	8,03%	6,76%	3,73%
max	10,89%	10,68%	8,83%	7,69%
průměr	9,14%	9,24%	7,94%	5,53%
sm.odch	0,91%	0,95%	0,68%	1,40%
VK	9,91%	10,25%	8,63%	25,28%
RVD 100%	29,27%	25,12%	17,13%	12,60%
	26,68%	28,28%	18,18%	13,02%
	30,43%	26,23%	19,49%	13,21%
	33,98%	26,88%	19,26%	14,51%
	29,27%	26,46%	20,77%	13,40%
	31,22%	30,02%	17,82%	13,67%
	31,33%	25,35%	20,83%	11,35%
	30,02%	26,13%	18,62%	13,83%
	23,65%	29,30%	17,41%	11,95%
	31,62%	27,20%	20,84%	12,77%
min	23,65%	25,12%	17,13%	11,35%
max	33,98%	30,02%	20,84%	14,51%
průměr	29,75%	27,10%	19,03%	13,03%
sm.odch	2,72%	1,55%	1,36%	0,88%
VK	9,13%	5,71%	7,13%	6,71%

Tabulka č. 16 zobrazuje vypočítané hodnoty RVD pro jednotlivé teploty při daných RVV. Z VK vidíme, že při všech vlhkostech kromě MH vykazuje největší variabilitu teplotní soubor 180°C. Při vlhkostech na MH jsou hodnoty poměrně vyrovnané, nejvyšší VK vykazují referenční hodnoty, nicméně i ty se drží pod hranicí 10%.

Tab. 17: Průměrné hodnoty RVD buku

RVV	Zwicker	REF	100°C	150°C	180°C
0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
33%	6,77%	3,23%	3,27%	2,49%	1,95%
60%	11,42%	9,14%	9,24%	7,94%	5,53%
85%	18,29%	15,14%	14,07%	11,42%	8,16%
100%	34,90%	29,75%	27,10%	19,03%	13,03%

Tabulka uvádí vypočítané RVD pro dřevo buku. V prvním sloupci výsledků jsou uvedeny pro srovnání literární hodnoty stanovené na základě rovnice (10) podle de Boer-Zwickerovy sorpční isotermy. Lepší pochopení vzájemných rozdílů mezi hodnotami je z následujícího obrázku č. 12.



Obr. 11: Sorpční isotermy buku

Na obrázku č. 12 pozorujeme porovnání námi vypočítaných čtyř sorpčních isoterem, doplněné o isoterma stanovenou z hodnot z literatury. Na první pohled jsou vidět výrazné poměrně nízké hodnoty RVD při vlhkosti vzduchu 33 %, jež jsou oproti hodnotám literárním takřka poloviční. Isotherma referenční v následujícím průběhu kopíruje literární data, přičemž v průměru dosahuje o 3 % nižší RVD. Na MH je malá, 2 % diference sledovatelná u dřeva upraveného při 100 °C a dřevem neupraveným. Soubor 150 °C dosahuje na MH již výrazného snížení navlhavosti o celých 10% oproti refenci, při teplotě 180 °C je tento rozdíl navýšen o dalších 7 % na konečnou RVD 13 %.

Tab. 18: F-test RVD pro vybrané teploty a RVV u buku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl								
	RVV 85%				RVV 100%			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
Stř. hodnota	0,151355	0,14072	0,114248	0,08159	0,297476	0,270969	0,190348	0,130324
Rozptyl	0,000164	0,000106	9,12E-05	0,000154	0,000819	0,000266	0,000205	8,51E-05
Pozorování	10	10	10	10	10	10	10	10
Rozdíl	9	9	9	9	9	9	9	9
F	1,545815		0,590828		3,083425		2,405615	
P(F<=f) (1)	26,33%		22,26%		5,44%		10,36%	
F krit (1)	3,178893		0,314575		3,178893		3,178893	

Z f-testů je vidět, že nulová hypotéza o shodnosti rozptylů nebyla zamítnuta, čili vzorky referenční s teplotou 100 °C a teploty 150 se 180 °C vykazují od RVV 85 % do MH stejné rozložení rozptylů naměřených hodnot RVD.

Tab. 19: T-test s rovností rozptylů RVD pro vybrané teploty a RVV u buku

Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů								
	RVV 85%				RVV 100%			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
Stř. hodnota	0,151355	0,14072	0,114248	0,08159	0,297476	0,270969	0,190348	0,130324
Rozptyl	0,000164	0,000106	9,12E-05	0,000154	0,000819	0,000266	0,000205	8,51E-05
Pozorování	10	10	10	10	10	10	10	10
Spol. rozptyl	0,000135		0,000123		0,000542		0,000145	
Hyp. Δ stř. hod.	0		0		0		0	
Rozdíl	18		18		18		18	
t Stat	2,047205		6,589834		2,545013		11,15011	
P(T<=t) (1)	2,78%		1,72E-06		1,02%		8,16E-10	
t krit (1)	1,734064		1,734064		1,734064		1,734064	
P(T<=t) (2)	5,55%		3,45E-06		2,03%		1,63E-09	
t krit (2)	2,100922		2,100922		2,100922		2,100922	

Co se týče středních hodnot RVD, tak shoda byla nalezena pouze mezi referencí a 100 °C v případě oboustranného testu při RVV 85 %, ve všech ostatních případech bylo přistoupeno na alternativní hypotézu s konstatováním, že mezi porovnávanými soubory existují statisticky významné difference v naměřených hodnotách.

5.4. Sorpční isotermy pro smrk

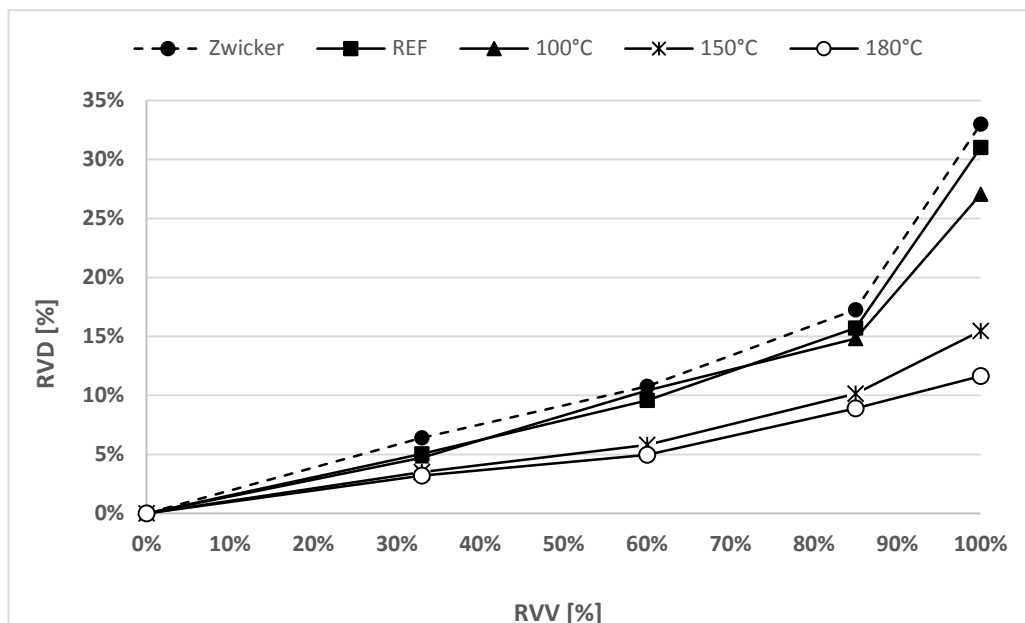
Tab. 20: Výsledné hodnoty RVD při různých stupních tepelné úpravy u smrku

	REF	100°C	150°C	180°C		REF	100°C	150°C	180°C
RVD 33%	4,29%	3,98%	3,31%	3,85%	RVD 60%	8,59%	8,75%	5,95%	3,78%
	6,20%	4,41%	2,55%	3,05%		10,36%	11,95%	6,78%	3,39%
	3,97%	5,39%	4,12%	3,42%		8,37%	8,40%	5,33%	5,36%
	4,40%	4,62%	2,50%	3,49%		10,57%	8,46%	4,31%	4,07%
	5,24%	5,22%	3,91%	3,00%		10,53%	11,28%	6,69%	5,08%
	3,73%	3,46%	3,69%	3,11%		8,96%	11,57%	4,56%	5,02%
	6,02%	4,22%	2,97%	3,06%		9,80%	10,51%	7,45%	6,58%
	4,83%	5,13%	4,86%	3,79%		10,47%	10,15%	4,41%	5,37%
	5,73%	5,91%	3,36%	3,19%		9,47%	11,45%	5,46%	4,78%
	5,95%	4,82%	3,70%	1,95%		8,63%	11,54%	7,12%	6,11%
min	3,73%	3,46%	2,50%	1,95%	min	8,37%	8,40%	4,31%	3,39%
max	6,20%	5,91%	4,86%	3,85%	max	10,57%	11,95%	7,45%	6,58%
průměr	5,04%	4,72%	3,50%	3,19%	průměr	9,57%	10,41%	5,81%	4,95%
sm.odch	0,87%	0,69%	0,69%	0,51%	sm.odch	0,84%	1,32%	1,11%	0,95%
VK	17,23%	14,64%	19,62%	15,85%	VK	8,78%	12,73%	19,08%	19,13%
RVD 85%	16,23%	15,75%	10,19%	8,86%	RVD 100%	31,61%	26,67%	16,42%	10,98%
	15,61%	15,35%	9,88%	8,49%		30,77%	27,78%	16,20%	13,27%
	15,22%	14,65%	10,15%	8,84%		30,38%	26,71%	15,77%	11,97%
	14,46%	14,62%	10,20%	8,54%		30,70%	25,81%	16,03%	12,41%
	16,44%	16,12%	10,29%	8,20%		29,61%	25,77%	15,79%	12,03%
	16,14%	14,17%	9,92%	8,63%		31,13%	28,08%	15,77%	11,24%
	16,23%	12,65%	10,93%	9,77%		31,02%	27,24%	16,06%	9,05%
	15,21%	13,81%	10,14%	9,52%		32,29%	27,02%	14,44%	11,76%
	14,98%	15,47%	9,83%	8,82%		30,50%	26,77%	14,92%	12,31%
	16,54%	15,63%	9,91%	9,21%		32,05%	28,75%	13,17%	11,37%
min	14,46%	12,65%	9,83%	8,20%	min	29,61%	25,77%	13,17%	9,05%
max	16,54%	16,12%	10,93%	9,77%	max	32,29%	28,75%	16,42%	13,27%
průměr	15,71%	14,82%	10,15%	8,89%	průměr	31,01%	27,06%	15,46%	11,64%
sm.odch	0,67%	1,01%	0,30%	0,46%	sm.odch	0,77%	0,90%	0,95%	1,07%
VK	4,28%	6,79%	2,98%	5,15%	VK	2,47%	3,31%	6,14%	9,15%

Pro vypočítané RVD smrku jsou překvapující velmi nízké variance hodnot zejména při dvou nejvyšších RVV, kdy v případě MH se referenční vzorky společně s teplotou 100 °C pohybují s VK do 3,3 %! Průměrné hodnoty poté můžeme vidět v tabulce č. 21. Z ní lze již vyčíst pozitivní vliv teplot nad 150 °C na snížení navlhavosti již při nižších RVV. Lepšího pochopení souvislostí mezi jednotlivými daty lze vyčíst z obrázku č. 13.

Tab. 21: Průměrné hodnoty RVD smrku

RVV	Zwicker	REF	100°C	150°C	180°C
0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
33%	6,39%	5,04%	4,72%	3,50%	3,19%
60%	10,77%	9,57%	10,41%	5,81%	4,95%
85%	17,26%	15,71%	14,82%	10,15%	8,89%
100%	33,00%	31,01%	27,06%	15,46%	11,64%



Obr. 12: Sorpční isotermy smrku

Při srovnání sorpčních isoterem smrku na obrázku č. 13 nejprve pozorujeme vyrovnané až takřka totožné průběhy reference a 100 °C s literární vypočtenou isothermou, a posléze taktéž vyrovnaný trend mezi 150 a 180 °C, kdy k většímu vzájemnému rozdílu dochází až na MH. Pro ověření, zda jsou mezi naměřenými daty statisticky významné shody, jsou dále provedeny f-testy a t-testy pro RVV 85 a 100 %.

Tab. 22: F-test RVD pro vybrané teploty a RVV u smrku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl								
	RVV 85%				RVV 100%			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
Stř. hodnota	0,157056	0,148221	0,101453	0,088875	0,310057575	0,270594	0,154567	0,116402
Rozptyl	5,03E-05	0,000113	1,02E-05	2,33E-05	6,51662E-05	8,92E-05	0,0001	0,000126
Pozorování	10	10	10	10	10	10	10	10
Rozdíl	9	9	9	9	9	9	9	9
F	0,446792		0,436854		0,730555667		0,794666	
P(F<=f) (1)	12,29%		11,66%		32,38%		36,88%	
F krit (1)	0,314575		0,314575		0,314574906		0,314575	

Analýza prokázala, že pro obě výše uvedené RVV existuje shoda v rozptylech RVD mezi referenčními vzorky a 100 °C a taktéž mezi 150 a 180 °C, kde je shoda poměrně význačná. Na tomto základě byly pro dané výběry provedeny i t-testy s rovnostmi rozptylů (tab. 23), z nichž nicméně vidíme, že ve všech možnostech existuje mezi daty statisticky významný rozdíl, měřená data se tedy ve střední hodnotě RVD liší.

Tab. 23: T-test s rovností rozptylů RVD pro vybrané teploty a RVV u smrku

Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů								
	RVV 85%				RVV 100%			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
Stř. hodnota	0,157056	0,148221	0,101453	0,088875	0,310057575	0,270594	0,154567	0,116402
Rozptyl	5,03E-05	0,000113	1,02E-05	2,33E-05	6,51662E-05	8,92E-05	0,0001	0,000126
Pozorování	10	10	10	10	10	10	10	10
Spol. rozptyl	8,14E-05		1,67E-05		7,71836E-05		0,000113	
Hyp. Δ stř. hod.	0		0		0		0	
Rozdíl	18		18		18		18	
t Stat	2,189626		6,8723		10,04430542		8,022879	
P(T<=t) (1)	2,10%		9,93E-07		4,17E-09		1,18E-07	
t krit (1)	1,734064		1,734064		1,734063607		1,734064	
P(T<=t) (2)	4,20%		1,99E-06		8,34E-09		2,35E-07	
t krit (2)	2,100922		2,100922		2,10092204		2,100922	

Při pohledu na výsledky t-testu můžeme konstatovat, že na rozdíl od buku, kde byla prokázána shoda střední hodnoty reference a 100 °C, u smrku byly ve všech testovaných případech potvrzeny statisticky významné rozdíly. Můžeme tedy říci, že tepelná úprava při daných teplotách má významný vliv na pokles navlhavosti při RVV nad hranicí 85 %.

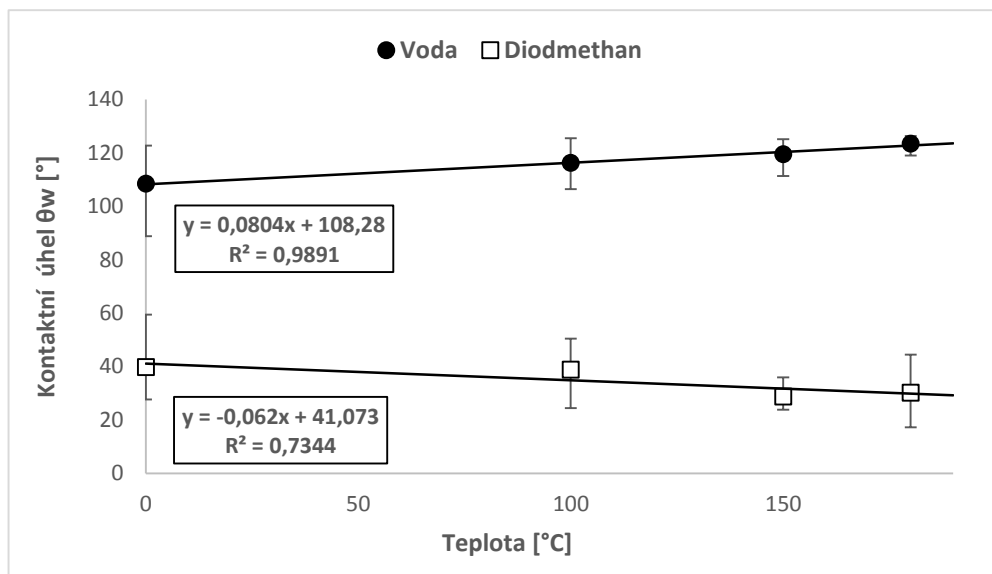
5.5. Kontaktní úhel smáčení

Při měření smáčivosti povrchu dřeva byl u obou kapalných standardů v prvním kroku vypočítán z hodnot θ_0 a θ_u kontaktní úhel odpovídající ideálně hladkému povrchu θ_w . Jeho hodnoty jsou pro obě dřeviny uvedeny pomocí popisné statistiky v následujících tabulkách.

Tab. 24: Popisná statistika kontaktních úhlů ideálně hladkého povrchu θ_w pro smrk

	Voda				Diodmethan			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
n [ks]	12	12	6	7	12	12	8	12
Průměr [°]	108,45	116,26	119,48	123,50	39,83	38,78	28,76	30,23
Sm.Odch.	11,84	4,97	4,73	2,86	8,59	6,74	3,88	8,70
Max [°]	122,76	125,54	125,10	126,30	59,40	50,40	36,00	44,40
Min [°]	88,80	106,40	111,40	119,00	27,70	24,40	23,80	17,20
VK	10,9%	4,3%	4,0%	2,3%	21,6%	17,4%	13,5%	28,8%

Z tabulky pro smrk můžeme vyčíst dosti malou variabilitu stanovovaných úhlů u tepelně ošetřeného dřeva v případě vody. Variační koeficient zde nepřesahuje 5 %. V případě nepolárního kapalného standardu je variabilita soborů řádově větší, VK dosahuje hodnot od 13,5 do necelých 29 %. Trend vývoje hodnot pro obě kapaliny zobrazuje následující obrázek.



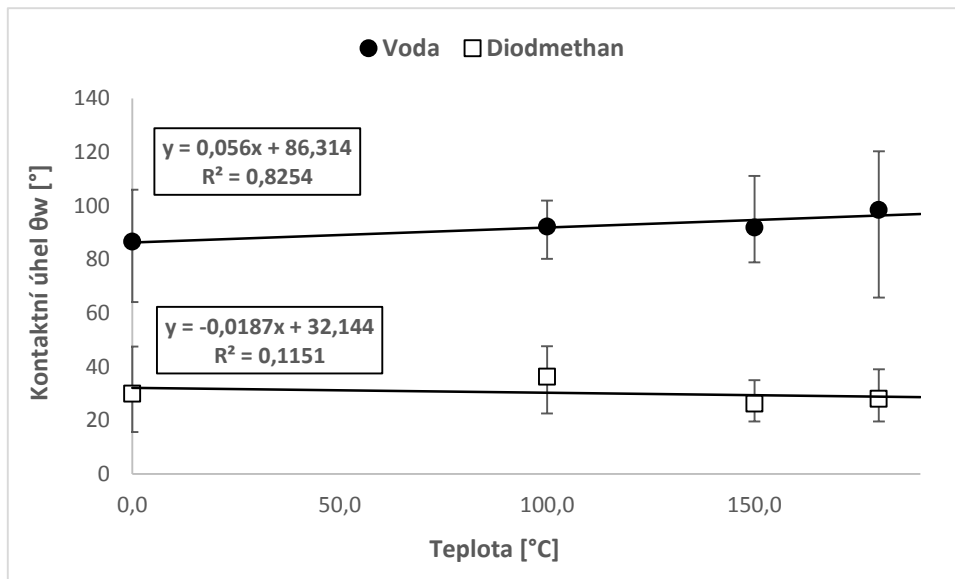
Obr. 13: Závislost kontaktního úhlu θ_w velikosti tepelné úpravy pro smrk

Na obrázku pozorujeme trend vývoje kontaktního úhlu θ_w pro oba kapalně standardy v závislosti na stupni tepelné úpravy. V případě vody vidíme takřka lineární závislost - koef. determinace 98,9 %, odpovídající hodnotě $0,8^\circ/10^\circ\text{C}$. U diiodmethanu, jakožto nepolární složky, je trend vývoje opačný, s tepelnou úpravou θ_w klesá a to v průměru o $0,62^\circ/10^\circ\text{C}$. R^2 o něco nižší než u vody, konkrétně 73 %.

Tab. 25: Popisná statistika kontaktních úhlů ideálně hladkého povrchu θ_w pro buk

	Voda				Diodmethan			
	REF	100°C	150°C	180°C	REF	100°C	150°C	180°C
n [ks]	12	12	12	12	12	12	10	12
Průměr [°]	86,63	92,25	91,94	98,51	30,00	36,25	26,25	28,02
Sm.Odch.	11,95	5,65	9,20	12,97	9,49	8,35	5,09	5,20
Max [°]	106,01	101,98	111,10	120,28	47,50	47,60	35,00	39,00
Min [°]	64,14	80,21	78,95	65,80	15,60	22,50	19,60	19,50
VK	13,8%	6,1%	10,0%	13,2%	31,6%	23,0%	19,4%	18,5%

Buk na první pohled vykázal v rozložení hodnot obdobnou varianci jako smrk, tedy že v případě vody jsou VK zhruba o polovinu nižší než u diiodmethanu. U obou kapalin je výrazně vysoká směrodatná odchylka u referenčních vzorků, velkého rozptylu hodnot bylo dosaženo také u souboru 180° smáčeného vodou.



Obr. 14: Závislost kontaktního úhlu θ_w velikosti tepelné úpravy pro buk

Trendy obou kapalin jsou totožné jako u druhé dřeviny, ovšem s pozvolnějším průběhem. U vody je spolehlivost vykreslené závislosti rovna 82,5 % s přírůstkem $0,56^\circ/10^\circ\text{C}$. Kvalita zjištěné závislosti v případě diiodmethanu je i přes malé rozptyly hodnot velmi nízká, když dosahuje 11,5 %. Hodnoty klesají asi o 30 % méně než v případě smrku, přesněji o $-0,19^\circ/10^\circ\text{C}$.

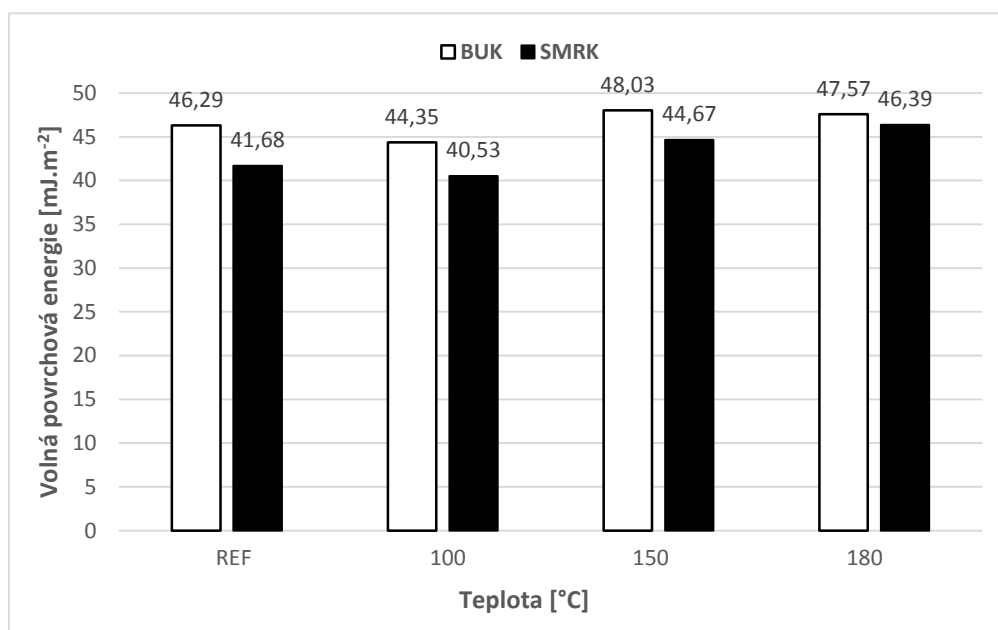
5.6. Volná povrchová energie

Při měření smáčivosti jsme narazili na jeden zásadní problém, že diiodmethan vykázal na příčné rovině u všech vzorků téměř dokonalé smáčení, přičemž úhel θ_0 byl roven θ_u . Samotný proces smáčení navíc trval ve zlomcích sekund, proto jsme pro výpočet složek volné povrchové energie kapaliny přistoupili na metodiku, kdy jsme úhel θ_w považovali za totožný s úhlem v čase t_0 .

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty stanovených velikostí volné povrchové energie podle Neumanna pro smrk a buk. Zvýrazněné hodnoty značí odlehlá měření, ležící za hranicemi 5 % kvantilů normálního rozdělení. Pozorujeme v ní dosti malou variabilitu měřených dat, nepřesahující u variačního koeficientu hodnotu 11 %. Z průměrných hodnot vychází graf na obrázku č. 15.

Tab. 26: Stanovené hodnoty VPE [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$] a popisná statistika

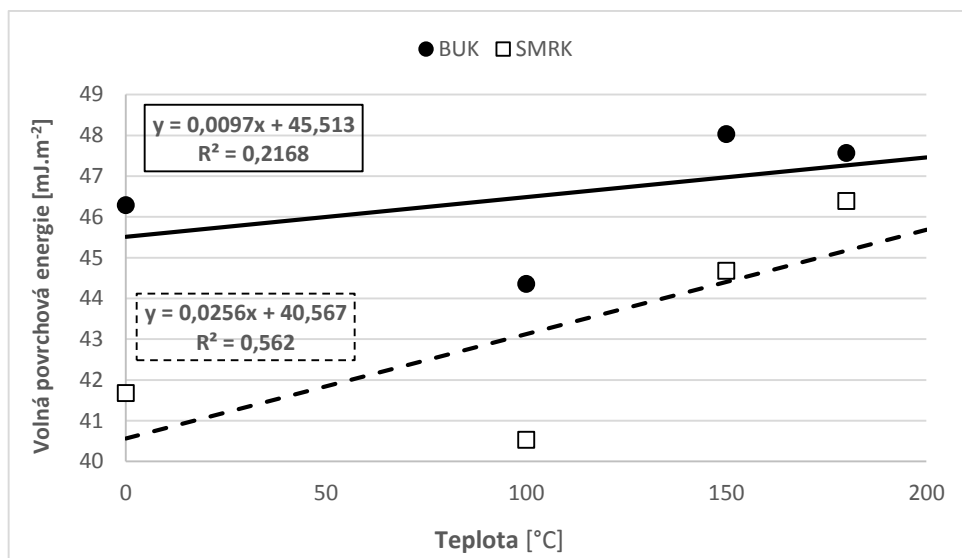
BUK					SMRK				
REF	100°C	150°C	180°C		REF	100°C	150°C	180°C	
43,49	45,25	39,96	46,97		40,70	39,50	37,53	38,86	
45,90	47,01	46,96	49,26		30,83	40,49	46,21	47,51	
53,28	41,73	48,82	56,51		42,24	34,77	44,37	45,70	
55,65	38,31	48,48	44,92		39,99	43,66	48,40	49,73	
59,33	42,13	52,99	46,91		44,67	39,43	46,85	48,16	
41,00	44,65	50,42	46,92		43,03	40,78	45,75	47,06	
49,98	49,30	47,64	49,78		45,43	41,23		40,14	
38,72	40,98	46,56	45,77		43,34	41,18			
50,23	41,66	50,12	45,78		34,71	42,48			
51,05	43,42	48,69	43,16		46,46	34,40			
45,74	48,04	47,69	48,63		40,32	41,58			
50,47	49,72		46,18		37,55	46,84			
n [ks]	12	12	11	12	n [ks]	12	12	6	7
Průměr	46,29	44,35	48,03	47,57	Průměr	41,68	40,53	44,85	46,39
Sm.odch.	4,25	3,45	3,08	3,23	Sm.odch.	3,33	3,27	3,49	3,04
Max	51,05	49,72	52,99	56,51	Max	46,46	46,84	48,40	49,73
Min	38,72	38,31	39,96	43,16	Min	34,71	34,40	37,53	40,14
VK	9,92%	7,77%	6,42%	6,78%	VK	7,99%	8,08%	7,78%	6,56%



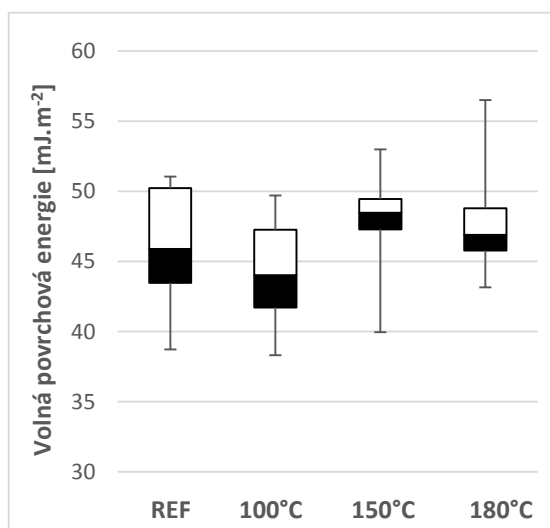
Obr. 15: Sloupcový graf průměrných hodnot VPE pro smrk a buk

Na obrázku pozorujeme to, co z tabulky č. 26 na první pohled zcela patrné není, tedy vzájemný poměr dosažených hodnot mezi oběma dřevinami. Je vidět, že buk dosahuje při všech teplotních úpravách vyšších hodnot než smrk, přičemž se zvyšující se teplotou tepelné úpravy se vzájemná diference zmenšuje. Data jsou zpracována z průměrných hodnot. Přesnější vývoj trendu je lépe vidět na obrázku č. 16. Z něho lze vypožorovat, že VPE u obou dřevin s teplotní úpravou stoupá a to i přes to, že mezi vzorky bez úpravy a úpravou 100 °C byl zjištěn nepřímo úměrný trend. Přesnější regrese dosahuje smrk

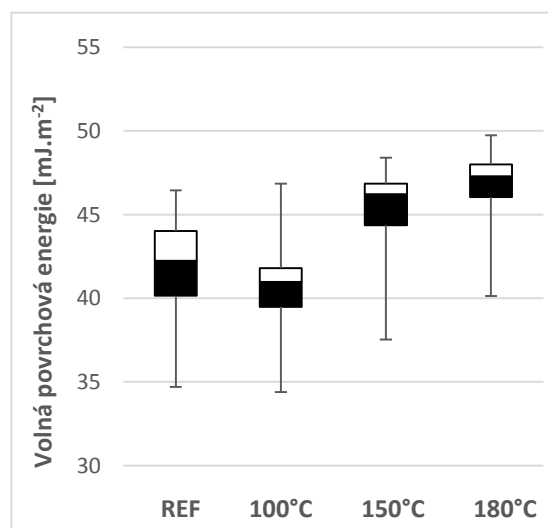
(R^2 bežná 70 %), oproti tomu přesnost závislost pro buk se podařilo vysvětlit z 22 %. VPE v konečném průměrném měřítku roste o $0,97\text{mJ}/\text{m}^2$ pro BK a $3,08\text{mJ}/\text{m}^2$ pro SM na každých $100\text{ }^\circ\text{C}$ tepelné úpravy.



Obr. 16: Závislost změny VPE na teplotě pro buk a smrk



Obr. 17: Rozptyl hodnot VPE buku



Obr. 18: Rozptyl hodnot VPE smrku

Na obrázcích pozorujeme rozptyly stanovených hodnot VPE buku (17) a smrku (18). Na první pohled je pozorovatelná jistá podoba rozptylů mezi referencí a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a mezi $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $180\text{ }^\circ\text{C}$, a to pro obě dřeviny. Rozptyl se většinou pohybuje mezi $10\text{--}15\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, nejmenší je pozorovatelný u smrku při $180\text{ }^\circ\text{C}$, což odpovídá i VK 6,5 % z tabulky č. 26. Do jaké míry jsou rozdíly, případně shody mezi jednotlivými teplotami statisticky významné, je posuzováno v následujících kapitolách.

5.6.1. Statistické vyhodnocení VPE pro buk

Tab. 27: F-test pro rozptyl VPE u buku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl						
	<i>REF</i>	<i>100</i>	<i>REF</i>	<i>150</i>	<i>REF</i>	<i>180</i>
Stř. hodnota	46,28576	44,35033	46,28576	48,02993	46,28576	47,56588
Rozptyl	20,36256	12,97053	20,36256	10,46106	20,36256	11,36123
Pozorování	9	12	9	11	9	12
Rozdíl	8	11	8	10	8	11
F	1,56991		1,94651		1,79229	
P(F<=f) (1)	23,93%		16,01%		18,22%	
F krit (1)	2,94799		3,07166		2,94799	
	<i>100</i>	<i>150</i>	<i>100</i>	<i>180</i>	<i>150</i>	<i>180</i>
Stř. hodnota	44,35033	48,02993	44,35033	47,56588	48,02993	47,56588
Rozptyl	12,97053	10,46106	12,97053	11,36123	10,46106	11,36123
Pozorování	12	11	12	12	11	12
Rozdíl	11	10	11	11	10	11
F	1,23989		1,14165		0,92077	
P(F<=f) (1)	37,11%		41,50%		45,21%	
F krit (1)	2,94296		2,81793		0,33979	

Z výsledků F-testů vyplynulo, že nulová hypotéza o shodnosti rozptylů VPE byla mezi všemi hodnotami tepelné úpravy potvrzena, neboť pravděpodobnost ve všech případech překračuje hranici hodnoty α , stanovenou 5 %.

Podle výsledků t-testu lze konstatovat, že statisticky významný rozdíl hodnot VPE lze pozorovat mezi teplotami 100 a 150 °C a mezi 100 a 180 °C, a to jak pro jednostranný, tak oboustranný test. Pozoruhodné při tom je, že diference nebyla prokázána mezi referencí a 180 °C, kde by se teoreticky dala nejvíce předpokládat. Pohlédneme-li ale na obrázek č. 28, uvidíme, že střední hodnoty mají střídavý charakter a mezi těmito teplotami existuje jen velmi malý rozdíl. Velmi výrazná shoda z hlediska pravděpodobnosti je u oboustranného testu mezi soubory 150 a 180 °C- 74 %.

Tab. 28: T-test na střední hodnotu VPE u buku

Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů						
	REF	100	REF	150	REF	180
Stř. hodnota	46,28576	44,35033	46,28576	48,02993	46,28576	47,56588
Rozptyl	20,36256	12,97053	20,36256	10,46106	20,36256	11,36123
Pozorování	9	12	9	11	9	12
Spol. rozpt.	16,08296		14,86173		15,15126	
Hyp. Δ stř.hod.	0		0		0	
Rozdíl	19		18		19	
t Stat	1,09446		-1,00660		-0,74581	
P(T<=t) (1)	14,37%		16,37%		23,25%	
t krit (1)	1,72913		1,73406		1,72913	
P(T<=t) (2)	28,74%		32,75%		46,49%	
t krit (2)	2,09302		2,10092		2,09302	

	100	150	100	180	150	180
Stř. hodnota	44,35033	48,02993	44,35033	47,56588	48,02993	47,56588
Rozptyl	12,97053	10,46106	12,97053	11,36123	10,46106	11,36123
Pozorování	12	11	12	12	11	12
Spol. rozpt.	11,77554		12,16588		10,93258	
Hyp. Δ stř.hod.	0		0		0	
Rozdíl	21		22		21	
t Stat	-2,56882		-2,25819		0,33622	
P(T<=t) (1)	0,89%		1,71%		37,00%	
t krit (1)	1,72074		1,71714		1,72074	
P(T<=t) (2)	1,79%		3,42%		74,00%	
t krit (2)	2,07961		2,07387		2,07961	

5.6.2. Statistické vyhodnocení VPE pro smrk

Tab. 29: F-test pro rozptyl VPE u smrku

Dvouvýběrový F-test pro rozptyl						
	REF	100	REF	150	REF	180
Stř. hodnota	40,77137	40,52925	40,77137	44,85230	40,77137	46,38558
Rozptyl	20,90851	11,69276	20,90851	14,60337	20,90851	11,10415
Pozorování	12	12	12	6	12	6
Rozdíl	11	11	11	5	11	5
F	1,78816		1,43176		1,88295	
P(F<=f) (1)	17,47%		36,41%		25,11%	
F krit (1)	2,81793		4,70397		4,70397	

	100	150	100	180	150	180
Stř. hodnota	40,52925	44,85230	40,52925	46,38558	44,85230	46,38558
Rozptyl	11,69276	14,60337	11,69276	11,10415	14,60337	11,10415
Pozorování	12	6	12	6	6	6
Rozdíl	11	5	11	5	5	5
F	0,80069		1,05301		1,31513	
P(F<=f) (1)	35,11%		51,26%		38,55%	
F krit (1)	0,31212		4,70397		5,05033	

Statistika rozptylu VPE u smrku vychází stejně jako pro dřevinu buku, tedy ve všech případech byla potvrzena shoda napříč všemi hodnotami. Nejvýraznější je mezi 100 a 180 °C naopak nejmenší mezi referencí a 100 °C.

Analýza středních hodnot potvrdila statisticky významný rozdíl VPE pro soubory reference a 180 °C, 100 a 150, 100 a 180 a pro případ jednostranného testu i pro dvojici reference a 150 °C. Mezi dvěma nejvyššími teplotami tedy existuje velmi výrazná korelace jak rozptylů, tak středních hodnot, čímž můžeme usuzovat, že tepelná úprava dřeva smrku v tomto teplotním rozmezí nebude mít zásadní dopad na změnu VPE. Stejný závěr lze vyvodit i pro dřevo upravované 100 °C, které se v tomto ohledu v zásadě neliší od dřeva neupraveného.

Tab. 30: T-test na střední hodnotu VPE u smrku

Dvouvýběrový t-test s rovností rozptylů						
	REF	100	REF	150	REF	180
Stř. hodnota	40,77137	40,52925	40,77137	44,85230	40,77137	46,38558
Rozptyl	20,90851	11,69276	20,90851	14,60337	20,90851	11,10415
Pozorování	12	12	12	6	12	6
Spol. rozpt.	16,30063		18,93815		17,84465	
Hyp. Δ stř.hod.	0		0		0	
Rozdíl	22		16		16	
t Stat	0,14689		-1,87551		-2,65806	
P(T<=t) (1)	44,23%		3,95%		0,86%	
t krit (1)	1,71714		1,74588		1,74588	
P(T<=t) (2)	88,46%		7,91%		1,72%	
t krit (2)	2,07387		2,11991		2,11991	
	100	150	100	180	150	180
Stř. hodnota	40,52925	44,85230	40,52925	46,38558	44,85230	46,38558
Rozptyl	11,69276	14,60337	11,69276	11,10415	14,60337	11,10415
Pozorování	12	6	12	6	6	6
Spol. rozpt.	12,60232		11,50882		12,85376	
Hyp. Δ stř.hod.	0		0		0	
Rozdíl	16		16		10	
t Stat	-2,43554		-3,45255		-0,74074	
P(T<=t) (1)	1,35%		0,16%		23,79%	
t krit (1)	1,74588		1,74588		1,81246	
P(T<=t) (2)	2,69%		0,33%		47,59%	
t krit (2)	2,11991		2,11991		2,22814	

6. Diskuze

6.1. Tepelná úprava

První fáze experimentu byla zaměřena na úpravu dřeva třemi různými teplotami. Při porovnání obou dřevin, s nimiž bylo měření prováděno, jsme dospěli k závěru, že smrk vykázal ve všech fázích větší procentuální úbytek hmotnosti než buk. Tuto skutečnost můžeme připsat zejména většímu procentuálnímu zastoupení celulózy, kdy při teplotách okolo 150 °C dochází podle Reinprechta a Vidholdové (2008) k její dehydrataci a poklesu polymerizačního stupně, zejména u jejího amorfního podílu. Při porovnání regresí úbytků hmotností mezi 150 a 180 °C na obrázcích č. 7 a 9 pozorujeme u obou dřevin jejich takřka rovnoběžný průběh, což by znamenalo, že použitím těchto dvou teplot docílíme totožného úbytku hmotnosti. Podle regresních rovnic na stejných obrázcích jistou diferenci pozorovat můžeme, průkaznější vysvětlení se nám ovšem naskýtá při pohledu na výsledky t-testů, které nám statisticky významný rozdíl potvrdily a to jak pro buk (tab. 11), tak pro smrk (tab. 15). Dřevo upravované 10 hodin při teplotě 100 °C ve výsledku vykázalo též jistou změnu hmotnosti, která v průměru dosáhla 1,6 % u BK (vk 19,3 %) a 3 % u SM (vk 13,7 %). U Smrku bychom tento úbytek mohli připsat částečnému odstranění pryskyřice a degradaci extraktivních látek, i tak jsou ovšem hodnoty vyšší oproti původnímu očekávání, kdy jsem osobně počítal se změnou okolo jednoho, max. 1,5 %.

Odborná literatura a současné vědecké práce se zabývají zkoumáním vlivu teploty povětšinou nad hranicí počátku termolýzy celulózy, případně ligninu, tedy nad 180 °C. Ekvivalentně tedy uveďme převzaté výsledky, jež uvádějí Esteves a Pereira (2009). Dřevo borovice, které bychom mohli porovnat s naším smrkovým, vykázalo při úpravě 205 °C úbytek hmotnosti o 7 % (8hod) a 5,7 % (4hod) a při 230 °C o 15,2 % (8hod) a 11,1 % (4hod). Konkrétní hodnoty uvádějí i přímo pro smrk, který při 180 °C (4hod) vykazoval změnu pouhé 1,5 %, ovšem při 225 °C (6hod) již celých 12,5 %. Srovnáme-li to s našim experimentem při 180 °C (10hod), výsledkem je úbytek 9,03 %. Ve všech ohledech je tedy tato změna na danou teplotu poměrně vysoká, přisuzovat bychom ji mohli snad nějaké vnitřní vadě, která pouhým okem nebyla při výběru vzorků patrná a mohla zapříčinit kupříkladu vyšší podíl amorfního podílu celulózy, který jak bylo uvedeno, se začíná degradovat již při teplotách okolo 150 °C. Dřevo buku při 180 °C vykázalo ztrátu hmotnosti o 5,98 %, pro srovnání uveďme zjištěná data pro břízu, tedy

dřevo anatomicky podobné buku. Ta při teplotě 200 °C vykazala změnu o 6,4 % (4hod) a 10,2 % (8hod) (Esteves et al. 2007).

I přes to, že vzorky byly po vyrobení protříděny na základě šířek letokruhů, jisté chyby měření jsme se dopustili již při výrobě, kdy jsme je vyrobili z jednoho kusu materiálu. Naměřená data se jevila jako poměrně homogenní s var. koef. okolo 12 %, ovšem existovala-li v původním materiálu určitá vada, např. na chemické úrovni, byla ve výsledku ve vzorcích stejnoměrně zastoupena a nejevila známky odlišnosti. Pro příště by tedy bylo dle mého názoru vhodné k experimentu použít dřevo z více stromů pro eliminaci chyb ukrytých v měření.

6.2. Navlhavost

Při vyhodnocení navlhavosti vycházejme z porovnání naměřených dat s literárními hodnotami, stanovenými podle deBoer-Zwickera. Zaměříme-li se nejprve na **buk**, zjistíme, že hodnoty referenční- tepelně neupraveného dřeva, poměrně přesně kopírují data literární s tím, že dosahují v průměru asi o 3 % nižší vlhkosti, ovšem při RVV 33 % vykazaly hodnotu asi poloviční. Těžko soudit, čím mohla tato odlišnost vzniknout, v úvahu by přicházel špatně připravený roztok v exsikátoru, který by nedosahoval deklarované RVV. S ohledem na to, že u smrku se ale tato diference neobjevila, na vině bude nejspíše opět nějaký defekt ve struktuře nebo složení dřeva. U buku si dále můžeme všimnout (tab. 17), že teploty 150 a 180 °C mají vliv na navlhavost již při nízkých teplotách RVV. Při RVV 60 % má buk upravený 100 °C dokonce vyšší příjem vody vázané než reference, i když jen o 0,1 %. Statisticky významná shoda střední hodnoty byla nalezena u oboustranného t-testu mezi referencí a 100 °C při RVV 85 %. Dovolil bych si tedy konstatovat, že pro tuto RVV teplota 100 °C ještě neovlivňuje zásadně navlhavost, nicméně na MH již pozorovatelný rozdíl je (2,5 %) a pomocí t-testu byl potvrzen i ze statistického hlediska. Došlo-li zde tedy ke změně navlhavosti, muselo dojít i k redukci jistého podílu sorpčních míst při takto „nízké“ teplotě, což se ovšem jeví jako málo pravděpodobné, nebo k nějaké jejich „blokaci“. Lépe odůvodnitelné je ovlivnění teplotami 150 a 180 °C, při nichž dochází jednoznačně k částečným změnám chemické struktury a redukci hydroxylových skupin. Významný rozdíl je pozorován už při 60 % RVV, tedy vlhkosti odpovídající obývané místnosti při pokojové teplotě- pro nejvyšší teplotu úpravy zde činí pokles navlhavosti necelá 4 %. Na MH je relativní změna oproti literatuře rovna 36 % pro 150 °C a 56 % pro 180 °C. U **smrku** si všimněme zásadních

odlišností oproti předchozí dřevině, konkrétně že smrk upravený 150 °C vykazuje výrazně nižší příjem vlhkosti již při RVV 60 %. Absolutní změna je zde 3,76 %, kdežto u buku jen 1,2 % oproti referenci, což opět souvisí s vyšším obsahem celulózy u smrku a jejího odbourávání od teplot okolo 150 °C, jak bylo uvedeno výše.

Porovnáním s hodnotami jinými než teoretickými dle deBoer-Zwickera uvidíme, k jakým závěrům dospěl např. Kamdem et al. (2002), upravující dřevo teplotami 200-260 °C po různě dlouhou dobu. Jeho výsledky s našimi experimentálními uvádí tabulka č. 31. Čísla značí pokles RVD [%] mezi referencí a dřevem upraveným.

Tab. 31: Srovnání změn navlhavosti s literaturou

RVV	66%	86%	MH	
SM	8 → 7	14 → 11	26 → 20	Kamden et al. (2002)
	9,6 → 5	15,7 → 9	31 → 11,6	experiment- 180°C
BK	10 → 5	14,5 → 8	21,8 → 12	Kamden et al. (2002)
	9,1 → 5	15,1 → 8,2	29,8 → 13	experiment- 180°C

Lépe srovnatelné jsou pro náš případ hodnoty, které naměřil Empmeier et al. (2001). Upravoval dřevo smrku při podobných teplotách jako v našem případě, i když po dobu „pouhých“ 4 hodin. Srovnání v následující tabulce.

Tab. 32: Srovnání změn navlhavosti s literaturou 2

RVV	30%	90%		
SM	8,7 → 7	19 → 15,7	160°C (4h)	Empmeier et al. (2001)
	5 → 3,5	15 → 10,2	150°C (10h)	experiment
	8,7 → 6,5	19 → 14,6	190°C (4h)	Empmeier et al. (2001)
	5 → 3,2	15 → 8,9	180°C (10h)	experiment

6.3. Kontaktní úhel smáčení a volná povrchová energie

Při snaze porovnat výsledky v této části s literaturou či jinými experimenty narazíme na zásadní problém, že veškerá takováto měření jsou prováděna na podélných rovinách. Pro náš experiment prováděný na příčné rovině se tedy nenašlo ekvivalentního srovnání, pro představu data alespoň porovnejme s hodnotami dostupnými pro radiální či tangenciální rovinu.

Zaměříme-li nejprve pozornost na proměnlivost stanovovaných úhlů, zjistíme, že u smrku při smáčení destilovanou vodou všechny tři úhly (θ_0 , θ_u , θ_w) se zvyšující se teplotou tepelné úpravy rostou. U buku je trend této přímé úměry narušen u úhlu ústupového mezi

teplotami 150 a 180 °C, kde je ovšem na vině zaznamenaná extrémní hodnota, způsobená např. anomálií povrchu. Vysvětlení této závislosti dle mého názoru plyne z úbytku hydroxylových skupin ve struktuře dřeva, čímž dochází k horšímu a pomalejšímu pojmání vody v čase a kapka na povrchu vytváří větší kontaktní úhel. K zajímavému zjištění jsme dospěli u smrku při úpravě 150 a 180 °C, kdy se povrch u destilované vody choval jako nedokonale nesmáčivý, samotný proces smáčení trval od 5 do 9 minut, přičemž počáteční úhel byl roven úhlu ústupovému a v průměru dosahoval 119° (150 °C) a 123,5° (180 °C). Takováto zvýšená hydrofobicita by šla vysvětlit řekněme „zapečením“ povrchu dřeva vlivem zvýšené teploty, kdy na jeho povrch vystoupí uvolněné extraktivní látky, příp. pryskyřice a dojde k jeho zneprůchodnění pro kapaliny. Další možností by mohla být samotná výroba vzorků, kdy při zkracování na kotoučové pile mohlo dojít jednak k zatlačení či jiné deformaci vláken příčného řezu, případně též k ovlivnění a „tepelné úpravě“ povrchu vlivem vysoké teploty pilového kotouče.

U nepolárního kapalného standardu v podobě diodmethanu jsme narazily na problém, kdy kapka na příčném řezu velmi rychle vsakovala (v řádech zlomků vteřiny) a bylo velmi obtížné zachytit úhel v čase t_0 , natož úhel ústupový. Z tohoto důvodu, že neexistovala diference mezi θ_0 a θ_u byl zvolen postup, kdy úhel θ_w nebyl stanovován na základě výpočtu, nýbrž byl pokládán za totožný s úhlem naměřeným. U smrku byl tento úhel mezi referencí a 100 °C takřka totožný, mezi 150 a 180 °C tvořil rozdíl 2°. U buku výsledky potvrzují pravý opak, pro dvě nejvyšší teploty je θ_w stejný, ovšem mezi referencí a 100° existuje rozdíl roven 6°.

Porovnat tyto úhly můžeme s daty, jež uvádějí Kúdela a Wesserle (2013) pro podélnou rovinu buku s vlhkostí 9,7 %, jež nejlépe odpovídá vlhkosti našich vzorků v době experimentu. V případě vody $\theta_0= 64,5^\circ$, $\theta_u= 21,1^\circ\text{C}$, $\theta_w= 24,7^\circ\text{C}$. Naše hodnoty jsou pro úhly, ve stejném pořadí, u neupraveného dřeva rovny hodnotám 99°, 76°, 87°, při zhruba stejných směrodatných odchylkách. Příčná rovina tedy vykazuje o více jak 30° vyšší počáteční úhel a o zhruba 50° vyšší ústupový úhel. Jistá příčina by mohla být v morfologii a velké nerovnosti příčného řezu, kdy se kapka není schopna rozpít tak dokonale jako na hoblované či broušené podélné rovině.

Zkoumáním změn volné povrchové energie jsme dospěli k závěru, že vlivem tepelné úpravy dochází k jejímu nárůstu. Při smáčení destilovanou vodou celková povrchová energie i její disperzní a polární podíl u obou dřevin se zvyšující se teplotou klesaly,

ovšem u diodmethanu celková povrchová energie této kapaliny rostla, zejména díky rostoucí dominantní disperzní složce. Polární složka byla takřka ve všech případech u této kapaliny nulová. Zajímavý je u obou dřevin pokles VPE mezi vzorky neupravenými a 100 °C. U buku je rozdíl 4,3 mJ/m² a u smrku pouze 0,2 mJ/m². Tato změna by šla přisoudit snad vlivu poklesu disperzní složky u diodmethanu. Po separaci odlehlých měření bylo zjištěno, že jediné statisticky signifikantní rozdíly středních hodnot VPE u buku jsou mezi teplotami 100 a 150 °C, a 100 a 180 °C. U smrku byla obdobně potvrzena diference u stejných teplot a navíc ještě i mezi referencí a 180 °C a v případě jednostranného testu i u reference a 150 °C.

V poslední řadě se nabízí srovnání naměřených hodnot povrchových energií kapalných standardů s výsledky jiných prací. Pro představu, Wesserle (2013) uvádí pro buk o vlhkosti 9,7 % smáčený vodou na radiální rovině hodnoty $\gamma_{sv} = 67,9$, $\gamma_{sv}^d = 31,4$ a $\gamma_{sv}^p = 36,5$ mJ/m². Naše výsledky pro totožnou dřevinu, tepelně neupravenou, o ca stejné vlhkosti pro příčnou rovinu: $\gamma_{sv} = 30,3$, $\gamma_{sv}^d = 25,3$ a $\gamma_{sv}^p = 4,96$ mJ/m². Na tomto příkladu tedy vidíme značný rozdíl zejména v polární složce, která vychází relativně o 84 % nižší než na rovině podélné a značně ovlivňuje velikost výsledné volné povrchové energie.

7. Závěr

- Bylo zjištěno, že tepelná úprava dřeva po dobu 10 hodin má vliv na změnu jeho hmotnosti a to již od teploty 100 °C.
- Stejný faktor se ukázal jakožto zásadní pro snížení navlhavosti dřeva. Při dlouhodobějším vystavení dřeva buku teplotě 100 °C docílíme snížení jeho navlhavosti v oblasti MH, pro smrk byl nalezen statisticky významný pokles příjmu vzdušné vlhkosti již při RVV 85 %.
- Mez hygroskopicity byla díky tepelné úpravě snížena u buku o 36 % (150 °C) a o 56 % (180 °C), u smrku činil pokles 50 % (150 °C) a 62 % (180 °C).
- Smrkové dřevo vykazovalo vyšší náchylnost k tepelné úpravě- dosahovalo vyšších úbytků hmotnosti a nižší navlhavosti než dřevo buku.
- Otázkou do budoucna zůstává, jak by se ve zkoumaných vlastnostech projevila úprava 100 °C, ovšem při poloviční době (5h).
- Vlivem tepelné úpravy byl též zjištěn zvyšující se kontaktní úhel smáčení (θ_w) pro vodu, pro nepolární diodmethan měl s rostoucí teplotou trend opačný klesající charakter.
- Při úpravě 100 °C vykazalo dřevo buku pokles VPE o 5 %, dřevo smrku o 2,8 % oproti dřevu neupravenému, jinak měl trend stoupající charakter.
- Mezi teplotami 150 a 180 °C nebyl prokázán rozdíl VPE na příčné rovině dřeva.
- Smáčivost příčné roviny diodmethanem byla u jakkoli upraveného dřeva takřka dokonalá v řádech zlomků vteřiny.
- Zhoršenou smáčivost povrchu vodou v čase vykazala u dřeva až tepelná úprava nad 150 °C, kdy proces smáčení trval v rozmezí 5-9 minut.

8. Summary

- It was found that the thermal treatment of wood influences its weight and this applies for temperatures of 100 °C and higher.
- The same fact showed up as an underlying for decreasing the wood hygroscopicity. With long-term exposure of beech wood to 100 °C temperature we can reach decreasing its water vapor sorption in the area of bound water. For spruce there was found statically significant decrease already with relative humidity of 85 %.
- Fiber saturation was thanks to thermal treatment reduced by 36 % (with 150 °C) and by 56 % (with 180 °C) for beech and by 50 % (with 150 °C) and 62 % (with 180 °C) for spruce.
- The spruce wood showed a higher sensitivity to thermal treatment – there were higher weight losses and smaller hygroscopicity than the beech had.
- The future question is following: how would the 100 °C treatment affect the researched properties with half time (5 hrs).
- Due to the thermal treatment there was also found increased contact angle (θ_w) for water. For non-polar diodmethan the contact angle was decreasing with growing temperature, so the trend was opposite.
- Due to the 100 °C treatment the free surface energy decreased for beech by 5 %, for spruce by 2,8 % compared with non-treated wood, otherwise the trend was increasing.
- Between temperatures 150 and 180 °C the free surface energy wasn't proven.
- Wettability with diodmethan was in transverse plane almost perfect for however treated wood, the wetting was in nanoseconds.
- Deteriorative wettability of surface was caused by a treatment with temperatures above 150C, process of wetting took between 5-9 minutes.

9. Seznam citované literatury

1. ALÉN, R., KOTILAINEN, R., ZAMAN, A. 2002. Thermomechanical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. *Wood Science and Technology* 36. 163-171.
2. ANONYMUS. 2003. *ThermoWood Handbook*. Helsinki, Finnish Thermowood Association, Wood Focus Oy, 66 s.
3. EDVARDESEN, K., SANDLAND, M. 1999. Increased drying temperature - Its influence on the dimensional stability of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57. 207-209.
4. ESTEVES, B., M., PEREIRA, H., M. 2009. Wood modification by heat treatment: A Review. *Bioresource* 4 (1). 370-404.
5. ESTEVES, B., VELES MARQUES, A., DOMINGOS, I., PEREIRA, H. 2007. Influence of steam heating on the properties of pine and eucalypt wood. *Wood science and technology* 41. 193-207.
6. FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 613 s. ISBN: 3-11-012059-3.
7. FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, 613 s. ISBN 3-11-012059-3.
8. FIALA, J., KRAUS, I. 2009. Povrchy a rozhraní. *Materials Structure* 16 (2a). 15-22.
9. HAKKOU, M., PÉTRISSANS, M., ZOULALIAN, A., GÉRARDIN, P. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradations and Stability* 89. 1-5.
10. HIETALA, S., MAUNU, S. L., SUNDHOLM, F., JÄMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2002. Structure of Thermally Modified Wood Studied by Liquid State NMR Measurements. *Holzforschung* 56. 522-528.
11. HILL, C. 2006. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 239 s.
12. HORÁČEK, P. 2004. Model vázaného šíření vlhkostního a teplotního pole při sušení dřeva. Vysokoškolská práce. Brno: Mendelova univerzita v Brně, Lesnická a dřevařská fakulta. 126 s.
13. HORÁČEK, P. 2008. Fyzikální a mechanické vlastnosti dřeva. MZLU v Brně, 124 s.

14. KAMDEM, D., P., PIZZI, A., JERMANNAUD, A. 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60. 1-6.
15. KLOUBEK, J. 1974. Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorbenzene and carbon disulfide. In *J. Colloid Interface Science* 1974 (46). 185–190.
16. KOCAFE, D., PONCSAK, S., DORÉ, G., YOUNIS, R. 2008. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *Holz als Roh- und Werkstoff* 66. 355-361.
17. KŘUPALOVÁ, Z. 2008. *Nauka o materiálech*. Praha, Sobotáles, 256 s.
18. KÚDELA, J. 2012. *Modifikácia povrchových vlastností dreva. Návrh projektu APVV*. Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, 20 s.
19. KÚDELA, J. 2014. Wetting of wood surface by liquids of a different polarity. *Wood Research* 59 (1). 11-24.
20. KÚDELA, J., WESSERLE, F. 2013. Zmäčanie bukového dreva o rôznej vlhkosti kvapalinami rôznej polaroty. Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta. *Transfer inovácií* 27/2013, 7 s.
21. LEXA, J., NEČESANÝ, V., PACLT, J., TESAŘOVÁ, M., ŠTOFKO, J. 1952. *Mechanické a fyzikálne vlastnosti dreva, I. sväzok technologie dreva*. Bratislava, Práca, 436 s.
22. LIPTÁKOVÁ, E., KÚDELA, J. 1994. Analysis of the wood – wetting process. *Holzforschung* 48 (2). 139–144.
23. LIPTÁKOVÁ, E., KÚDELA, J., SARVAŠ, J. 1998. Problems concerning equilibrium state on the phase boundary wood liquid material. *Wood structure and properties '98*. Zvolen: Arbora Publishers. 109-114.
24. MITSUI, K., INAGAKI, T., TSUCHIKAWA, S. 2008. Monitoring of Hydroxyl Groups in Wood during Heat Treatment Using NIR Spectroscopy. *Biomacromolecules* 2008 (9). 286-288.
25. NEUMANN, A., W. et al. 1974. An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles. In *Colloid Interface Science* 49 (2). 291-303.

26. PETRIČ, M., KNEHTL, B., KRAUSE, A., MILITZ, H., et al. 2007. Wettability of waterborne coating on chemically and thermally modified pine wood. *Journal of Coatings Technology and Research* 4 (2). 203-206.
27. POŽGAJ, A., CHOVANEC, D., KURJATKO, S., BABIAK, M. 1993. Štruktúra a vlastnosti dreva. Bratislava, Príroda, a.s., 488 s.
28. RALPH, M., NELSON, J. 1982. A model for sorption of water vapor by cellulosic materials. Macon, Southern Forest Fire Laboratory, 15s.
29. REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. Termodrevo. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 89 s. ISBN: 978-80-228-1920-6.
30. SIAU, J. F. 1995. Wood: Influences of moisture on physical properties. Virginia, Virg.Polytech.Institute&State University, 227 s.
31. SKAAR, C. 1988. Wood-Water Relations, Berlin, Springer-Verlag, 283 s.
32. SOLÁR, R. 1997. Zmeny lignínu v procesoch hydrotermickej úpravy dreva. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 57 s. ISBN: 80-228-0599-8 .
33. ŠLEZINGEROVÁ, J., GANDELOVÁ, L. 2002. Stavba dreva 1. vyd. Brno, MZLU v Brně, 187 s. ISBN 80-7157-636-0.
34. Vernoise, M. 2001. Heat treatment of wood in France- State of the art, In: Review on heat treatments of wood. Proceedings of special seminar of Cost Action E22, Rapp, A. (ed.), 35-42
35. WAGENFÜHR, R. 2000. HOLZatlas. München, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 707 s. ISBN: 3-446-21390-2.
36. WESSERLE, F. 2013. Vplyv vybraných faktorov na zmáčanie a termodynamické charakteristiky dreva. Dizertačná práca. Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, 95 s.

10. Přílohy

Příloha 1: Hmotnosti vzorků po vysušení a navlhnutí, jejich RVD a změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy pro BUK

Reference	100 °C						150 °C						180 °C						RVV	
	m ₀	m _w	W _{ex}	m ₀	m _w	W _{ex}	Δm	m _T	m ₀	m _w	W _{ex}	Δm	m _T	m ₀	m _w	W _{ex}	Δm	m _T		
0.338	0.348	2,87%	0.339	0.350	3,09%	0.333	0.336	0,89%	4,34%	0.319	0.319	0,0145	0.319	0.319	0,323	1,24%	5,86%	0,0187	0.300	
0.333	0.349	4,58%	0.312	0.320	2,38%	1,94%	0,0061	0,306	0,322	0,329	2,16%	4,31%	0,0139	0,308	0,328	0,338	2,96%	5,52%	0,0181	0.310
0.309	0.317	2,52%	0.316	0.326	3,07%	1,48%	0,0047	0,311	0.304	0.317	4,01%	5,82%	0,0177	0,286	0.320	0.324	1,33%	5,60%	0,0179	0.285
0.316	0.331	4,53%	0.321	0.328	2,19%	1,80%	0,0058	0,315	0.320	0.328	2,12%	2,47%	0,0048	0,304	0.326	0.330	1,21%	6,11%	0,0199	0.306
0.340	0.349	2,58%	0.369	0.384	3,91%	1,57%	0,0058	0,363	0.310	0.320	3,22%	5,04%	0,0156	0,294	0.313	0.325	3,69%	6,34%	0,0198	0.293
0.312	0.323	3,41%	0.323	0.336	3,75%	0,99%	0,0032	0,320	0.320	0.328	2,47%	4,91%	0,0157	0,304	0.326	0.330	1,21%	6,11%	0,0199	0.306
0.291	0.298	2,35%	0.335	0.349	4,01%	1,47%	0,0049	0,330	0.304	0.321	1,78%	4,71%	0,0148	0,304	0.315	0.319	1,25%	6,05%	0,0191	0.296
0.353	0.362	2,49%	0.313	0.322	5,78%	1,80%	0,0056	0,307	0.335	0.341	1,79%	4,58%	0,0154	0,320	0.329	0.334	1,50%	5,95%	0,0196	0.309
0.323	0.338	4,44%	0.323	0.330	2,44%	0,80%	0,0026	0,320	0.332	0.344	3,54%	4,52%	0,0150	0,317	0.307	0.317	3,15%	6,26%	0,0192	0.288
0.346	0.377	8,22%	0.393	0.435	9,59%	1,57%	0,0062	0,387	0.323	0.348	7,13%	4,21%	0,0136	0,310	0.311	0.332	6,33%	5,73%	0,0178	0.293
0.330	0.362	8,84%	0.357	0.389	8,12%	1,15%	0,0041	0,353	0.336	0.367	8,58%	3,76%	0,0126	0,323	0.310	0.322	3,73%	5,44%	0,0169	0.293
0.345	0.383	9,92%	0.366	0.404	9,31%	1,67%	0,0061	0,360	0.307	0.334	7,96%	3,56%	0,0109	0,296	0.308	0.327	5,81%	4,92%	0,0152	0.293
0.309	0.338	8,58%	0.327	0.358	8,72%	1,72%	0,0056	0,321	0.305	0.334	8,83%	3,39%	0,0103	0,294	0.312	0.338	7,69%	5,95%	0,0186	0.293
0.320	0.357	10,36%	0.313	0.340	8,03%	2,05%	0,0064	0,306	0.331	0.356	7,16%	4,21%	0,0139	0,317	0.293	0.308	4,87%	7,56%	0,0221	0.271
0.340	0.371	8,36%	0.326	0.359	9,28%	1,49%	0,0048	0,321	0.332	0.363	8,51%	4,58%	0,0152	0,317	0.321	0.344	6,69%	6,05%	0,0194	0.302
0.349	0.381	8,40%	0.327	0.366	10,55%	1,56%	0,0051	0,322	0.323	0.350	7,69%	5,15%	0,0167	0,306	0.310	0.335	7,46%	6,73%	0,0209	0.289
0.308	0.340	9,41%	0.322	0.350	8,06%	1,86%	0,0060	0,316	0.311	0.339	8,20%	4,76%	0,0148	0,296	0.334	0.348	4,02%	5,70%	0,0190	0.315
0.319	0.358	10,89%	0.328	0.367	10,68%	1,74%	0,0057	0,322	0.339	0.364	6,76%	4,44%	0,0151	0,324	0.346	0.360	3,89%	7,31%	0,0253	0.321
0.316	0.345	8,41%	0.312	0.337	7,39%	2,02%	0,0063	0,306	0.326	0.356	8,54%	4,40%	0,0143	0,311	0.314	0.330	4,85%	5,91%	0,0186	0.295
0.316	0.372	15,05%	0.333	0.397	16,25%	1,58%	0,0052	0,327	0.318	0.357	10,81%	4,75%	0,0151	0,303	0.306	0.339	9,73%	6,32%	0,0193	0.287
0.316	0.368	14,13%	0.356	0.405	12,05%	1,63%	0,0058	0,350	0.321	0.362	11,33%	4,60%	0,0148	0,306	0.315	0.345	8,70%	6,03%	0,0190	0.296
0.311	0.369	15,72%	0.333	0.389	14,45%	1,54%	0,0051	0,328	0.342	0.382	10,58%	4,32%	0,0147	0,327	0.330	0.348	5,17%	5,75%	0,0190	0.311
0.313	0.368	14,95%	0.356	0.414	13,94%	1,34%	0,0048	0,352	0.311	0.350	11,26%	4,61%	0,0143	0,296	0.319	0.347	8,07%	5,81%	0,0185	0.300
0.330	0.386	14,51%	0.351	0.407	13,69%	1,40%	0,0049	0,346	0.317	0.359	11,64%	5,65%	0,0179	0,299	0.308	0.339	9,14%	7,19%	0,0221	0.286
0.322	0.369	12,83%	0.350	0.405	13,53%	1,88%	0,0066	0,344	0.350	0.389	10,15%	3,70%	0,0129	0,337	0.301	0.327	7,95%	5,69%	0,0211	0.284
0.305	0.362	15,75%	0.336	0.392	14,18%	2,07%	0,0070	0,329	0.316	0.358	11,70%	4,77%	0,0151	0,301	0.332	0.360	7,78%	5,81%	0,0193	0.313
0.362	0.426	15,02%	0.340	0.396	14,04%	1,79%	0,0061	0,334	0.330	0.382	13,70%	3,25%	0,0107	0,319	0.312	0.341	8,50%	4,79%	0,0149	0.297
0.305	0.371	17,79%	0.317	0.370	14,27%	1,69%	0,0054	0,312	0.353	0.398	11,28%	4,44%	0,0157	0,337	0.316	0.342	7,60%	6,30%	0,0199	0.296
0.319	0.378	15,61%	0.344	0.402	14,33%	1,65%	0,0057	0,339	0.325	0.368	11,79%	4,28%	0,0139	0,311	0.326	0.358	8,94%	5,55%	0,0181	0.308
0.302	0.427	29,27%	0.371	0.496	25,12%	1,05%	0,0039	0,367	0.329	0.397	17,13%	4,66%	0,0153	0,314	0.319	0.365	12,60%	6,13%	0,0195	0.299
0.294	0.401	26,68%	0.321	0.448	28,28%	2,31%	0,0074	0,314	0.341	0.417	18,18%	4,38%	0,0150	0,326	0.334	0.384	13,02%	5,74%	0,0192	0.315
0.327	0.470	30,43%	0.315	0.427	26,23%	1,49%	0,0047	0,310	0.345	0.429	19,49%	4,00%	0,0138	0,332	0.335	0.386	13,21%	5,38%	0,0180	0.317
0.307	0.465	33,98%	0.319	0.436	26,88%	1,46%	0,0047	0,314	0.315	0.390	19,26%	4,37%	0,0138	0,301	0.324	0.379	14,51%	6,79%	0,0220	0.302
0.319	0.451	29,27%	0.361	0.491	26,46%	1,15%	0,0042	0,357	0.327	0.413	20,77%	3,31%	0,0108	0,316	0.336	0.388	13,40%	4,48%	0,0151	0.321
0.304	0.442	31,22%	0.333	0.476	30,02%	1,58%	0,0053	0,328	0.317	0.386	17,82%	5,50%	0,0175	0,300	0.322	0.373	13,67%	6,73%	0,0217	0.300
0.310	0.443	30,02%	0.342	0.463	26,13%	1,44%	0,0049	0,337	0.324	0.398	18,62%	4,67%	0,0151	0,309	0.324	0.376	13,83%	5,97%	0,0193	0.305
0.310	0.406	23,65%	0.322	0.456	29,30%	1,60%	0,0052	0,317	0.341	0.413	17,41%	4,83%	0,0165	0,325	0.339	0.385	11,95%	6,11%	0,0207	0.318
0.320	0.468	31,62%	0.333	0.457	27,20%	1,29%	0,0043	0,328	0.339	0.428	20,84%	3,93%	0,0133	0,325	0.321	0.368	12,77%	5,46%	0,0175	0.303
0.291	0.298	-	0.311	0.318	-	0,80%	0,003	0,304	0.309	0.312	-	3,00%	0,009	0,286	0.293	0.308	-	4,48%	0,015	0.271
0.362	0.470	-	0.393	0.496	-	2,31%	0,007	0,387	0.353	0.429	-	5,82%	0,018	0.337	0.346	0.388	-	7,56%	0,025	0.321
0.3203	0.3785	-	0.3345	0.3905	-	1,60%	0,0053	0,3292	0.3251	0.3644	-	4,42%	0,0144	0.3107	0.3196	0.3451	-	5,98%	0,0191	0.3005
0.0160	0.0442	-	0.0196	0.0490	-	0,31%	0,0010	0,0197	0.0126	0.0318	-	0,61%	0,0019	0.0125	0.0112	0.0223	-	0,61%	0,0019	0.0111
5.01%	11,68%	-	5,87%	12,54%	-	19,37%	17,96%	5,99%	3,87%	8,72%	-	13,69%	13,21%	4,03%	3,51%	6,47%	-	10,22%	10,11%	3,70%

Příloha 2: Hmotnosti vzorků po vysušení a navlhnutí, jejich RVD a změna hmotnosti vlivem tepelné úpravy pro SMRK

Reference	100 °C					150 °C					180 °C					RVV				
	m ₀	m _w	w _{ex}	Δm	Δm _{0-T}	m ₀	m _w	w _{ex}	Δm	Δm _{0-T}	m ₀	m _w	w _{ex}	Δm	Δm _{0-T}					
0.223	0.233	4.29%	0.241	0.251	3.98%	3.34%	0.0080	0.233	0.234	0.242	3.31%	6.20%	0.0145	0.219	0.225	0.234	3.85%	8.55%	0.0192	0.206
0.242	0.258	6.20%	0.260	0.272	4.41%	2.56%	0.0067	0.253	0.267	0.274	2.55%	5.89%	0.0157	0.251	0.246	0.255	3.53%	8.31%	0.0204	0.226
0.242	0.252	3.97%	0.228	0.241	5.39%	3.04%	0.0069	0.221	0.233	0.243	4.12%	6.66%	0.0155	0.217	0.242	0.252	3.97%	8.36%	0.0202	0.222
0.239	0.250	4.40%	0.227	0.238	4.62%	3.20%	0.0073	0.220	0.234	0.240	2.50%	6.51%	0.0152	0.219	0.221	0.229	3.49%	9.03%	0.0199	0.201
0.235	0.248	5.24%	0.218	0.230	5.22%	3.61%	0.0079	0.210	0.221	0.230	3.91%	7.72%	0.0171	0.204	0.226	0.236	3.90%	9.64%	0.0218	0.204
0.258	0.268	3.73%	0.251	0.260	3.46%	3.15%	0.0079	0.243	0.209	0.217	3.69%	8.26%	0.0173	0.192	0.218	0.225	3.11%	10.09%	0.0220	0.196
0.234	0.249	6.02%	0.227	0.237	4.22%	2.57%	0.0058	0.221	0.229	0.236	2.97%	6.44%	0.0148	0.214	0.222	0.229	3.06%	8.77%	0.0195	0.203
0.256	0.269	4.83%	0.222	0.234	5.13%	3.15%	0.0070	0.215	0.235	0.247	4.86%	7.48%	0.0176	0.217	0.203	0.211	3.79%	10.99%	0.0223	0.181
0.214	0.227	5.73%	0.223	0.237	5.91%	2.72%	0.0061	0.217	0.230	0.238	3.36%	7.45%	0.0171	0.213	0.253	0.262	3.44%	8.64%	0.0219	0.231
0.237	0.252	5.95%	0.217	0.228	4.82%	2.33%	0.0051	0.212	0.234	0.243	3.70%	7.44%	0.0174	0.217	0.255	0.263	3.04%	9.46%	0.0241	0.231
0.234	0.256	8.59%	0.240	0.263	8.75%	3.65%	0.0088	0.231	0.237	0.252	5.95%	6.39%	0.0151	0.222	0.229	0.238	3.78%	9.90%	0.0227	0.206
0.225	0.251	10.36%	0.221	0.251	11.95%	3.34%	0.0074	0.214	0.220	0.236	6.78%	7.68%	0.0169	0.203	0.228	0.236	3.39%	9.48%	0.0216	0.206
0.241	0.263	8.37%	0.240	0.262	8.40%	2.78%	0.0067	0.233	0.231	0.244	5.33%	7.55%	0.0174	0.214	0.255	0.270	5.56%	8.69%	0.0222	0.233
0.237	0.265	10.57%	0.238	0.260	8.46%	2.72%	0.0065	0.221	0.222	0.232	4.31%	7.09%	0.0157	0.206	0.236	0.246	4.07%	8.67%	0.0205	0.216
0.221	0.247	10.53%	0.228	0.257	11.28%	2.88%	0.0066	0.221	0.237	0.254	6.69%	6.98%	0.0166	0.220	0.243	0.256	5.08%	8.75%	0.0213	0.222
0.244	0.268	8.96%	0.237	0.268	11.57%	2.96%	0.0070	0.230	0.251	0.263	4.56%	6.72%	0.0169	0.218	0.227	0.239	5.02%	9.51%	0.0216	0.205
0.231	0.245	9.80%	0.230	0.257	10.51%	3.19%	0.0073	0.223	0.236	0.255	7.45%	7.58%	0.0179	0.218	0.213	0.228	6.58%	10.61%	0.0226	0.190
0.231	0.258	10.47%	0.239	0.266	10.15%	2.63%	0.0063	0.233	0.217	0.227	4.41%	6.93%	0.0150	0.202	0.242	0.259	6.56%	8.17%	0.0198	0.222
0.220	0.243	9.47%	0.201	0.227	11.45%	3.10%	0.0062	0.195	0.225	0.238	5.46%	7.01%	0.0158	0.209	0.239	0.251	4.78%	8.58%	0.0205	0.219
0.233	0.255	8.63%	0.207	0.234	11.54%	3.52%	0.0073	0.200	0.248	0.267	7.12%	5.68%	0.0141	0.234	0.215	0.229	6.11%	5.96%	0.0128	0.202
0.253	0.302	16.23%	0.246	0.292	15.75%	3.07%	0.0075	0.238	0.238	0.265	10.19%	6.91%	0.0165	0.222	0.216	0.237	8.86%	9.80%	0.0212	0.195
0.227	0.269	15.61%	0.215	0.254	15.35%	2.89%	0.0062	0.209	0.228	0.253	9.88%	6.25%	0.0142	0.214	0.237	0.259	8.49%	8.00%	0.0190	0.218
0.234	0.276	15.22%	0.233	0.273	14.65%	2.90%	0.0068	0.226	0.239	0.266	10.15%	6.87%	0.0164	0.223	0.227	0.249	8.84%	9.32%	0.0211	0.206
0.207	0.242	14.46%	0.257	0.301	14.62%	2.55%	0.0066	0.250	0.229	0.255	10.20%	8.46%	0.0194	0.210	0.225	0.246	8.54%	9.82%	0.0221	0.203
0.244	0.292	16.44%	0.229	0.273	16.12%	3.14%	0.0072	0.222	0.244	0.272	10.29%	7.71%	0.0188	0.225	0.235	0.256	8.20%	10.02%	0.0235	0.211
0.239	0.285	16.14%	0.212	0.247	14.17%	3.25%	0.0069	0.205	0.246	0.262	9.92%	6.90%	0.0163	0.220	0.233	0.255	8.63%	9.02%	0.0210	0.212
0.253	0.302	16.23%	0.214	0.245	12.65%	2.57%	0.0055	0.208	0.220	0.247	10.93%	6.96%	0.0153	0.205	0.231	0.256	9.77%	8.67%	0.0200	0.211
0.223	0.263	15.21%	0.231	0.268	13.81%	3.11%	0.0072	0.224	0.248	0.276	10.14%	5.82%	0.0144	0.234	0.228	0.252	9.52%	7.52%	0.0172	0.211
0.244	0.287	14.98%	0.224	0.265	15.47%	2.95%	0.0066	0.217	0.211	0.234	9.83%	6.64%	0.0140	0.197	0.217	0.238	8.62%	8.63%	0.0187	0.198
0.222	0.266	16.54%	0.216	0.256	15.63%	3.04%	0.0066	0.209	0.209	0.232	9.91%	6.91%	0.0144	0.195	0.217	0.239	9.21%	8.83%	0.0192	0.198
0.225	0.329	31.61%	0.231	0.315	26.67%	2.92%	0.0068	0.224	0.224	0.268	16.42%	7.14%	0.0160	0.208	0.227	0.255	10.98%	9.12%	0.0207	0.206
0.243	0.351	30.77%	0.234	0.324	27.78%	3.40%	0.0080	0.226	0.238	0.284	16.20%	7.45%	0.0177	0.220	0.241	0.271	11.07%	9.31%	0.0224	0.219
0.220	0.316	30.38%	0.225	0.307	26.71%	2.91%	0.0066	0.218	0.251	0.298	15.77%	6.14%	0.0154	0.236	0.228	0.259	11.97%	8.83%	0.0201	0.208
0.219	0.316	30.70%	0.253	0.341	25.81%	2.60%	0.0066	0.246	0.241	0.287	16.03%	7.20%	0.0174	0.224	0.254	0.290	12.41%	8.69%	0.0221	0.232
0.233	0.331	29.61%	0.216	0.291	25.77%	3.57%	0.0077	0.208	0.240	0.285	15.79%	6.28%	0.0151	0.225	0.234	0.266	12.03%	9.31%	0.0218	0.212
0.219	0.318	31.13%	0.210	0.292	28.08%	4.54%	0.0095	0.200	0.251	0.298	15.77%	5.86%	0.0147	0.236	0.229	0.258	11.24%	8.48%	0.0194	0.210
0.209	0.303	31.02%	0.235	0.323	27.24%	2.56%	0.0060	0.229	0.230	0.274	16.06%	7.67%	0.0176	0.212	0.211	0.232	9.05%	10.59%	0.0224	0.189
0.216	0.319	32.29%	0.208	0.285	27.02%	3.43%	0.0071	0.201	0.231	0.270	14.44%	6.78%	0.0157	0.215	0.240	0.272	11.76%	8.50%	0.0204	0.220
0.221	0.318	30.50%	0.238	0.325	26.77%	2.35%	0.0056	0.232	0.211	0.248	14.92%	8.11%	0.0171	0.194	0.228	0.260	12.31%	9.57%	0.0218	0.206
0.229	0.337	32.05%	0.233	0.327	28.75%	2.94%	0.0068	0.226	0.211	0.243	13.17%	7.52%	0.0159	0.195	0.226	0.255	11.37%	9.11%	0.0206	0.205
0.207	0.277	-	0.201	0.277	-	2.33%	0.005	0.195	0.209	0.217	-	5.68%	0.014	0.192	0.203	0.211	-	5.96%	0.013	0.181
0.258	0.351	-	0.260	0.341	-	4.54%	0.010	0.253	0.267	0.298	-	8.46%	0.019	0.251	0.255	0.290	-	10.99%	0.024	0.233
0.2317	0.2770	-	0.2289	0.2694	-	3.03%	0.006	0.2220	0.2320	0.2549	-	6.98%	0.0161	0.2159	0.2306	0.2488	-	9.03%	0.0208	0.2098
0.0125	0.0319	-	0.0137	0.0308	-	0.42%	0.0008	0.0137	0.0129	0.0197	-	0.67%	0.0013	0.0129	0.0123	0.0157	-	0.88%	0.0019	0.0120
5.40%	11.53%	-	5.98%	11.43%	-	13.74%	12.28%	6.16%	5.54%	7.74%	-	9.65%	8.14%	5.98%	5.33%	6.29%	-	9.73%	9.08%	5.70%

Příloha 5: Jednotlivé složky a celková povrchová energie

BUK			
REF	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
121a	39,71	3,78	43,49
121b	44,75	1,14	45,90
122a	45,71	7,57	53,28
122b	46,84	8,81	55,65
123a	47,04	12,29	59,33
123b	35,66	5,34	41,00
124a	44,91	5,07	49,98
124b	36,20	2,52	38,72
125a	48,95	1,29	50,23
125b	45,79	5,26	51,05
126a	42,98	2,76	45,74
126b	46,81	3,66	50,47

SMRK			
REF	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
121a	36,90	3,80	40,70
121b	28,92	1,91	30,83
122a	42,03	0,21	42,24
122b	39,66	0,33	39,99
123a	41,18	3,49	44,67
123b	41,23	1,80	43,03
124a	45,14	0,28	45,43
124b	42,94	0,41	43,34
125a	34,33	0,38	34,71
125b	44,55	1,91	46,46
126a	39,31	1,01	40,32
126b	37,22	0,32	37,55

100°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
21a	41,51	3,73	45,25
21b	42,94	4,08	47,01
22a	39,66	2,07	41,73
22b	35,71	2,60	38,31
23a	38,85	3,28	42,13
23b	42,26	2,39	44,65
24a	46,22	3,08	49,30
24b	38,43	2,54	40,98
25a	35,60	6,06	41,66
25b	38,95	4,47	43,42
26a	46,47	1,57	48,04
26b	47,01	2,71	49,72

100°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
21a	39,00	0,50	39,50
21b	39,86	0,63	40,49
22a	34,16	0,61	34,77
22b	43,42	0,25	43,66
23a	38,90	0,53	39,43
23b	40,50	0,28	40,78
24a	40,94	0,29	41,23
24b	41,04	0,15	41,18
25a	41,37	1,11	42,48
25b	34,05	0,35	34,40
26a	40,89	0,69	41,58
26b	46,36	0,48	46,84

150°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
71a	33,66	6,30	39,96
71b	46,22	0,73	46,96
72a	45,71	3,11	48,82
72b	42,03	6,45	48,48
73a	47,69	5,30	52,99
73b	47,90	2,52	50,42
74a	45,49	2,15	47,64
74b	43,20	3,36	46,56
75b	47,60	2,51	50,12
76a	43,50	5,18	48,69
76b	46,12	1,58	47,69

150°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
71a	37,33	0,20	37,53
72a	46,08	0,13	46,21
73a	44,06	0,31	44,37
74a	48,07	0,33	48,40
75a	46,71	0,14	46,85
76a	45,60	0,15	45,75

180°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
171a	45,53	1,44	46,97
171b	46,40	2,86	49,26
172a	44,99	11,52	56,51
172b	40,11	4,81	44,92
173a	45,34	1,57	46,91
173b	46,04	0,87	46,92
174a	47,93	1,86	49,78
174b	45,49	0,28	45,77
175a	44,87	0,91	45,78
175b	40,99	2,17	43,16
176a	46,57	2,06	48,63
176b	44,26	1,91	46,18

180°C	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}
171a	37,33	1,53	38,86
172a	46,08	1,43	47,51
173a	44,06	1,65	45,70
174a	48,07	1,66	49,73
175a	46,71	1,45	48,16
176a	45,60	1,46	47,06
176b	38,69	1,45	40,14