

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan LESAR

**ANALIZA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA Z INFRARDEČO
SPEKTROSKOPIJO IN TERMIČNO ANALIZO**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**ANALYSIS OF THERMALLY MODIFIED WOOD WITH INFRARED
SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2005

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bili pripravljene vzorci in se je izvajala infrardeča spektroskopija. Eksperimenti termične analize so potekali na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja univerzitetne diplomske naloge imenoval prof. dr. Franca Pohlevna, za recenzentko pa prof. dr. Vesno Tišler.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Boštjan LESAR

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 630*841
- KG termična modifikacija lesa/infrardeča spektroskopija/termična analiza
- AV LESAR, Boštjan
- SA POHLEVEN, Franc (mentor)/TIŠLER, Vesna (recenzentka)
- KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2005
- IN ANALIZA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA Z INFRARDEČO
SPEKTROSKOPIJO IN TERMIČNO ANALIZO
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP XI, 60 str., 10 pregl., 34 sl., 2 pril., 32 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Vzorce smreke in jelke smo modificirali v vakuumu pri temperaturah od 170 do 215 °C. Modificiranim vzorcem smo določili izgubo mase, ki je posledica termične obdelave. Posneli smo infrardeče spektre termično modificiranih in kontrolnih vzorcev v transmisijski tehniki. V dobljenih spektrih smo izmerili površine posameznih trakov ter jih primerjali z referenčnima trakovoma pri 2900 in 1510 cm⁻¹, tako da smo dobili relativne površine posameznih trakov, ki smo jih primerjali z izgubo mase pri termični modifikaciji. Ugotovili smo, da obstaja linearna povezava pri trakovih: 1636, 1605, 1035 in 897 cm⁻¹. Termično analizo smo izvajali na kontrolnih vzorcih in vzorcih smreke, modificiranih pri temperaturah 190 in 210 °C. Izgubo mase, ki smo jo zabeležili pri termični analizi, smo primerjali z tisto pri termični modifikaciji in ugotovili, da sta v linearni odvisnosti. Z naraščanjem izgube mase vzorcev, kot posledico termične modifikacije, se zmanjšuje izguba mase pri termični analizi.

KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC 630*841
- CX thermal modification of wood/infrared spectroscopy/thermal analysis
- AU LESAR, Boštjan
- AA POHLEVEN, Franc (supervisor)/TIŠLER, Vesna (co-advisor)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2005
- TI ANALYSIS OF THERMALLY MODIFIED WOOD WITH INFRARED SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS
- DT Graduation Thesis (University studies)
- NO XI, 60 p., 10 tab., 34 fig., 2 ann., 32 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Spruce and fir samples were thermally modified in vacuum at temperatures from 170 to 215 °C. The mass losses caused by heat treatment were evaluated for modified samples. FTIR spectra of the heat treated and control samples were recorded in the transmission technique. In these spectra, the areas of single bands were measured and compared to the reference bands at 2900 and 1510 cm⁻¹ to get the relative areas of single bands. Relative areas were then compared to the mass loss caused by thermal modification, and a linear relationship was observed for bands at 1636, 1605, 1035 and 897 cm⁻¹. TG was also used for analysis of control spruce samples and samples modified at 190 and 210 °C. Mass losses observed by thermal analysis between 100 and 800 °C are linearly proportional with the mass losses caused by a heat treatment. Increasing the mass loss caused by a heat treatment the mass loss detected by the thermal analysis decreases.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija (KDI)	III
Key Words Documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	X
Okrajšave in simboli	XI
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 MODIFIKACIJA LESA	3
2.1.1 Načini modifikacije lesa	3
2.2 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA	4
2.2.1 Parametri termične modifikacije	4
2.2.1.1 Drevesna vrsta	4
2.2.1.2 Temperatura	5
2.2.1.3 Čas modifikacije	5
2.2.2 Lastnosti termično modificiranega lesa	5
2.2.2.1 Izguba mase	5
2.2.2.2 Dimenzijska stabilnost	6
2.2.2.3 Odpornost proti glivam in insektom	7
2.2.2.4 Mehanske lastnosti	7
2.2.2.5 pH vrednost	8
2.2.2.6 Trdnost lepilnega spoja	8
2.2.2.7 Površinska obdelava	8
2.2.2.8 Barvne spremembe in vonj	9
2.2.2.9 Vnetljivost	9
2.2.3 Uporaba termično modificiranega lesa	9
2.2.3.1 Termično modificiran les kot material	9
2.2.3.2 Uporaba	9
2.3 KONTROLA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	10
2.3.1 Notranja kontrola termično modificiranega lesa	10
2.3.2 Naknadna kontrola stopnje modifikacije	10
2.4 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)	11
2.4.1 Splošne spremembe v FTIR spektru modificiranega lesa	11
2.4.2 Kemične spremembe celuloze in hemiceluloze med termično modifikacijo	11
2.4.3 Kemične spremembe lignina med termično modifikacijo	12
2.4.4 Spremembe ekstraktivov med termično modifikacijo lesa	13
2.5 TERMIČNA ANALIZA	15
2.5.1 Termogravimetrične aparature in tehnike	15
2.5.2 Termogravimetrične krivulje (TG in DTG)	15
2.5.2.1 Interpretacija termogravimetričnih krivulj	15

2.5.2.1.1	Termogravimetrične (TG) krivulje zmesi	16
2.5.2.1.2	Faktorji, ki vplivajo na termogravimetrične (TG) krivulje	17
2.5.3	Termična analiza lesa	19
3	MATERIAL IN METODE	20
3.1	MATERIALI	20
3.1.1	Vzorci lesa	20
3.1.2	Vakuumska tlačna komora	21
3.1.3	Spektrometer	21
3.1.4	Termoanalizator	21
3.2	METODE	22
3.2.1	Termična modifikacija lesa v vakuumu	22
3.2.2	Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev	22
3.2.3	Soxhletova ekstrakcija	23
3.2.4	Infrardeča spektroskopija	23
3.2.5	Termična analiza	24
4	REZULTATI	26
4.1	IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV	26
4.2	SPREMEMBE V FTIR SPEKRIH TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	28
4.2.1	Spremembe relativne površine trakov glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} pri modificirani smrekovini in jelovini	30
4.2.2	Spremembe relativne površine trakov glede na referenčni trak 1510 cm^{-1} pri modificirani smrekovini in jelovini	43
4.2.3	Sipanje relativnih površin petih spektrov na istem vzorcu	46
4.3	IZGUBA MASE VZORCEV SPREMLJANA S TERMIČNO ANALIZO	47
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	52
5.1	RAZPRAVA	52
5.1.1	Izguba mase med termično modifikacijo	52
5.1.2	Spremembe v FTIR spektrih termično modificiranega lesa	52
5.1.3	Termična analiza	54
5.2	SKLEPI	56
6	POVZETEK	57
7	VIRI	58
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Trakovi nihajnih (FTIR) spektrov lesa (1 - Harrington in sod., 1964; 2 - Liang in sod., 1960; 3 - Fengel in Wegener, 1989, 4 - Faix, 1991; 5 - Baeza in Freer, 2001; 6 - Sakakibara in Sano, 2001)	14
Preglednica 2: Poprečna izguba mase neekstrahirane smrekovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C	26
Preglednica 3: Poprečna izguba mase ekstrahiranih vzorcev smrekovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C	27
Preglednica 4: Poprečna izguba mase smrekovih vzorcev ekstrahiranih po termični modifikaciji pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C	27
Preglednica 5: Poprečna izguba masa jelovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210 in 215 °C	28
Preglednica 6: Povprečna relativna površina trakov glede na trak 2900 cm ⁻¹ v spektrih termično modificiranega lesa smrekovine in jelovine	41
Preglednica 7: Povprečna relativna površina trakov glede na trak 1510 cm ⁻¹ v spektrih termično modificiranega lesa smrekovine in jelovine	46
Preglednica 8: Relativna površina trakov 1636, 1605, 1035 in 897 cm ⁻¹ glede na referenčni trak 2900 cm ⁻¹ v spektrih neekstrahiranih vzorcev smreke, pri katerem smo na istem vzorcu posneli pet spektrov	47
Preglednica 9: Karakteristične točke TG krivulje	47
Preglednica 10: Izguba mase pri termični analizi kontrolnega vzorca smreke in termično modificiranih vzorcev pri temperaturah 190 in 210 °C	49

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Termogravimetrični krivulji čistih snovi AX in BY (Dodd in Tonge, 1987)	17
Slika 2: Termogravimetrična krivulja binarne mešanice AX in BY (Dodd in Tonge, 1987)	17
Slika 3: Tipična enostopenjska razgradnja pri termični analizi (Dodd in Tonge, 1987)	18
Slika 4: Termično modificirani vzorci pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C	20
Slika 5: Prikaz meritve površine traku 1650 cm ⁻¹	24
Slika 6: Grafični prikaz poprečne izgube mase neekstrahiranih vzorcev smrekovine	26
Slika 7: Grafični prikaz poprečne izgube mase ekstrahiranih vzorcev smrekovine pred termično modifikacijo	27
Slika 8: Grafični prikaz poprečne izgube mase smrekovih vzorcev ekstrahiranih po termični modifikaciji	27
Slika 9: Grafični prikaz poprečne izgube mase jelovine	28
Slika 10: Primerjava FTIR spektrov kontrolnega vzorca smrekovine (spodnji moder spekter) in termično modificiranega lesa pri 215 °C (zgornji črn spekter) ter pozicija posameznih trakov v FTIR spektru	29
Slika 11: Primerjava FTIR spektrov vzorcev termično modificiranega lesa smrekovine ekstrahirane pred modifikacijo pri temperaturah 170, 190, 210 in 215 °C	30
Slika 12: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1734 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	31
Slika 13: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1636 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine	32
Slika 14: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1605 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine	33
Slika 15: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1508 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine	33
Slika 16: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1450 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smreka-3	34
Slika 17: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1424 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	35
Slika 18: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1370 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine	35
Slika 19: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1334 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	36
Slika 20: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1263 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	37
Slika 21: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1160 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	37
Slika 22: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1110 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	38
Slika 23: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1057 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih jelovine	38
Slika 24: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1035 cm ⁻¹ glede na trak 2900 cm ⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine	39

Slika 25: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 897 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine	40
Slika 26: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1636 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine	43
Slika 27: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1605 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine ekstrahirane po termični modifikaciji	44
Slika 28: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1035 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine	44
Slika 29: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 897 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine	45
Slika 30: TG krivulja kontrolnega vzorca in termično modificiranih vzorcev smrekovine v argonovi atmosferi od sobne temperature do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, hitrost, segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, odprti platinasti lonček	48
Slika 31: DTG krivulja kontrolnega vzorca smrekovine v argonovi atmosferi od sobne temperature do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, hitrost, segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, odprti platinasti lonček	48
Slika 32: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 110 in $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.	50
Slika 33: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 110 in $386\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.	50
Slika 34: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 386 in $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.	51

KAZALO PRILOG

- Priloga 1: DTG krivulja termično modificiranega vzorca smrekovine pri temperaturi 190 °C v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček
- Priloga 2: DTG krivulja termično modificiranega vzorca smrekovine pri temperaturi 210 °C v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

FTIR – Fourier Transform Infrared

TG – Thermogravimetry

DTG – Derivative Thermogravimetric

Smreka-1 – termično modificirani vzorci neekstrahirane smrekovine

Smreka-2 – termično modificirani vzorci smrekovine ekstrahirani pred termično modifikacijo

Smreka-3 – termično modificirani vzorci smrekovine ekstrahirani po termični modifikaciji

R^2 – število med 0 in 1, ki razkriva, kako blizu so ocenjene vrednosti trendne črte dejanskim podatkom. Trendna črta je najzanesljivejša, ko je njena vrednost R^2 ena ali blizu.

1 UVOD

Vsi naravni materiali so podvrženi razkroju, tako tudi les. Pod vplivom biotskih in abiotskih dejavnikov je neobstoje in se relativno hitro razgradi. Zato je potrebno za dolgotrajno uporabo les zaščititi. Velikokrat zadostuje že konstrukcijska zaščita, s katero preprečimo, da les ni izpostavljen direktnemu močenju in sončni pripeki. Dolgotrajno uporabo izdelkov dosežemo še z uporabo drevesnih vrst, ki imajo visoko naravno odpornost. Trajnost lesa lahko zelo povečamo še z ustreznimi konstrukcijskimi rešitvami, ki zagotavljajo, da je les ves čas suh, saj ga v vlažnem okolju hitro napadejo škodljivci.

Naravna zaščita pa velikokrat ne zadostuje, zato uporabljamo še zaščito lesa z biocidi. Uporaba biocidnih sredstev podaljša življenjsko dobo lesa za nekajkratno vrednost naravne trajnosti. Vendar pa klasična zaščitna sredstva predstavljajo nevarnost za ljudi in okolje. Biocidi naj bi se uporabljali samo v primerih, ko je to nujno potrebno in le v količinah, ki še zagotavljajo učinkovito zaščito v posameznem razredu ogroženosti. V zadnjih letih potekajo intenzivne raziskave na področju razvoja novih zaščitnih sredstev in metod za zaščito lesa, ki so okolju in ljudem prijaznejša. Mednje sodi tudi modifikacija lesa.

Modifikacija lesa je sodoben, okoljsko primernejši način zaščite lesa. Postopek temelji na spremembi kemične strukture celične stene in se tako izboljša lastnost hitro rastočih in manj odpornih drevesnih vrst. Celuloza, hemiceluloza in lignin, ki so v celični steni, pogojujejo biološke, fizikalne in kemijske lastnosti lesa. Za spremembo strukture omenjenih polimerov lahko uporabimo povišano temperaturo v odsotnosti kisika, kemične reagente ali encime.

Pri termični modifikaciji dosežemo spremembo strukture lesnih polimerov s segrevanjem v odsotnosti kisika. Modifikacija poteka v komorah pri temperaturah med 150 in 260 °C. Po načinu zagotavljanja odsotnosti kisika se ločijo različni postopki termične modifikacije.

Termično modificiranem lesu se poveča trajnost in dimenzijska stabilnost, poslabšajo pa se mehanske lastnosti. Večja kot je trajnost in dimenzijska stabilnost, slabše so mehanske lastnosti. Lastnosti se lahko uravnavajo s spreminjanjem parametrov (končna temperatura in čas izpostavitve končni temperaturi) med termično modifikacijo. Višja, kot je temperatura, večja je trajnost in slabše so mehanske lastnosti ter obratno. Obstaja tudi jasna povezava med izgubo mase in koristnimi lastnostmi termično modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

Eden od problemov, termično modificiranega lesa je preverjanje njegove kvalitete. Sedaj vsak proizvajalec kvaliteto preverja sam s svojimi metodami. Problem se pojavi, ko uporabnik dobi termično modificiran les, pa ne ve, kakšna je stopnja modifikacije. Od stopnje modifikacije so namreč odvisne lastnosti termično modificiranega lesa (izguba mase, trajnost, dimenzijska stabilnost, mehanske lastnosti).

Namen naše raziskave je bil ugotoviti primernost uporabe infrardeče spektroskopije in termične analize za naknadno ugotavljanje stopnje termično modificiranega lesa v vakuumu. Spremljali smo izgube mase v vakuumu termično modificiranega lesa in jih

primerjali s spremembami, ki smo jih dobili z analizo IR spektrov in termogramov modificiranega lesa.

2 PREGLED OBJAV

2.1 MODIFIKACIJA LESA

V iskanju novih okolju prijaznejših sredstev in postopkov zaščite lesa, ki bi uspešno nadomestili kemična zaščitna sredstva, se je modifikacija lesa izkazala kot alternativna možnost izboljšanja naravne odpornosti lesa.

Les lahko modificiramo z različnimi postopki. Vsem je skupno, da se med postopkom modifikacije trajno spremeni molekularna struktura celične stene oziroma struktura lesnih polimerov (celuloza, lignin in hemiceluloza). Posledica spremembe strukture lesa so spremenjene lastnosti lesa: zmanjšana higroskopnost, povečana biološka odpornost, povečana dimenzijska stabilnost itd. (Rep in Pohleven, 2002).

2.1.1 Načini modifikacije lesa

Glede na postopek spremembe strukture lesnih polimerov obstajajo trije glavni načini modifikacije lesa:

- termična modifikacija
- kemična modifikacija
- encimska modifikacija

Termična modifikacija lesa

V odsotnosti kisika les segrevamo in s tem spremenimo osnovno molekularno strukturo lesa. Pri tem pride do delne depolimerizacije polimerov v celični steni in do preoblikovanja polimerov. Termično modificiran les je biološko odpornejši in dimenzijsko stabilnejši, a mehansko oslavljen (Rep in Pohleven, 2002).

Kemična modifikacija lesa

Pri kemični modifikaciji poteče kemijska reakcija med kemičnim reagentom in komponentami lesnih polimerov in s tem se spremeni njihova struktura. Največkrat poteče kemična reakcija med reagentom in hidroksilnimi skupinami lesnih polimerov, saj so te tudi najbolj reaktivne. Lastnosti modificiranega lesa so odvisne predvsem od uporabljenega reagenta in dosežene stopnje modifikacije (Rep in Pohleven, 2002).

Encimska modifikacija lesa

Modifikacija lesa s pomočjo encimov je zaenkrat še najmanj raziskano področje. Način spremembe osnovne molekularne strukture poteka s pomočjo encimov. Na primer encim lakaza spremeni strukturo lignina in s povečanjem števila reaktivnih mest omogoča vroče lepljenje lesnih vlaken. Možno je celo lepljenje brez dodatnega lepila (Rep in Pohleven, 2002).

2.2 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

Prve raziskave o termični modifikaciji so potekale že v sredini prejšnjega stoletja, vendar pa je bilo največ raziskav narejenih v zadnjih dveh desetletjih. Na področju termične modifikacije je prijavljenih veliko patentov. Na Finskem, v Franciji, Nemčiji in na Nizozemskem že proizvajajo termično modificiran les v industrijskem merilu (Rep in Pohleven, 2002).

Posledica termične obdelave lesa je cepitev vezi v molekulah hemiceluloze in delno lignina. Posledica je delen razkroj, pri katerem nastajajo stranski produkti, kot so očetna kislina, furfural, voda, ogljikov dioksid in metanol. Tako pride do zmanjšanja števila hidroksilnih skupin in delne cepitve polimernih verig in tudi do nastanka novih vezi. Z redukcijo števila prostih hidroksilnih skupin pride do zmanjšanja medsebojnih vplivov z vodo. Rezultat je torej manj higroskopen in s tem dimenzijsko stabilnejši les, s povečano biološko odpornostjo proti glivam in insektom (Patzelt in sod., 2002).

Različni postopki termične modifikacije so bili razviti z namenom, da se izboljša odpornost na razkroj gliv in dimenzijska stabilnost lesa. V splošnem modifikacija lesa poteka pri maksimalnih temperaturah med 160 in 260 °C. Prisotnost kisika pri tej temperaturi bi pomenila močno degradacijo in s tem bistveno poslabšanje mehanskih lastnosti lesa. Zato poteka termična modifikacija v komori brez prisotnosti kisika. Različni postopki termične modifikacije se ločijo predvsem po zagotavljanju odsotnosti kisika (Rapp in Sailer, 2001; Militz, 2002).

Poznani so postopki termične modifikacije z:

- dušikom (Vernois, 2001)
- vodno paro (Jamsa in Viitaniemi, 2001)
- vročim oljem (Rapp in Sailer, 2001)

2.2.1 Parametri termične modifikacije

2.2.1.1 Drevesna vrsta

Za termično modifikacijo se največkrat uporabljajo manj odporne drevesne vrste. Vrste, ki se običajno uporabljajo, so smreka, jelka, bor, breza, topol in evropska trepetlika. Modificirajo pa se tudi lesovi drugih drevesnih vrst. Proces termične modifikacije je za vsako drevesno vrsto specifičen. Končni rezultat modifikacije je drugačen, glede na kemično sestavo in celično strukturo. Ponavadi je za iglavce strožji režim kot za listavce, predvsem zaradi namena uporabe. Les iglavcev se ponavadi uporablja v konstrukcijah, kjer je potrebna zaščita pred vlago in škodljivci. Listavci pa se pogosteje vgrajujejo v notranje prostore in so tudi odpornejši ter jih velikokrat modificiramo le zaradi estetskih razlogov (temnejša barva) (Syrjanen, 2001).

Kvaliteta lesa za termično modifikacijo mora biti ustrezna. Problem predstavljajo izpadajoče in pokajoče grče. Tudi razkrojen in okužen les lahko po modifikaciji povzroči dodatne barvne spremembe.

Končni rezultati so odvisni od tega, kako je bil hlod razžagan. Klasični enkratni rez lahko, posebno pri iglavcih, povzroči luščenje posameznih branik, če le-te potekajo horizontalno na površino deske. Najbolje je, da so letnice pod kotom 45°. Tako so deformacije manjše, trdnost površine večja, pa tudi splošni izgled je lepši.

2.2.1.2 Temperatura

Proces termične modifikacije je razdeljen na tri faze:

- zviševanje temperature (segrevanje)
- modifikacija (konstantna temperatura)
- zniževanje temperature (ohlajanje)

V prvi fazi segrevanja se temperatura dviga in največkrat zaustavi na 100 do 150 °C. Temperatura med fazo modifikacije znaša med 150 in 260 °C ter je ves čas konstantna. V fazi ohlajanja temperatura pada in sicer od temperature modifikacije na temperaturo okolice. Pri vseh treh fazah je pomembno, da temperaturna razlika med zrakom in lesom ni prevelika. V kolikor je razlika velika, je kvaliteta modificiranega lesa slaba (Patzelt in sod., 2002).

Temperatura močno vpliva na lastnosti modificiranega lesa. Višja, ko je temperatura modifikacije, boljša je odpornost lesa in dimenzijska stabilnost, medtem ko se mehanske lastnosti lesa močno poslabšajo. Zaradi tega se temperaturo modifikacije izbere glede na namen uporabe modificiranega lesa (Patzelt in sod., 2002).

2.2.1.3 Čas modifikacije

Čas modifikacije je odvisen od več dejavnikov. Ti dejavniki so: višina temperature, velikost peči, kapaciteta peči, dimenzije lesa in čas ohlajanja (Sailer in sod., 2000).

Pomembno je, da je čas segrevanja dovolj dolg. Temperatura v sredini lesa mora biti enaka temperaturi modifikacije. Tako lahko dosežemo po celotnem volumnu lesa enakomerno modifikacijo. Trajanje modifikacije je odvisno tudi od postopka. Po finskem postopku traja pol do štiri ure (Tjeerdsma in sod., 1998). Po nemškem modelu povprečen proces modifikacije (vključno z segrevanjem in ohlajevanjem) traja 18 ur (Rapp in Sailer, 2001).

Pri termični modifikaciji ima temperatura večji vpliv kot čas. Modifikacija pri nižjih temperaturah z daljšim časom ne daje enakih lastnosti kot modifikacija pri višji temperaturi v bistveno krajšem času (Sailer in sod., 2000).

2.2.2 Lastnosti termično modificiranega lesa

2.2.2.1 Izguba mase

Les med termično modifikacijo izgubi del svoje mase. Izguba mase je odvisna od več parametrov. V največji meri jo pogojujeta temperatura in trajanje modifikacije, manj pa

vrsta lesa, začetna vlažnost lesa in medij, s katerim prenašamo temperaturo na les (Patzelt in sod., 2002).

Rep s sodelavci (2004) navaja, da so vzorci smrekovine, modificirani pri maksimalni temperaturi med 190 °C in 230 °C, imeli izgubo mase med 3,5 in 24 %. Izguba mase macesna je bila med 5,2 in 31 %. Izguba mase smrekovih vzorcev, ki jo navajajo Patzelt in sodelavci (2002) je bila med 0,56 in 7,22 % pri maksimalni temperaturi modifikacije med 132 in 165 °C. Izguba mase je zelo pomembna, saj le-ta vpliva na vse ostale biološke, fizikalne in kemijske lastnosti termično modificiranega lesa.

2.2.2.2 Dimenzijska stabilnost

Les je higroskopni material, saj hidroksilne skupine v lesnem tkivu vežejo oz. tvorijo vodikove vezi z molekulami vode. Zato povečana vlažnost ali direktni stik z vodo povzroči nabrekanje, sušenje pa krčenje celične stene. Takšne spremembe dimenzij lesa so nezaželene, ker povzročajo razpoke lesnega tkiva. Prav razpoke predstavljajo idealno mesto vdora škodljivcev in vode, odstopanje površinskih premazov, popuščanje lepilnih spojev in krivljenje lesa. Čim manjše je oddajanje in sprejemanje vode, bolj dimenzijsko stabilen je les (Gorišek, 1994).

Les lahko vsebuje na komponente celične stene vezano vodo in prosto vodo. Prosta voda vpliva smo na maso, ne pa na lastnosti lesa. Količina vezane vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki vežejo vodne molekule. Pri sorpciji gre za vezavo plinastega adsorbenda, torej molekul vode iz zraka na površino adsorbensa, ki so lesni polimeri, kar privede do nabreka celičnih sten (Gorišek, 1994).

Na higroskopičnost termično modificiranega lesa vplivajo pogoji, v katerih poteka modifikacija. Najbolj vpliva temperatura procesa. Potrebno je optimizirati proces, s katerim bi dosegli maksimalno dimenzijsko stabilnost in odpornost na razkroj z glivami ter minimizirati zmanjšanje mehanskih lastnosti. Zaželeni so zmerni pogoji modifikacije, ki zagotavljajo visoke proizvodne kapacitete in lastnosti produkta ter zagotavljajo ustrezno izboljšanje kvalitete lesa, potrebno za različne namene uporabe (Tjeerdsma in sod., 1998).

Dimenzijska stabilnost je v veliki meri odvisna od procesa, končne temperature in drevesne vrste (Rapp in Sailer, 2001). Znano je, da ima s temperaturo okrog 200 °C modificiran les povečano dimenzijsko stabilnost za faktor dve. S povečevanjem izgube mase se zmanjšuje krčenje in nabrekanje termično modificiranega lesa (Patzelt in sod., 2002).

Dimenzijsko stabilnost pri termični modifikaciji največkrat vrednotimo z ASE (Antishrink Efficiency – protikrčitvena učinkovitost) parametrom dimenzijske stabilnosti. Rapp in Sailer (2001) ter Patzelt in sodelavci (2002) navajajo, da je ponavadi vrednost ASE med 40 in 50 %, a je opaženo izboljšanje dimenzijske stabilnosti celo do 90 %.

Rep s sodelavci (2004) navaja, da so bile dosežene dobre karakteristike pri temperaturi med 190 °C in 210 °C. Pri teh temperaturah ASE znaša od 33 do 48 %. Pri višjih

temperaturah ASE ni bila dodatno izboljšana, mehanske lastnosti pa so se močno poslabšale.

2.2.2.3 Odpornost proti glivam in insektom

Na boljšo odpornost termično modificiranega lesa vpliva spremenjena kemična zgradba, saj specifični encimi takšnih polimerov niso sposobni razgraditi. Poleg tega pa vpliva še znižana ravnovesna vlaga termično modificiranega lesa, kar močno spremeni življenjske pogoje za glive in insekte.

V primeru, ko potrebujemo les z visoko odpornostjo proti glivam in insektom ter nam mehanske lastnosti niso pomembne, lahko s termično modifikacijo pri zelo visokih temperaturah proizvedemo zelo odporen in trajen material, vendar z dokaj oslabljenimi mehanskimi lastnostmi.

Klasifikacija uporabe termično modificiranega lesa temelji na standardu SIST EN 335-1 (Trajnost lesa in lesnih materialov – Definicija razredov ogroženosti pred biološkim napadom). Termično modificiran les lahko uporabljamo v največ tretjem razredu ogroženosti (pogosto vlaženje, nad tlemi), medtem ko se odsvetuje uporabo v četrtem razredu ogroženosti (stalno v vodi ali zemlji) (Tjeerdsma in sod., 1998; Rapp in Sailer, 2000).

Zaradi zmanjšanja možnosti navzemanja vode, je pokanje modificiranega lesa, zaradi vremenskih vplivov pomembno zmanjšano. Zato je tudi nevarnost okužbe lesa z glivami v stiku z zemljo zmanjšana (Patzelt in sod., 2002). Testi termično modificiranega lesa na odpornost v morski vodi kažejo, da les ni odporen na morskega zavrtača (Rapp in Sailer, 2000).

Študije kažejo na znatno izboljšanje odpornosti termično modificiranega lesa. Še posebno je povečana odpornost na glive, ki povzročajo rjavo trohnobo po modifikaciji. Tudi odpornost proti beli in mehki trohnobi je izboljšana. Stopnja odpornosti je odvisna od pogojev modifikacije. Pogoji modifikacije imajo večji vpliv na odpornost proti mehki trohnobi in glivam rjave trohnobe. Vzrok izboljšanja odpornosti na glive mehke trohnobe in rjave trohnobe je zmanjšanje higroskopičnosti materiala. Redukcija hemiceluloze se zgodi v prvi fazi procesa. Ker je metabolizem gliv bele trohnobe odvisen od pretvorbe hemiceluloze, je zmanjšanje hemiceluloze verjetno glavni razlog za povečanje odpornosti na glive bele trohnobe (Rapp in Sailer, 2000; Tjeerdsma, sod., 2000; Rep in sod., 2004).

Izboljšanje biološke odpornosti temelji na kemični razgradnji lesnih komponent in na formiranju novih struktur. Vendar vse spremembe v kemijski sestavi lesa še niso točno poznane (Militz in Tjeerdsma, 2001).

2.2.2.4 Mehanske lastnosti

Z višanjem temperature modifikacije se izboljšujeta biološka odpornost in dimenzijska stabilnost, hkrati pa se poslabšujejo mehanske lastnosti. Negativne posledice na lesu so povečana krhkost, saj se zmanjša upogibna trdnost za 10 do 30 %. Če proces modifikacije

ni optimiziran, se lahko upogibna trdnost zmanjša celo do 50 % (Militz in Tjeedrsma, 2001; Militz, 2002; Patzelt in sod., 2002). Ni pa znanih sprememb v tlačni trdnosti, udarni žilavosti in trdoti površine. Suhe grče se zrahljajo. Uporaba termično modificiranega lesa za obremenjene konstrukcije je omejena (Rapp in Sailer, 2000).

Upogibna trdnost in modul elastičnosti termično modificiranega lesa sta odvisna od parametrov pri procesu modifikacije. Zelo visoka temperatura običajno zelo poveča trajnost, obenem pa se zelo poslabšajo mehanske lastnosti. Z uravnavanjem parametrov je možno proizvesti manj odporen les, ki pa ima boljše mehanske lastnosti (Rep in Pohleven, 2002).

2.2.2.5 pH vrednost

Kot vse druge lastnosti modificiranega lesa, je sprememba pH vrednosti sorazmerna z izgubo mase. Z večanjem izgube mase pada pH. Najhitrejšo znižanje pH vrednosti, za 10 % je zabeležen pri termični modifikaciji 1,5 ure pri temperaturi 165 °C. Če so časi modifikacije daljši, pH vrednost pada bolj počasi, glede na izgubo mase (Patzelt in sod., 2002). Sprememba pH vrednosti ima negativen vpliv pri lepljenju in barvanju modificiranega lesa (Rep in Pohleven, 2002).

2.2.2.6 Trdnost lepilnega spoja

Nezadostne interakcije med lepilom in lepilno površino lesa ter sprememba dimenzij lesa, zaradi spremembe vlažnosti, sta najpogostejša vzroka popustitve lepilnega spoja pri normalnem lesu.

Termično modificiran les počasi absorbira vodo in lepila na vodni osnovi, kot so polivinil acetatna lepila. S tem je potreben daljši čas stiskanja. Primerna lepila za lepljenje tega materiala so resorcinol fenolna, poliuretanska in druga dvokomponentna lepila. Pri lepljenju je zaradi krhkosti materiala potrebno uporabljati nižje tlake.

Po skobljanju termično modificiranega lesa z lepljenjem ni bilo težav. Termično modificiran bor po nemškem postopku, ki se med postopkom navzame večje količine olja, pa se dobro lepi samo s spremenjeno strukturo lepil (Rapp in Sailer, 2001). Delež trdnosti lepilnega spoja modificiranih vzorcev se giblje med 66 in 95 odstotkov trdnosti lepilnega spoja naravnih vzorcev. Dobra trdnost lepilnega spoja je dosežena, če uporabimo lepilo z bazičnimi lastnostmi, ki v kombinaciji s kisljo površino termično obdelanega lesa doseže pozitivni učinek kvalitete lepljenja (Patzelt in sod., 2002).

2.2.2.7 Površinska obdelava

Pri površinski obdelavi termično modificiranega lesa z vročim oljem z akrilnimi premazi na vodni osnovi, kot tudi z alkidnimi premazi na osnovi organskega topila, so po dveh letih staranja potrdili dobro odpornost na vremenske vplive (Rapp in Sailer, 2000). Po nekajletni izpostavitvi naravnega in termično modificiranega lesa vremenskim dejavnikom se je pokazalo, da je premaz na termično modificiranem lesu veliko bolj odporen na vremenske

vplive kot naravni les. To je najverjetneje posledica povečane dimenzijske stabilnosti ter manjšega pokanja in zvijanja termično modificiranega lesa (Militz, 2002).

2.2.2.8 Barvne spremembe in vonj

Pri višjih temperaturah modifikacije vse vrste lesa dobijo rjavkasto barvo. Kot navajajo različni avtorji, je barva odvisna od temperature in časa termične modifikacije. Višja kot je temperatura in daljši kot je čas modifikacije, bolj temna je barva. Takoj po modifikaciji ima les močan vonj po dimu. Po nekaj dneh pa ta vonj izgine (Rapp in Sailer, 2000; Syrjanen, 2001; Militz, 2002; Patzelt in sod., 2002;).

2.2.2.9 Vnetljivost

Vnetljivost termično modificiranega lesa se povečuje z višjo stopnjo modifikacije oz. višanjem izgube mase. Vzrok temu so kemične spremembe, ki se zgodijo v lesu med termično modifikacijo (Patzelt in sod., 2002).

2.2.3 Uporaba termično modificiranega lesa

2.2.3.1 Termično modificiran les kot material

Kakovost termično modificiranega lesa se razlikuje od kakovosti navadnega lesa. Zaradi slabših mehanskih lastnosti, je ta material potrebno uporabljati strogo namensko in s precejšnjo mero pazljivosti.

Zaradi krhkosti lesa moramo uporabljati ostra rezila, s čimer preprečimo trganje lesa. Lesni prah, ki nastaja med strojno obdelavo je zelo fin in suh, zato draži dihalne poti.

2.2.3.2 Uporaba

Termično modificiran les je namenjen zunanji in notranji uporabi, kjer je zahtevana povečana odpornost ali dimenzijska stabilnost, ni pa zahteve po veliki mehanski obremenitvi. Termično modificiran les lahko uporabljamo za:

- okna/vrata
- vrtno pohištvo
- talne obloge
- zunanje opaže
- specialne namene (savna, kopalnica, glasbila, itd.)

Odpornost termično modificiranega lesa je odvisna od pogojev, v katerih je potekala modifikacija in obsega uporabo od prvega do tretjega razreda odpornosti, vendar ga ne moremo primerjati z lesom zaščitenim z baker kromovimi pripravki. Uporaba termično modificiranega lesa v stiku z zemljo in vodo ni primerna (Militz, 2002).

Ker vemo, da so lastnosti termično modificiranega lesa odvisne od pogojev, v katerih poteka modifikacija, je potrebno izvajati kontrolo kvalitete in stopnje modifikacije termično modificiranega lesa.

2.3 KONTROLA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

2.3.1 Notranja kontrola termično modificiranega lesa

Pod notranjo kontrolo spada kontrola parametrov med procesom modifikacije in kontrola kvalitete po termični modifikaciji, ki jo izvaja proizvajalec termično modificiranega lesa.

V nemški tovarni, kjer v olju termično modificirajo les, je proces modifikacije računalniško nadzorovan. Nadzorujejo in beležijo naslednje parametre:

- čas
- porabo olja (navzem olja)
- temperaturo v lesu
- temperaturo olja
- tlak

Vsaka serija je z diagrami dokumentirana z vsemi podatki procesa. Iz vsake serije vzamejo vzorce za določanje kakovosti termično modificiranega lesa po posebni metodi, ki je bila razvita pri BFH (Federal Research Centre of Forestry and Forst Products, Hamburg, Nemčija), v sklopu raziskav projekta za kontrolo kvalitete termično modificiranega lesa (Rapp in Sailer, 2001). V Franciji pred postopkom modifikacije izmerijo dimenzije in vlažnost lesa. Med postopkom modifikacije pa spremljajo čas segrevanja, maksimalno temperaturo, delež kisika v odstotkih itd. (Vernois, 2001). Na Finskem je v vsakem obratu, kjer poteka termična modifikacija, postopek modificiranja računalniško nadzorovan in dokumentiran. Po procesu modifikacije na kontrolnih kosih opazujejo število notranjih in/ali zunanjih razpok ter splošen zunanji izgled (Syrjanen, 2001).

2.3.2 Naknadna kontrola stopnje modifikacije

V Evropi še nobeden proizvajalec termično modificiranega lesa nima zunanje kontrole kvalitete, označevanja ali etiketiranja tega lesa. V Nemčiji namerava podjetje, ki se ukvarja s termično modifikacijo z vročim oljem, jamčiti kvaliteto termično modificiranega lesa z zunanjo kontrolo (Rapp in Sailer, 2001). Kupci termično modificiranega lesa na Finskem imajo ponavadi svoje standarde za kvaliteto termično modificiranega lesa (Syrjanen, 2001).

Potrebno bi bilo razviti nedestruktivno metodo za testiranje termično modificiranega lesa, ki bi kontrolirala lastnosti, katere zahteva končni porabnik. Potreben bi bil preprost test za industrijsko rabo in sicer ne glede na postopek modifikacije (Rapp in Sailer, 2001).

Metoda, ki jo uporabljajo v Nemčiji za nadzor kvalitete je načrtovana, kot naknadna kontrola kakovosti, ker temelji na analizi materiala in ni odvisna od serije podatkov ter procesa modifikacije (Rapp in Sailer, 2001).

2.4 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)

Infrardeča spektroskopija je metoda, ki nam omogoča analizo lesa brez zamudne priprave. Vzorce lesa pa je potrebno vseeno pripraviti. Največkrat se uporabljata dve tehniki snemanja spektrov vzorcev. Vsaka tehnika zahteva specifično obdelavo vzorcev. Kadar snemamo spektre v transmisijski tehniki, je potrebno vzorce narezati na zelo tanke rezine (20 - 40 μm). Če pa snemamo spektre vzorcev v refleksijski (DRIFT) tehniki, jih moramo predhodno zmleti in zmešati s KBr. Vzorec nato izpostavimo svetlobi z valovnim številom med 400 in 4000 cm^{-1} ter merimo prepustnost oziroma količino absorbirane svetlobe v odvisnosti od valovnega števila. Svetloba pri točno določeni valovni dolžini interagira z določenimi kemijskimi vezmi (nihanje) in se zaradi tega absorbira. Na ta način dobimo informacijo o prisotnosti določenih funkcionalnih skupin v molekuli.

2.4.1 Splošne spremembe v FTIR spektru modificiranega lesa

V lesu se med termično modifikacijo dogajajo številne spremembe. Posledica teh sprememb je spremenjena kemična zgradba lesa. Kemične spremembe termično modificiranega lesa pa lahko spremljamo z infrardečo spektroskopijo.

Med termično modifikacijo hlapne snovi in reakcijski produkti izparijo in se izločijo s kondenzatom. To vpliva na spremembo spektra, kar je potrebno upoštevati (Schwanninger in Hinterstoisser, 2002). Zaradi kompleksne naravne sestave lesa in množice kemičnih reakcij med osnovnimi sestavinami lesa (celuloza, hemiceluloza, lignin ter ekstraktivi), ki se zgodijo med termično modifikacijo, točna razlaga podatkov spektra ni lahka. Ena kemična komponenta lahko absorbira svetlobo različnih IR frekvenc. Po drugi strani pa lahko dve ali več komponent prispevajo k absorpciji pri istem valovnem številu (Kotilainen in sod., 2000). Največje spremembe v FTIR spektru termično modificiranega lesa so bile opažene pri valovnih številih 1735, 1600, 1510, 1268, 1208 cm^{-1} ter med 1180 in 1000 cm^{-1} , poročata Schwanninger in Hinterstoisser (2002), ki sta preverjala kemične spremembe termično modificiranega lesa v dušikovi atmosferi. Obseg sprememb FTIR spektra kaže približno linearno zvezo s trajanjem termične modifikacije (Schwanninger in Hinterstoisser, 2002).

2.4.2 Kemične spremembe celuloze in hemiceluloze med termično modifikacijo

Spremembe, ki nastanejo med termično modifikacijo celuloze in hemiceluloze; so predvsem razpad dolgih polimernih verig na manjše in nastajanje novih vezi. Največje spremembe se dogajajo v hemicelulozi, ki je najmanj termično obstojna.

Absorpcijo svetlobe pri 895 cm^{-1} povzroča nihanje skupin na C_1 atomih v celulozi in hemicelulozi (Baeza in Freer, 2001). Odpiranje piranoznega obroča celuloze in hemiceluloze termično modificiranega lesa se v spektru kaže kot zmanjšanje absorpcije pri 895 cm^{-1} (Kotilainen in sod., 2000). Absorpcijo svetlobe pri 1060 cm^{-1} povzroča C-O valenčno nihanje v celulozi in hemicelulozi (Beaza in Freer, 2001). C-O valenčno nihanje kaže na nastanek alifatskih alkoholov med termično modifikacijo, kar je vzrok za povečanje absorpcije svetlobe pri 1060 cm^{-1} (Kotilainen in sod., 2000).

Absorpcijo pri 1730 cm^{-1} povzroča C=O valenčno nihanje karboksilnih in acetilnih skupin v ksilanu, ki je hemiceluloza (Harrington in sod., 1964; Fengel in Wegener, 1989). Tjeerdsma in sodelavci (1998) in Schwanninger in Hinterstoisser (2002) so ugotovili, da med termično modifikacijo poteče deacetiliranje hemiceluloze, kar v FTIR spektru potrjuje zmanjšanje C=O signala za estre pri 1740 cm^{-1} . Zato lahko sklepamo, da se očetna kislina sprosti v prvi stopnji modifikacije. Drugi trakovi, ki so še povezani z ksilanom, so v bližini 1460 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} in 895 cm^{-1} (Harrington in sod., 1964).

Schwanninger in Hinterstoisser (2002) navajata majhno zmanjšanje absorpcije pri 1372 cm^{-1} (CH_2 upogibno nihanje pri celulozi in hemicelulozi) (Beaza in Freer, 2001) z izločanjem ostankov acetilnih skupin oziroma demetiliranje in/ali demetoksiliranje (preglednica 1).

2.4.3 Kemične spremembe lignina med termično modifikacijo

Najbolj karakteristični trakovi lignina v FTIR spektru so okrog 1510 in 1600 cm^{-1} (nihanje aromatskega obroča) (Harrington in sod., 1964; Fengel in Wegener, 1989; Faix, 1991; Beaza in Freer, 2001; Sakakibara in Sano, 2001) ter med 1470 in 1460 cm^{-1} (C-H deformacija in nihanje aromatskega obroča) (Harrington in sod., 1964; Fengel in Wegener, 1989; Faix, 1991; Beaza in Freer, 2001; Sakakibara in Sano, 2001).

Po prvi stopnji modifikacije, kjer so bili vzorci izpostavljeni visoki vlažnosti in visokim temperaturam, ni bilo sprememb pri valovnem številu 1510 cm^{-1} . V drugi stopnji modifikacije, kjer so bili vzorci izpostavljeni visokim temperaturam in suhi atmosferi, pa se pojavi premik signala v FTIR spektru pri 1510 cm^{-1} k višjim valovnim številom. To kaže na spremembo v aromatskih obročih lignina, ki poteče v tej stopnji termične modifikacije. (Tjeerdsma in sod., 1998; Schwanninger in Hinterstoisser, 2002). Odcepitev metilnih z metoksi skupin lignina vodi k povečanju števila fenolnih OH skupin in zvišanju reaktivnosti aromatskega obroča (Tjeerdsma in sod., 1998). Na podlagi spektrov so Tjeedersma in sodelavci (1998) zaključili, da vezi med termično obdelavo ne nastajajo samo z avtokondenzacijo aldehydskih skupin z aromatskimi obroči, ampak tudi s klasično cepitvijo vezi na O-4 in C α mestih ligninskih enot, ki nato vodi do nastanka novih vezi s prostimi reaktivnimi mesti sosednjih ligninskih enot z reaktivnimi $-\text{CH}_2-$ skupinami. Absorpcija svetlobe pri 1510 cm^{-1} se rahlo zmanjša, zaradi razgradnje lignina med termično modifikacijo (Schwanninger in Hinterstoisser, 2002). To se kaže tudi pri traku 1268 cm^{-1} , pri katerem se intenzivnost ravno tako zmanjša. Drugi ligninski trak pri 1593 cm^{-1} kaže enak premik traku na 1596 cm^{-1} . V nasprotju s trakom pri 1510 cm^{-1} se pri tem traku intenzivnost poveča, verjetno zaradi povečanja deleža C=C dvojnih vezi

(Schwanninger in Hinterstoisser, 2002). Kotilainen in sodelavci (2000) navajajo, da se relativna količina lignina v termično modificiranih vzorcih poveča, predvsem zaradi razgradnje hemiceluloze. To je vzrok povečani absorpciji pri valovnih številih 1510 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} in 1426 cm^{-1} (preglednica 1).

Absorpcija svetlobe pri 855 cm^{-1} izvira iz C-H deformacij v gvajacilnih enotah lignina (Faix, 1991; Sakakibara in Sano, 2001; Beaza in Freer, 2001). Majhno povečanje absorpcije v spektru termično modificiranega lesa pri valovni dolžini 1030 cm^{-1} (Kotilainen in sod. 2000), je posledica ravninskih C-H deformacij v gvajacilnih enotah lignina, C-O deformacij na primarnih alkoholih ter C=O valenčnih nihanj (Faix 1991; Baeza in Freer, 2001; Sakakibara in Sano, 2001). Povečevanje absorpcije pri 1330 cm^{-1} , izvira iz fenolnih hidroksilnih skupin, ki so nastale iz lignina pri uporabljenem temperaturnem razponu (160 do $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) kot glavne funkcionalne skupine (Kotilainen in sod., 2000).

V literaturi so različne razlage za absorpcijo IR svetlobe okrog 1650 cm^{-1} . Na absorpcijo svetlobe v območju med 1635 cm^{-1} in 1650 cm^{-1} vpliva na celulozo vezana voda (Harrington, 1964; Baeza in Freer, 2001). Faix (1991) ter Sakakibara in Sano (2001) pa navajajo, da absorpcijo svetlobe v območju med 1655 cm^{-1} in 1675 cm^{-1} povzroča C=O valenčno nihanje v ligninu. Še ena možna razlaga za zmanjšanje absorpcije pri valovnem številu 1650 cm^{-1} je in sicer nastanek difenilmetana pri kondenzaciji lignina med termično modifikacijo (Kotilainen in sod., 2000). Fengel in Wegener (1989) navajata, da se absorpcija karboksilnih skupin pojavi v območju med 1660 in 1725 cm^{-1} .

2.4.4 Spremembe ekstraktivov med termično modifikacijo lesa

Nuopponen s sodelavci (2003) je termično modificiral les škotskega bora v vodni pari pri temperaturah od 100 do $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po modifikaciji so s FTIR metodo spremljali vedenje ekstraktivov med termično modifikacijo. Smola v parenhimskih celicah je v glavnem sestavljena iz gliceridov maščobnih kislin (maščob) in estrov maščobnih kislin z višjimi policikličnimi alkoholi (voskov). Tipičen absorpcijski trak estrov maščobnih kislin je 1740 cm^{-1} . Absorpcija svetlobe pri 1740 cm^{-1} je bila zabeležena pri lesu modificiranem v temperaturnem območju od 100 do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri višjih temperaturah ni bilo zaznanih maščob in voskov na robu beljave. Vzrok temu je razkroj in izhlapevanje estrov maščobnih kislin (Nuopponen in sod., 2003).

Del smolnih kislin se iz lesa izloči preko smolnih kanalov pri temperaturah med 120 in $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ smolne kisline niso odkrite niti v sredini deske v jedrovini, kot tudi ne na robu v beljavi. Pri temperaturi okrog $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se vse smolne kisline izločijo iz lesa. Smolne kisline v radialnih smolnih celicah se pri temperaturi med 100 in $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ter pri višjih temperaturah pomikajo proti površini termično modificiranega lesa in se izločijo iz lesa (Nuopponen in sod., 2003).

Vse spremembe v FTIR spektrih, kot posledica termične modifikacije so zbrane v preglednici 1.

Preglednica1: Trakovi nihajnih (FTIR) spektrov lesa (1 - Harrington in sod., 1964; 2 - Liang in sod., 1960; 3 - Fengel in Wegener, 1989, 4 - Faix, 1991; 5 - Baeza in Freer, 2001; 6 - Sakakibara in Sano, 2001)

Valovno število (cm ⁻¹)	Sprememba *	Prisoja	Vir
855	zmanjševanje	C-H izven ravninska deformacija gvajacil ligninu	4, 5
895	zmanjševanje	Nihanja skupin na C1 atomih v celulozi in hemicelulozi	5
1030	povečanje	C-H ravninska deformacija v gvajacil ligninu in C-O deformacija primarnih alkoholov in C=O valenčno nihanje v celulozi in hemicelulozi	3, 4, 5, 6
1060	povečanje	C-O valenčno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	5
1110	povečanje	Trak O-H skupin pri celulozi in hemicelulozi	1
1160	povečanje	C-O-C nesimetrično valenčno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	1
1205	povečanje	OH ravninsko upogibno nihanje pri celulozi in hemicelulozi	1,5
1234	povečanje	Nihanje karboksilnih in acetilnih skupin v ksilanu in C=O valenčno nihanje v ligninu	1
1268	povečanje	C=O valenčno nihanje v ligninu	1, 4
1330	povečanje	O-H deformacijsko nihanje pri celulozi in hemicelulozi in dihajno nihanje v siringilnem obroču lignina	3, 4, 5
1370	povečanje	C-H deformacija v ligninu in celulozi	1, 3, 4, 5, 6
1426	povečanje	Nihanje aromatskega obroča v ligninu in CH ₂ strižno nihanje pri celulozi	2, 3, 4, 5, 6
1450	povečanje	C-H deformacija v ligninu in celulozi	3, 4, 5, 6
1510	povečanje	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 3, 4, 5, 6
1600	povečanje	Valenčno nihanje aromatskega obroča pri ligninu	1, 3, 4, 5, 6
1650	zmanjševanje	Nihanje keto-karboksilne skupine z benzenovim obročem in H-O-H deformacijsko nihanje v adsorbirani vodi	1, 3, 4, 5, 6
1709-1738	povečanje	C=O valenčno nihanje v ksilanu, karboksilne in esterske skupine (ekstraktivi)	1, 4, 5, 6
2900	zmanjševanje	C-H valenčno nihanje	1, 4, 5, 6
3300	zmanjševanje	O-H valenčno nihanje	1, 4, 5, 6

* splošen trend sprememb absorpcije s povečevanjem izgube mase med termično modifikacijo, kot ga navajajo Kotilainen in sodelavci (2000).

2.5 TERMIČNA ANALIZA

Termična analiza spada v skupino metod, pri katerih nekatere fizikalne lastnosti vzorca kontinuirano merimo kot funkcijo temperature, medtem ko je vzorec podvržen kontroliranemu programu segrevanja.

Pri termični analizi lahko spremljamo spremembe mase vzorca s TG metodo (Thermogravimetry), trenutne spremembe energije pa z DTA (Differential Thermal Analysis) ali DSC (Differential Scanning Calorimetry) metodo. To so najpomembnejše tehnike termične analize. Na primer TG nam pove, kdaj vzorec izgublja maso in koliko, medtem ko nam DTA ali DSC povesta o energijskih spremembah med termično razgradnjo – endotermna ali eksotermna reakcija (Dodd in Tonge, 1987).

2.5.1 Termogravimetrične aparature in tehnike

Termični analizator, je sestavljen iz natančne tehtnice, na kateri je obešen lonček z vzorcem, peči s temperaturnim programatorjem in zapisovalnika podatkov. Peč mora biti prilagojena posodi vzorca in mora imeti linearno hitrost segrevanja na širokem temperaturnem območju. Peč je direktno povezana s programatorjem. V programatorju je temperaturni senzor, ki je direktno povezan s pečjo, in pošilja programatorju podatke. Da se temperatura spreminja po programu, ta primerja podatke s programom in uravnava dovod električne moči peči (Dodd in Tonge, 1987).

2.5.2 Termogravimetrične krivulje (TG in DTG)

S TG krivuljo predstavljamo spremembo mase na ordinati v odvisnosti od temperature ali časa na abscisi. Izgubo mase lahko predstavljamo na več načinov. Lahko jo podamo direktno v miligramih ali pa kot molarni delež razgrajenega vzorca. Najbolj pa je uporaben grafični prikaz, kjer izgubo mase prikazujemo kot odstotek teže originalnega vzorca. Poleg TG krivulje poznamo še prvi odvod TG krivulje (DTG) (Dodd in Tonge, 1987).

Z DTG krivuljo grafično prikazujemo spremembo mase po času (dm/dt) na ordinati v odvisnosti od temperature na abscisi. DTG nam omogoča enostavnejšo razlago TG krivulje (Dodd in Tonge, 1987).

2.5.2.1 Interpretacija termogravimetričnih krivulj

Če posnamemo TG krivuljo čiste snovi, je ta karakteristična za to snov, ker je posledica fizikalno kemičnih dogodkov, ki nastanejo pod posebnimi pogoji pri določenem temperaturnem območju (slika 1).

Pri zapletenih primerih, kjer je razgradnja večstopenjska, razdelimo TG krivuljo na posamezne stopnje, v katerih se razgradijo določene komponente čiste snovi. Nato za vsako stopnjo posebej izračunamo spremembo mase in na koncu seštejemo spremembe mase po stopnjah in dobimo končno izgubo mase.

Pri termični razgradnji nastajajo hlapne snovi in trdni ostanek. Primerna identifikacija hlapnih snovi in nadaljnja analiza ostankov je morda nujna, če želimo sklepati o zgradbi nepoznanih sestavin na osnovi TG krivulje.

Analiza TG krivulje in kvantitativne sestave snovi pa ni vedno potrebna. Velikokrat potrebujemo samo kvalitativno informacijo, kot na primer, če primerjamo različne polimere med sabo, da bi ugotovili, kakšna je termična obstojnost posameznega polimera (Dodd in Tonge, 1987)

2.5.2.1.1 Termogravimetrične (TG) krivulje zmesi

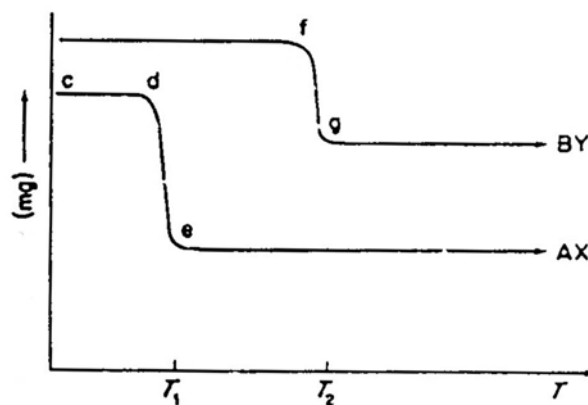
2.5.2.1.1.1 Binarne zmesi

Binarna zmes je iz dveh čistih snovi, ki jih lahko poimenujemo AX in BY. Tem snovem pripadata karakteristični TG krivulji, ki sta med seboj različni in sta predstavljeni na sliki 1.

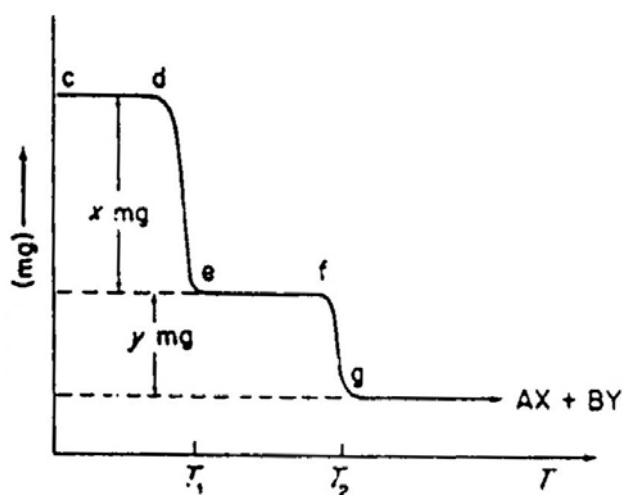
Razgradnja AX se zgodi okrog temperature T_1 , razgradnja BY pa pri temperaturi T_2 . Začetni količini AX in BX sta v tem primeru različni, sicer bi se lahko krivulji tudi delno prekrili.

Slika 2 nam prikazuje TG krivuljo zmesi AX in BY. Pri binarni mešanici je TG krivulja določena z relativnim razmerjem AX in BY. Na sliki 2 vidimo, da se razgradnja začne pri istih temperaturah, kot na TG krivuljah čistih snovi AX in BY. Izguba mase okrog temperature T_1 je zaradi razgradnje AX, dodatna izguba mase okrog temperature T_2 pa je posledica razgradnje snovi BX.

Z eno TG operacijo lahko koristno analiziramo dvojne ali celo trojne mešanice. Toda snovi morajo biti čiste in imeti morajo jasne razločne TG krivulje, če jih želimo analizirati po tej poti. Snovi ne smejo reagirati med seboj med potekom eksperimenta (Dodd in Tonge, 1987). V nekaterih primerih se lahko zgodi, da se krivulje pirolize posameznih komponent snovi prekrijejo, kot se to zgodi pri lesu.



Slika 1: Termogravimetrični krivulji čistih snovi AX in BY (Dodd in Tonge, 1987)

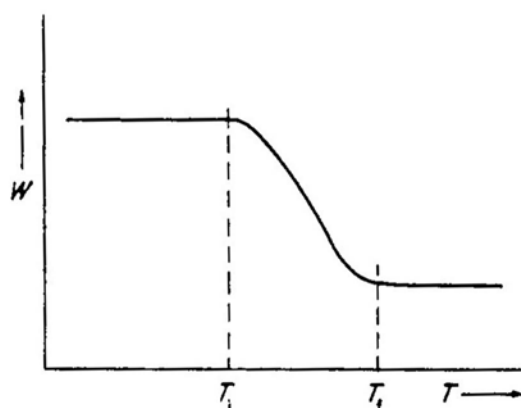


Slika 2: Termogravimetrična krivulja binarne mešanice AX in BY (Dodd in Tonge, 1987)

2.5.2.1.2 Faktorji, ki vplivajo na termogravimetrične (TG) krivulje

Oblika TG krivulje nam veliko pove o izgubi mase in o temperaturnem območju, v katerem se zgodi razgradnja vzorca. Na obliko TG krivulje pa poleg sestave snovi vplivajo eksperimentalni pogoji, kot so: hitrost segrevanja ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), atmosfera, v kateri poteka termična razgradnja (zrak, inertna atmosfera, vakuum, ...).

Na TG grafu sta pomembni dve temperaturi: temperatura, kjer se začne intenzivna razgradnja (T_i) in temperatura, kjer se ta konča (T_f). To velja, če imamo enostopenjsko razgradnjo. Če pa je stopenj razgradnje več, pa imamo za vsako stopnjo razgradnje svojo začetno in končno temperaturo. Te temperature niso absolutne, ampak so odvisne od eksperimentalnih pogojev (slika 3).



Slika 3: Tipična enostopenjska razgradnja pri termični analizi (Dodd in Tonge, 1987)

2.5.2.1.2.1 Hitrost segrevanja

Stopnja razgradnje vzorca je odvisna od temperature in od časa. Pri počasnejšem segrevanju je več časa za razgradnjo. Pri počasnejšem segrevanju dobimo razgradne produkte pri nižjih temperaturah, ker je več časa za razgradnjo. T_i in T_f se zmanjšata pri manjši hitrosti segrevanja. TG krivulja se pomakne v levo. Pri počasnejšem segrevanju lahko na TG krivulji opazimo tudi manjše spremembe v hitrosti pirolize.

2.5.2.1.2.2 Atmosfera v okolici vzorca

Razgradnja pri termični analizi poteka različno v različnih atmosferah. Veliko organskih materialov oksidira, ko jih segrevamo v zraku. Kemična razgradnja pa poteče v odsotnosti kisika v dušikovi ali inertni atmosferi – argon. Inertna atmosfera je včasih potrebna v primerih, ko bi utegnili plini v atmosferi reagirati s preiskovano snovjo ali razgradnimi produkti.

Nadalje TG proces zaplete še dejstvo, da lahko iz vzorca izhajajo hlapne snovi kot rezultat razgradnje in se zaradi tega atmosfera v neposrednem stiku z vzorcem stalno spreminja. Če se te snovi težko odstranijo iz neposredne bližine vzorca, potem njihova prisotnost upočasni nadaljnjo razgradnjo.

Kot vidimo, na TG rezultate vpliva veliko dejavnikov. Optimalni pogoji za normalne TG raziskave so:

- majhna količina vzorca (nekaj mg)
- tanek sloj vzorca
- odprt lonček za vzorec
- dinamična inertna atmosfera
- majhna hitrost segrevanja

Da lahko primerjamo rezultate termične analize, morajo biti eksperimentalni pogoji enaki (hitrost segrevanja, enaka atmosfera, itd.) za vse vzorce, katerih rezultate hočemo primerjati. To velja tudi, ko preverjamo iste vzorce v različnih laboratorijih in različnih TG

aparaturah. Za primerljivost eksperimentov je potrebno poleg rezultatov termične analize navajati še proizvajalca in model aparature, velikost vzorca, material talilnega lončka, atmosfero in hitrost segrevanja.

2.5.3 Termična analiza lesa

Termična analiza lesa največkrat poteka na uprašenih vzorcih pri temperaturi od 25 do 600 °C, včasih pa tudi več. Končna temperatura je odvisna tudi od tega, v kakšni atmosferi poteka termična analiza. Kot vemo, les reagira s kisikom iz zraka, kar vpliva na potek termične analize. Če hočemo rezultate, na katere ne bo vplivala oksidacija lesnih plinov, moramo uporabiti inerten plin ali dušik. Za boljše odstranjevanje hlapnih produktov termične razgradnje se uporablja dinamična atmosfera (prepihovanje peči).

Izgubo mase lahko razdelimo v tri stopnje. Wiedemann (1993), Wu in Dollimore (1998) ter Liu in sodelavci (2002) navajajo, da je prva stopnja v TG diagramu izguba mase zaradi izhlapevanja vode iz lesa. Ta stopnja je okrog 100 °C.

Liu in sodelavci (2002) so raziskovali kinetiko termične razgradnje lesa v zračni atmosferi s hitrostjo segrevanja 10 °C min⁻¹. Ugotovili so, da je vzrok za drugo stopnjo izgube mase piroliza hemiceluloze in celuloze. Piroliza lignina delno prispeva k izgubi mase v drugi in tretji stopnji. Tako so DTG diagramu lesa vidni trije vrhovi. Prvi pri temperaturi okrog 100 °C pripada izhlapevanju vode iz vzorca. Druga dva vrha pripadata razgradnji hemiceluloze, celuloze in lignina. V tretji stopnji, poleg pirolize lignina, v večji meri vpliva na izgubo mase oksidacija.

Raziskovanje kinetike termične razgradnje v dinamični dušikovi atmosferi s hitrostjo segrevanja 10 °C min⁻¹, je pokazalo, da je celuloza pod 200 °C praktično nereaktivna, čeprav se kaže visoka reaktivnost okrog 300 °C. Razgradnja hemiceluloze se zgodi okrog 230 °C v relativno kratkem času. Reaktivnost lignina zrna preko celotnega temperaturnega območja od 177 do 407 °C, kot poročata avtorja (Orfao in Figueiredo, 2001).

V DTG diagramu termično razgrajenega lesa v dušikovi atmosferi s hitrostjo 10 °C min⁻¹ sta dva nepopolno ločena vrha, prvi pri okrog 310 °C in drugi pri okrog 368 °C. Če se eksperimentalni pogoji spremenijo, na primer hitrost segrevanja, se dva vrha spojita v en širok vrh. Ni pomembno koliko vrhov je opaženih, vse lahko opišemo s pirolizo hemiceluloze in celuloze ter s pirolizo lignina, ki pa se dogaja zelo počasi skozi široko temperaturno območje. Primerjava DTG diagramov vzorcev, katerih eksperiment je potekal v zraku in dušiku, pokaže, da je prvi vrh enak za obe vrsti vzorcev. Drugi vrh pa se v zraku premakne k višjim temperaturam. Primerjalni rezultati pokažejo, da je drugi DTG vrh večji zaradi pirolize hemiceluloze in celuloze ter delno zaradi lignina. Medtem ko se v zraku drugi DTG vrh pojavi pri višjih temperaturah, kjer ima velik vpliv oksidacija (Liu in sod., 2002).

3 MATERIAL IN METODE

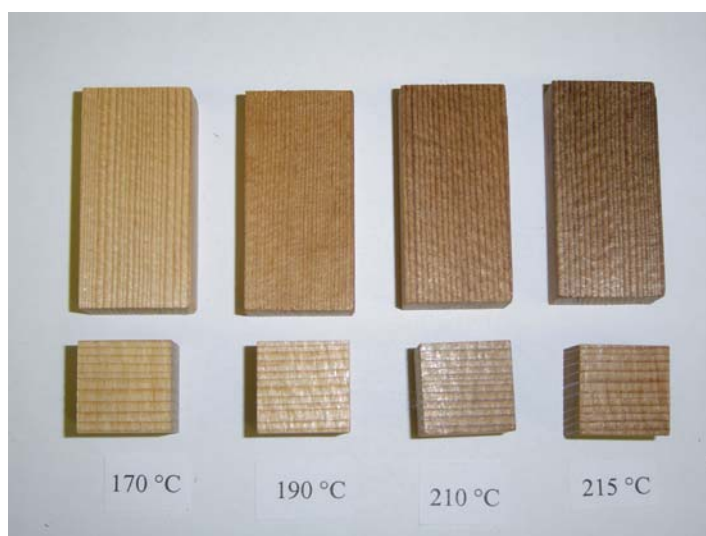
3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci lesa

Za testiranja smo uporabili vzorce smrekovine in jelovine. Vzorci smrekovine so bili izžagani iz beljave, vzorci jelovine pa iz jedrovine. Vzorci so bili pravilno orientirani (potek letnic na prečnem preseku pod kotom 0° oz. 90°).

Za infrardečo spektroskopijo (transmisijska tehnika) smo uporabili radialne rezine 20×20mm in debele 20μm, katere smo po termični modifikaciji narezali iz vzorcev dimenzij 20×20×20 mm (slika 4). Iz vsakega vzorca smo izrezali po tri rezine.

Spremembe v spektrih termično modificiranega lesa smo spremljali na štirih tipih vzorcev in sicer pri treh vrstah smrekovine in vzorcih jelovine. Prvi tip smrekovih vzorcev so predstavljali neekstrahirani vzorci smreke (smreka-1). Drugi tip smrekovih vzorcev so bili vzorci smreke ekstrahirani pred termično modifikacijo (smreka-2), kot tretji tip vzorcev smo označili vzorce smreke ekstrahirane po modifikaciji (smreka-3).



Slika 4: Termično modificirani vzorci pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C

Ostanke vzorcev, iz katerih smo izrezali radialne rezine, smo zmleli v mlinčku in jih uporabili za TG test.

3.1.2 Vakuumska tlačna komora

Za termično modifikacijo v vakuumu smo uporabili vakuumsko tlačno komoro proizvajalca Kambič. Vakuumska komora je izdelana iz nerjavečega materiala. Notranji obod komore je ogrevan s posebnimi grelci velike površine, ki so pritrjeni na obod komore. Program delovanja in temperaturo nastavljamo na komandni plošči. Za vakuumiranje uporabljamo membransko vakuumsko črpalko. Na komandni plošči lahko spremljamo, kakšne so razmere v komori in sicer: temperatura in tlak v komori ter temperatura vzorcev lesa. Vse te podatke lahko tudi izpisujemo po izbranem časovnem intervalu na igličnem tiskalniku.

Tehnični podatki:

Dimenzije komore za modifikacijo:

- | | |
|---------------|----------------------|
| - premer | 210 mm |
| - globina | 600 mm |
| - prostornina | 0,021 m ³ |

Priključna moč	2000 W
Grelci	210, 270 in 1025 W
Temperaturno območje	5 °C nad sobno temperaturo do 200 °C
Tlak	0,030 – 10 barov
Vakuumska črpalka	MZ 2C; Vacuubrand

Kontrolna in merilna oprema:

Temperaturni regulator	DIGITERM
Temperaturna sonda	Pt 100
Elektronski senzor tlaka	ECO-TRONIC, -1 do + 15 barov

3.1.3 Spektrometer

Infrardečo spektroskopijo smo izvajali z instrumentom Perkin Elmer FT-IR Spectrum ONE. Spektrometer omogoča snemanje spektrov v valovnem območju od 450 do 4000 cm⁻¹ v različnih tehnikah: transmisijski, refleksijski (DRIFT) in ATR.

3.1.4 Termoanalizator

Termično analizo smo opravljali na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo. eksperimente smo izvajali na termoanalizatorju Mettler Toledo TG/SDTA 851 v 150 mililitrskih odprtih platinastih lončkih.

3.2 METODE

3.2.1 Termična modifikacija lesa v vakuumu

Izdelane vzorce smo najprej za 24 ur postavili v laboratorijski sušilnik na temperaturo 103 ± 2 °C. Tako smo jih posušili do absolutno suhega stanja. Po sušenju smo jih ohladili v eksikatorju in jih nato stehali (m_0) na 0,0001 g natančno. Nato smo vzorce zložili na pladenj iz alufolije in jih vstavili v vakuumsko tlačno komoro.

Med procesom termične modifikacije smo s pomočjo temperaturne sonde spremljali temperaturo lesa. V izvrtino, ki smo jo izvrtali v dodaten vzorec iste vrste lesa, smo vstavili sondo Pt 100. Dodaten vzorec je bil enakega preseka kot ostali vzorci.

Postopek termične modifikacije je potekal v treh fazah:

- dvigovanje temperature (segrevanje)
- proces modifikacije lesa pri končni konstantni temperaturi
- ohlajanje lesa

Prva faza je potekala približno dve uri. Začne se, ko vzorce vstavimo v komoro, jo zapremo in vključimo grelce. Ko je temperatura v komori narasla na 100 °C, smo vključili vakuumsko črpalko in izsesali zrak iz komore. Maksimalen vakuum, ki smo ga dosegli, je znašal 0,930 bara.

Naslednja faza se je začela, ko smo dosegli želeno temperaturo modifikacije. Termična modifikacija je potekala dve uri pri konstantni temperaturi. Temperature, pri katerih je potekala modifikacija, so bile 170, 190, 210, 215 °C.

Fazi modifikacije je sledila faza ohlajanja. Začela se je, ko smo izključili grelce, končala pa, ko je temperatura v vzorcih padla pod 100 °C. Podtlak v komori se je med postopkom modifikacije zmanjševal na 0,80 bara. Da se vzorci ne bi navzeli preostanka vlage v atmosferi, smo pred fazo ohlajanja še enkrat vključili vakuumsko črpalko in izsesali plinaste produkte iz komore.

Ohlajene vzorce smo vzeli iz komore, jih dali v eksikator in jih ponovno stehali na 0,0001 g natančno. Temu je sledilo še 24 urno sušenje v sušilniku pri 103 ± 2 °C in ponovno tehtanje na 0,0001 g natančno.

3.2.2 Določanje izgube mase termično modificiranih vzorcev

Izgubo mase smo ugotavljali vsem vzorcem, ki smo jih termično modificirali. Tehtali smo jih pred in po termični modifikaciji z laboratorijsko tehtnico v absolutno suhem stanju.

3.2.3 Soxhletova ekstrakcija

Ekstrahirali smo 20 svežih vzorcev smrekovine, ki smo jih po ekstrakciji modificirali in 20 vzorcev smrekovine, ki so bili predhodno modificirani. Del vzorcev pa nismo ekstrahirali ampak le modificirali.

Pripravljene nemodificirane vzorce smo zložili v Soxhletovo aparaturo, tako da se vzorci med seboj niso dotikali s prečnimi površinami. Najprej smo ekstrahirali z mešanico 100 % etanola in cikloheksana v razmerju 1:2. S to mešanico topil smo ekstrahirali 52 oziroma 38 ciklov. Zatem smo mešanico etanola in cikloheksana zamenjali s 96 % etanolom in ekstrahirali še 10 oziroma 11 ciklov.

Postopek ekstrakcije smo ponovili s termično modificiranimi vzorci. Prvi del ekstrakcije je potekal 45 oziroma 27 ciklov, drugi del ekstrakcije pa 9 oziroma 14 ciklov.

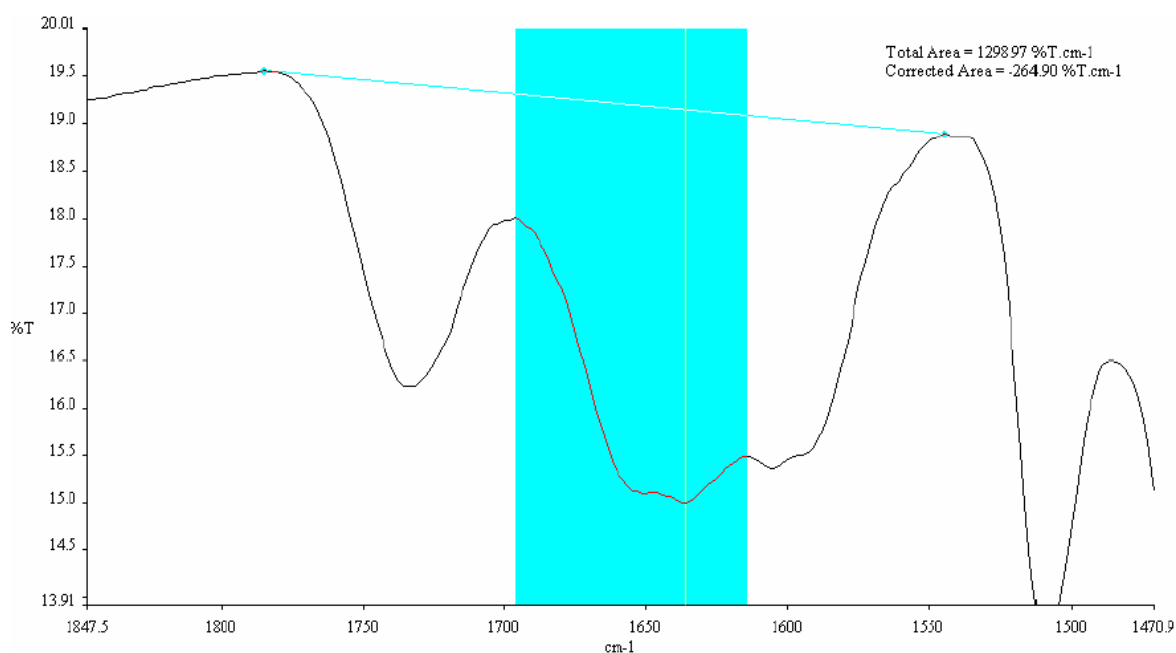
3.2.4 Infrardeča spektroskopija

Iz modificiranih in kontrolnih nemodificiranih vzorcev dimenzij 20×20 mm smo narezali radialne rezine debeline 20 μm . Te rezine smo nato vstavili v spektrometer. FTIR spektre smo posneli v transmisijski tehniki. Spektek posameznega vzorca smo posneli v valovnem območju od 450 do 4000 cm^{-1} . V okviru ene meritve smo naredili šestnajst posnetkov z resolucijo 4,00 cm^{-1} .

Spektre smo nato obdelovali s programsko opremo Spectrum ONE (Perkin Elmer). Površino posameznih trakov v spektru vzorca, smo izračunali tako, da smo določili najprej bazno linijo, ki smo jo postavili na vrhova oddaljenih trakov. Točno površino traku smo določili z mejami, katere smo postavili točno na vrh med sosednjima trakovoma. Površina traku, ki smo jo izračunali, je mejila na bazno linijo na krivuljo spektra in na meje, ki smo jih postavili na vrhove sosednjih trakov (slika 5).

Ker je absorpcija IR žarkov in posledično intenziteta spektra odvisna od debeline vzorca, smo določili referenčni vrh, ki se ne spreminja s stopnjo modifikacije. Po natančnem pregledu spektrov smo namreč ugotovili, da se intenziteta traku pri 2900 cm^{-1} najmanj spreminja. Zato smo za referenčnega izbrali trak z valovnim številom 2900 cm^{-1} ter kasneje za primerjavo še trak pri 1510 cm^{-1} . Trak 1510 cm^{-1} smo vzeli za primerjavo, ker se v literaturi največkrat pojavlja. S površino referenčnega traku (2900 cm^{-1} in 1510 cm^{-1}) smo nato primerjali površine vseh ostalih trakov v spektru. Da smo lahko primerjali površine vrhov posameznih spektrov, smo izračunali relativno površino posameznega traku glede na referenčni trak. Ugotavljali smo, kako se spreminja relativna površina traku pri vzorcih modificiranih pri različni temperaturi glede na izgubo mase.

Relativna površina posameznega traku (A_{rel}) je sorazmerna z absorpcijo svetlobe pri določenem valovnem številu oziroma z vsebnostjo določene funkcionalne skupine



Slika 5: Prikaz meritve površine traku 1650 cm⁻¹

Izračun relativne površine posameznega traku:

$$A_{rel} = \frac{P_x}{P_{2900}} \times 100\%$$

A_{rel} je relativna površina posameznega traku

P_x je površina posameznega traku v spektru

P₂₉₀₀ je površina traku 2900 cm⁻¹

Za primerjavo, kako se spreminja relativna površina trakov glede na referenčni trak 2900 cm⁻¹ pri več posnetkih enega vzorca, smo uporabili neekstrahirane vzorce smreke. Pri vsaki temperaturi modifikacije (170, 190, 210 in 215 °C) smo vzeli po en vzorec in na njem na različnih mestih posneli po pet FTIR spektrov. Izračunali smo relativno površino trakov 1636, 1600, 1035 in 897 cm⁻¹ glede na referenčni trak 2900 cm⁻¹.

3.2.5 Termična analiza

Termično analizo smo izvajali na kontrolnih in vzorcih smrekovine modificiranih pri temperaturah 190 in 210 °C. Termogravimetrični eksperimenti so potekali s približno 10 mg uprašenega vzorca. Uporabili smo odprti platinasti lonček. Peč smo prvih 30 minut pri temperaturi 30 °C prepihovali z argonom, nato pa pričeli s segrevanjem, hitrost segrevanja 10 °C min⁻¹. Termično analizo smo izvajali v temperaturnem območju od 30 do 800 °C.

Ko so bili eksperimenti opravljeni, smo izračunali izgube mase po posameznih stopnjah termične razgradnje. Najprej smo spremljali izgubo mase v TG diagramu med temperaturo 110 in 800 °C. To je celotna izguba mase pri termični analizi, kjer pa ne upoštevamo izgube mase zaradi izhlapevanja vode. Vsa voda namreč že izhlapi pod 110 °C. Prvo

stopnjo izgube mase smo spremljali v delu TG krivulje, kjer je najhitrejša izguba mase, to je med 110 °C in 386 °C. Za drugo stopnjo razgradnje smo določili zadnji del TG krivulje, v območju med 386 °C in 800 °C.

4 REZULTATI

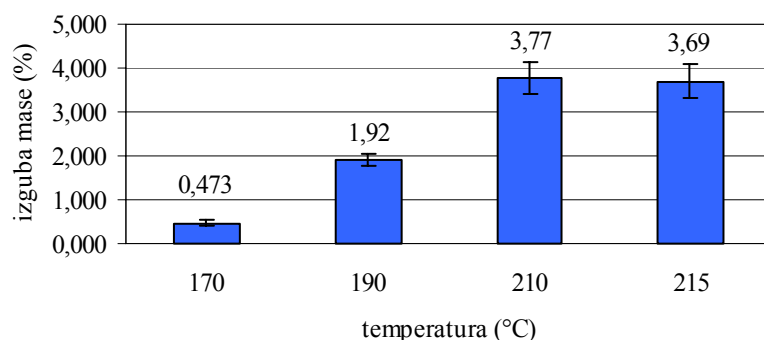
4.1 IZGUBA MASE TERMIČNO MODIFICIRANIH VZORCEV

Izgubo mase smo določali tako, da smo primerjali maso istega vzorca pred in po termični modifikaciji.

Izguba termično modificirane neekstrahirane smrekovine je bila pri temperaturi 170 °C 0,473 %, pri temperaturi 190 °C že 1,92 %, in pri temperaturi 210 °C pa je izguba znašala 3,77 %. Izguba mase neekstrahiranih smrekovih vzorcev pri najvišji temperaturi je znašala 3,69 % (preglednica 2, slika 6).

Preglednica 2: Poprečna izguba mase neekstrahirane smrekovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C

temperatura modifikacije (°C)	poprečna izguba mase vzorcev (%)
170	0,473±0,066
190	1,92±0,13
210	3,77±0,37
215	3,69±0,38

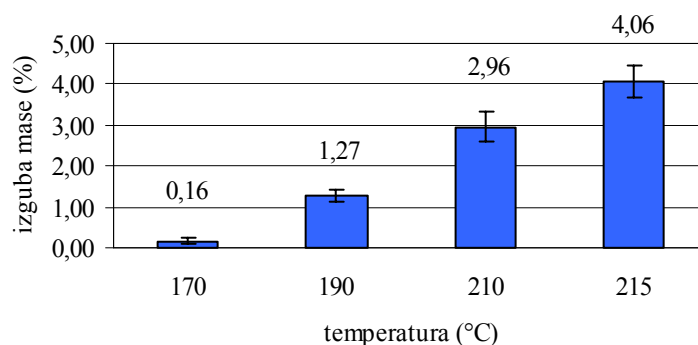


Slika 6: Grafični prikaz poprečne izgube mase neekstrahiranih vzorcev smrekovine

Termično modificirana smrekovina, ki smo jo pred postopkom modifikacije ekstrahirali, je pri temperaturi 170 °C izgubila le 0,16 % mase, pri temperaturi 190 °C je izguba znašala 1,27 % in pri temperaturi 210 °C pa 3,96 %. Največjo izgubo mase ekstrahiranih smrekovih vzorcev pred postopkom modifikacije smo zabeležili pri temperaturi 215 °C in sicer 4,06 % (preglednica 3, slika 7).

Preglednica 3: Poprečna izguba mase ekstrahiranih vzorcev smrekovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C

temperatura modifikacije (°C)	poprečna izguba mase vzorcev (%)
170	0,16±0,10
190	1,27±0,16
210	2,96±0,24
215	4,06±0,52

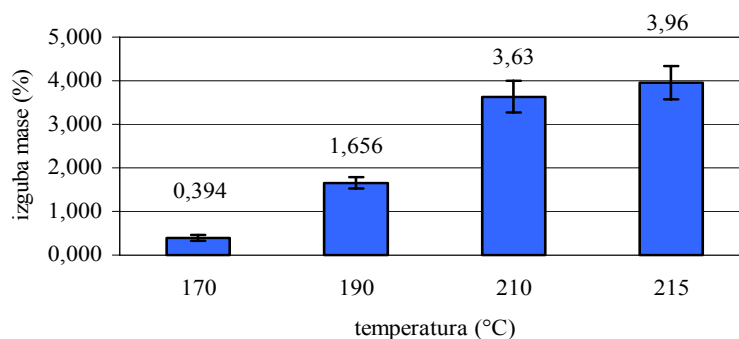


Slika 7: Grafični prikaz poprečne izgube mase ekstrahiranih vzorcev smrekovine pred termično modifikacijo

Izguba termično modificirane smrekovine, ki smo jo ekstrahirali po modifikaciji, je pri temperaturi 170 °C znašala 0,394 %, pri 190 °C 1,656 % in pri 210 °C pa 3,63 %. Pri najvišji temperaturi 215 °C je bila izguba največja in je znašala 3,96 % (preglednica 4, slika 8).

Preglednica 4: Poprečna izguba mase smrekovih vzorcev ekstrahiranih po termični modifikaciji pri temperaturah 170, 190, 210, 215 °C

temperatura modifikacije (°C)	poprečna izguba mase vzorcev (%)
170	0,394±0,069
190	1,656±0,094
210	3,63±0,54
215	3,96±0,23

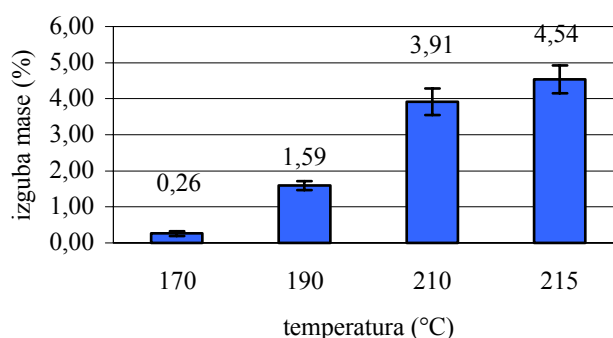


Slika 8: Grafični prikaz poprečne izgube mase smrekovih vzorcev ekstrahiranih po termični modifikaciji

V primeru termično modificirane jelovine je bila pri temperaturi 170 °C izguba mase 0,26 %, pri 190 °C 1,59 % in pri temperaturi 210 °C 3,91 %. Največjo izgubo mase smo zabeležili pri jelovini modificirani pri 215 °C, in sicer 4,54 % (preglednica 5, slika 9).

Preglednica 5: Poprečna izguba masa jelovine med postopkom modifikacije pri temperaturah 170, 190, 210 in 215 °C

temperatura modifikacije (°C)	poprečna izguba mase vzorcev (%)
170	0,26±0,10
190	1,59±0,22
210	3,91±0,29
215	4,54±0,33

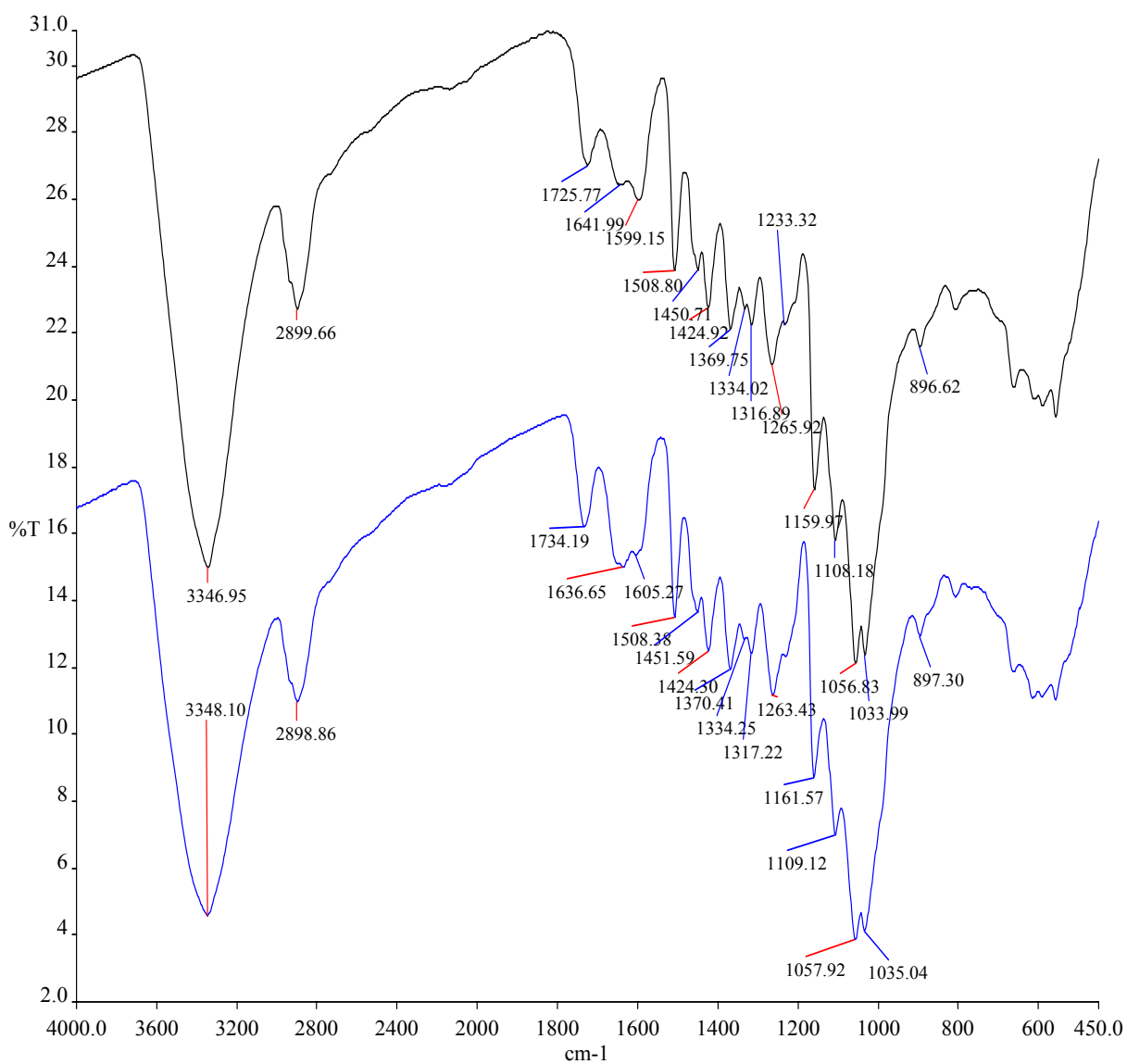


Slika 9: Grafični prikaz poprečne izgube mase jelovine

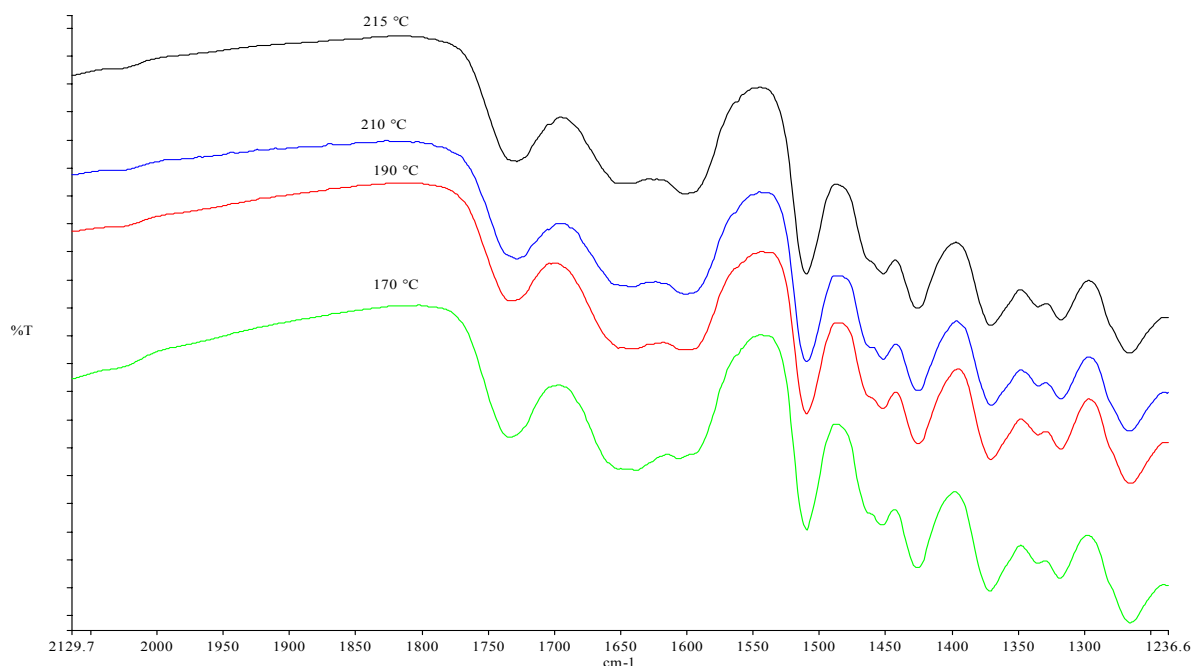
4.2 SPREMEMBE V FTIR SPEKRIH TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

Položaj in intenziteta nekaterih trakov v FTIR spektru se s termično modifikacijo spreminja. Trak 1734 cm^{-1} v spektru kontrolnega vzorca se pri modificiranem lesu premakne na valovno število 1726 cm^{-1} . Pozicija traku pri 1636 cm^{-1} se s povečevanjem temperature modifikacije pomika k višjemu valovnemu številu 1642 cm^{-1} . Valovno število traku pri 1605 cm^{-1} se s povečevanjem temperature modifikacije zmanjša in znaša pri 215 °C 1599 cm^{-1} . Pozicija ostalih trakov se s povečevanjem temperature termične modifikacije bistveno ne spreminja, oziroma so spremembe že v mejah natančnosti naprave in programske opreme. Na sliki 10 je prikazana primerjava FTIR spektrov kontrolnega vzorca smrekovine in termično modificiranega lesa pri temperaturi 215 °C .

Transmisija pri 1636 cm^{-1} se s povečevanjem temperature povečuje, transmisija pri 1600 cm^{-1} pa se s povečevanjem temperature modifikacije zmanjšuje. Pri traku 1734 cm^{-1} je ravno tako kot pri traku 1636 cm^{-1} opaziti povečanje transmisije s povečevanjem temperature modifikacije (slika 11).



Slika 10: Primerjava FTIR spektrov kontrolnega vzorca smrekovine (spodnji moder spekter) in termično modificiranega lesa pri 215 °C (zgornji črn spekter) ter pozicija posameznih trakov v FTIR spektru



Slika 11: Primerjava FTIR spektrov vzorcev termično modificiranega lesa smrekovine ekstrahirane pred modifikacijo pri temperaturah 170, 190, 210 in 215 °C

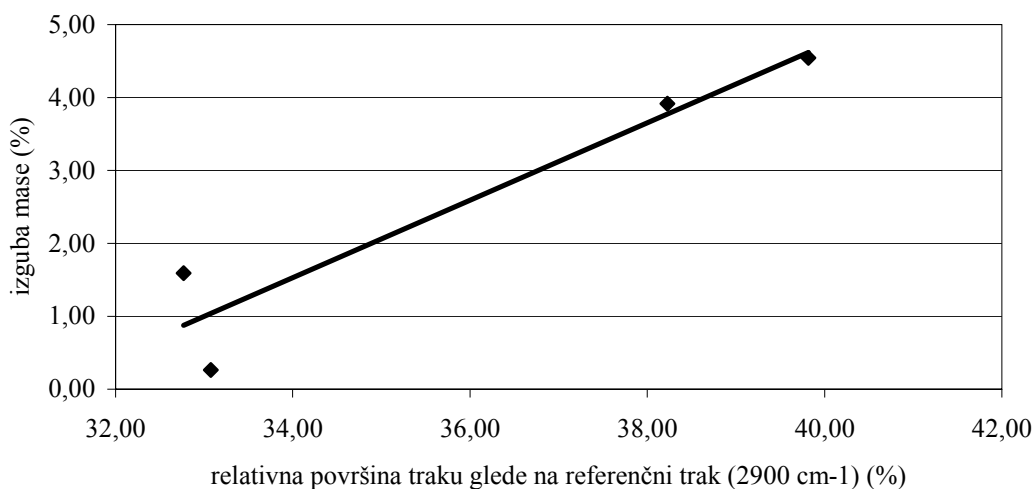
4.2.1 Spremembe relativne površine trakov glede na referenčni trak 2900 cm⁻¹ pri modificirani smrekovini in jelovini

Vpliv temperature modifikacije na spremembe v FTIR spektru smo ugotavljali za vsak trak. Izračunali smo njegovo relativno površino glede na površino referenčnega traku pri 2900 cm⁻¹. Nato smo za posamezen trak ugotavljali, kako se spreminja njegova relativna površina glede na izgubo mase vzorca pri termični modifikaciji.

Trak 1734 cm⁻¹

Trak 1734 cm⁻¹ se povečuje s temperaturo termične modifikacije oziroma s povečevanjem izgube mase pri termični modifikaciji pri vzorcih smreka-3 in vzorcih jelke. Najbolj izrazito povečanje površine traku pri 1734 cm⁻¹ je pri vzorcih jelovine. Relativna površina vzorcev modificiranih pri 170 °C znaša 33,1 %, pri 215 °C termično modificiranih vzorcih jelke pa 39,8 % (preglednica 6 na str. 42, slika 12).

Pri vzorcih smreka-2 (vzorca ekstrahirani pred termično modifikacijo) je razlika med modificiranimi vzorci pri 170 °C in 215 °C manjša kot pri vzorcih smreka-3. Relativna površina traku pri 1734 cm⁻¹ je pri vzorcih smreka-2 pri temperaturi modifikacije 170 °C znašala 41,9 %, pri 215 °C pa 42,8 %. Še manjša razlika pa je pri vzorcih smreka-1, kjer znaša relativna površina omenjenega traku pri temperaturi 170 °C 43,9 % in pri 215 °C 43,5 %. Izguba mase pri termični modifikaciji ne vpliva na relativno površino traku 1734 cm⁻¹ pri vseh treh tipih vzorcev smrekovine (preglednica 6 na str. 42).



Slika 12: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1734 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih jelovine

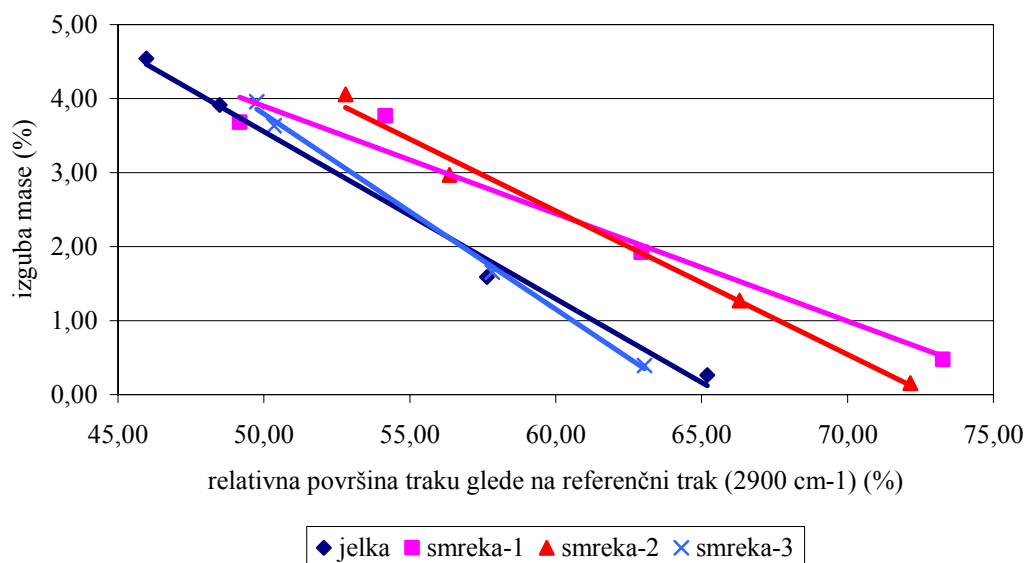
Trak 1636 cm⁻¹

Pri traku 1636 cm⁻¹ se relativna površina s povečevanjem izgube mase pri termični modifikaciji zmanjšuje tako pri vzorcih smrekovine in jelovine.

Relativna površina traku 1636 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ kontrolnih vzorcev smreka-1 znaša 80,9 %. Termično modificirani vzorci smreka-1 pri 170 °C so imeli povprečno relativno površino 73,3 %, pri 190 °C 62,9 %, pri temperaturi 210 °C pa je relativna površina znašala 54,2 %. Najmanjšo relativno površino so imeli vzorci modificirani pri 215 °C in sicer 49,2 % (preglednica 6 na str. 42, slika 13).

Termično modificirani vzorci smreka-2 modificirani pri temperaturi 170 °C so imeli relativno površino 72,2 %, vzorci smreka-3 pa 63,0 %. Relativna površina traku 1636 cm⁻¹ je pri vzorcih smreka-2 modificiranih pri 215 °C znašala 52,8 %, pri vzorcih smreka-3 pa je relativna površina traku 1636 cm⁻¹ znašala 49,75 % (preglednica 6 na str. 42, slika 13).

Zveza med relativno površino traku 1636 cm⁻¹ in izgubo mase je linearna, saj je R² (število med 0 in ena, ki razkriva, kako blizu so ocenjene vrednosti trendne črte dejanskim podatkom. Trendna črta je najzanesljivejša, ko je njena vrednost R² ena ali blizu) večji od 0,99 pri vzorcih jelke, smreka-2 in smreka-3. R² za vzorce smreka-1 pa znaša 0,953 (slika 13).

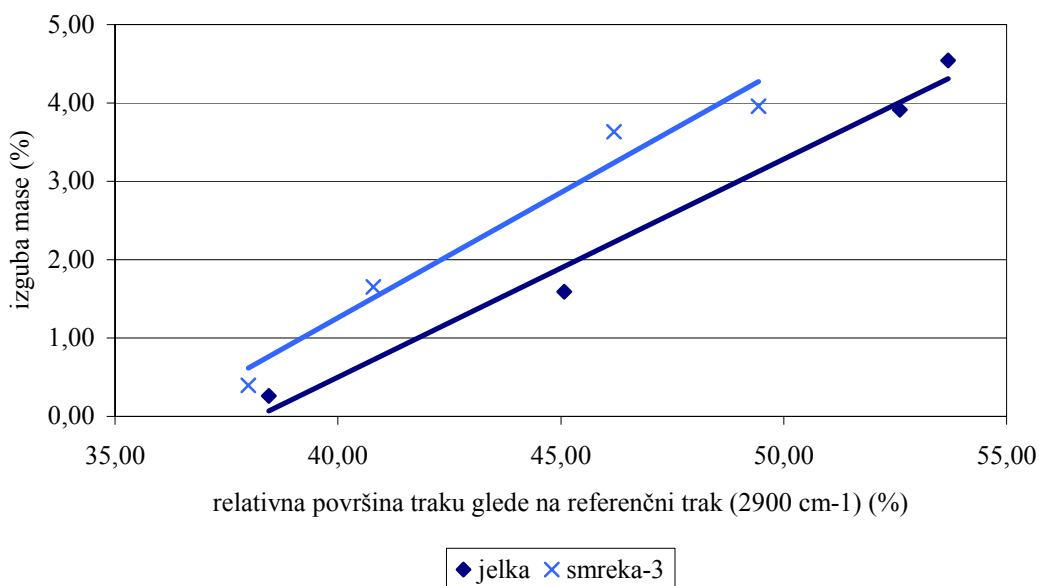


Slika 13: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1636 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Trak 1605 cm^{-1}

Razmerje med relativno površino traku 1605 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} se pri vseh vrstah vzorcev z višanjem izgube mase zaradi termične modifikacije povečuje (preglednica 6). Relativna površina je bila najmanjša pri vseh vrstah vzorcev modificiranih pri 170 °C in je znašala okrog 38 %, najvišja pa je bila pri vzorcih modificiranih pri 215 °C in je znašala za tri vrste smrekovih vzorcev okrog 48 %. Pri vzorcih jelke pa je bila relativna površina traku 1605 cm^{-1} večja in je znašala 53,7 % (preglednica 6 na str. 42, slika 14).

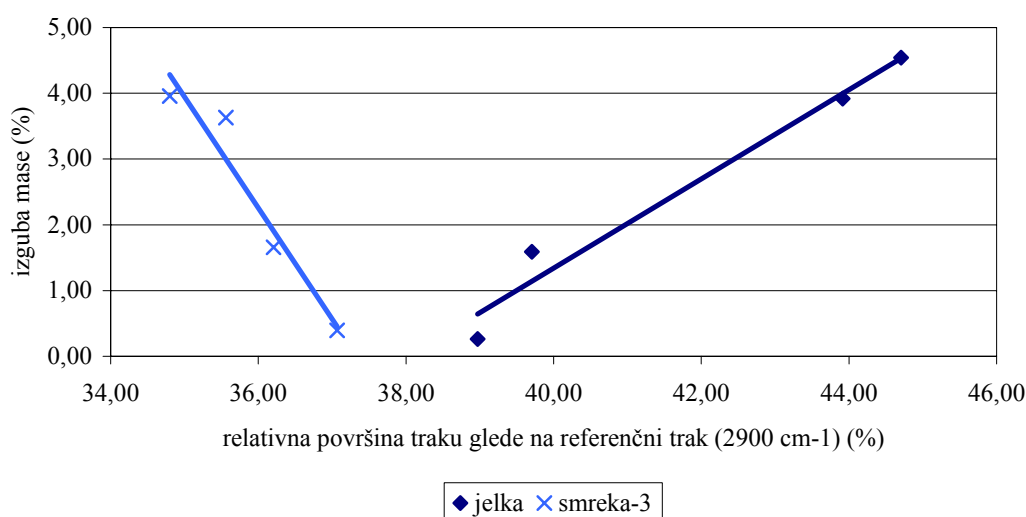
Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1605 cm^{-1} je najbolj premo sorazmerna pri vzorcih jelovine, kjer znaša R^2 0,983. Velika odvisnost relativne površine traku 1605 cm^{-1} od izgube mase se kaže tudi pri vzorcih smreka-3, kjer je R^2 0,962 (slika 14). Izguba mase pa ni vplivala na relativno površino traku 1605 cm^{-1} pri vzorcih smreka-1 in smreka-2.



Slika 14: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1605 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Trak 1508 cm^{-1}

Splošni trend povečevanja površine traku 1508 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase smo dobili pri vzorcih jelke. Pri vzorcih smreke-2 pa se kaže splošen trend zmanjševanja relativne površine traku 1508 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase. Pri vseh vrstah smrekovih vzorcev smo dobili majhne spremembe relativne površine traku 1508 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase. Jasno naraščajoča relativna površina traku 1508 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase pri modifikaciji je pri vzorcih jelovine (preglednica 6 na str. 42, slika 15).

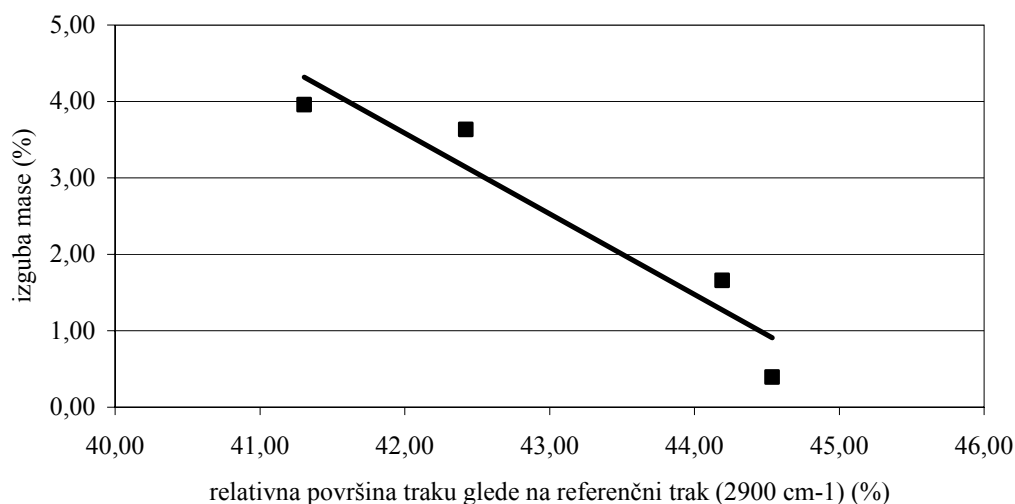


Slika 15: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1508 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Velika soodvisnost relativne površine traku 1508 cm^{-1} in izgube mase pri termični modifikaciji se kaže pri vzorcih jelovine, kjer R^2 znaša 0,971. Nekoliko slabša je omenjena povezanost značilna za vzorce smreke-3 ($R^2 = 0,932$), medtem ko ni nikakršne odvisnosti med izgubo mase in relativno površino traku 1508 cm^{-1} pri vzorcih smreka-1 in smreka-2 (slika 15).

Trak 1450 cm^{-1}

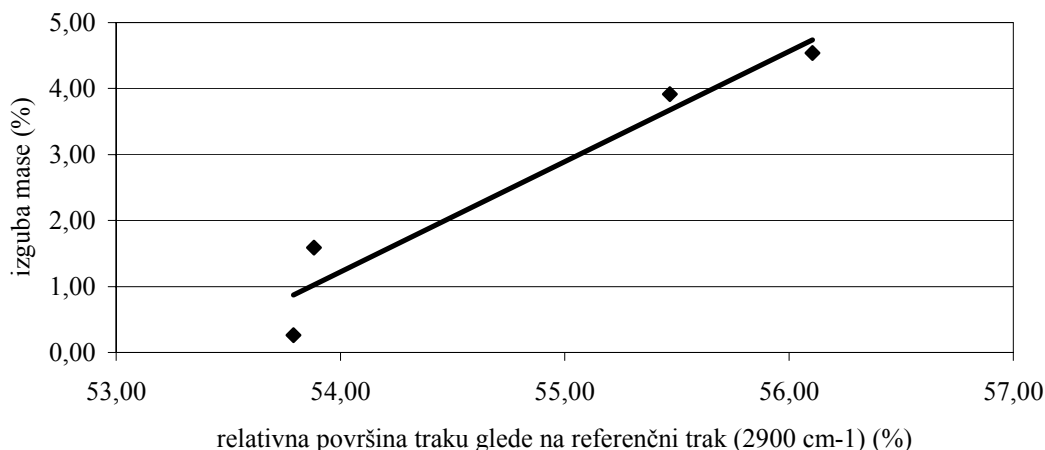
Relativna površina traku 1450 cm^{-1} pri vzorcih smreke-3 z naraščajočo izgubo mase pada ($R^2 = 0,908$). Spremembe z naraščajočo izgubo mase so majhne in tako skoraj ne moremo sklepati o njihovi povezanosti. Prav tako relativne površine traku niso odvisne od izgube mase pri vzorcih smreka-1 in smreka-2 ter pri jelki (preglednica 6 na str. 42, slika 16).



Slika 16: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1450 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smreka-3

Trak 1424 cm^{-1}

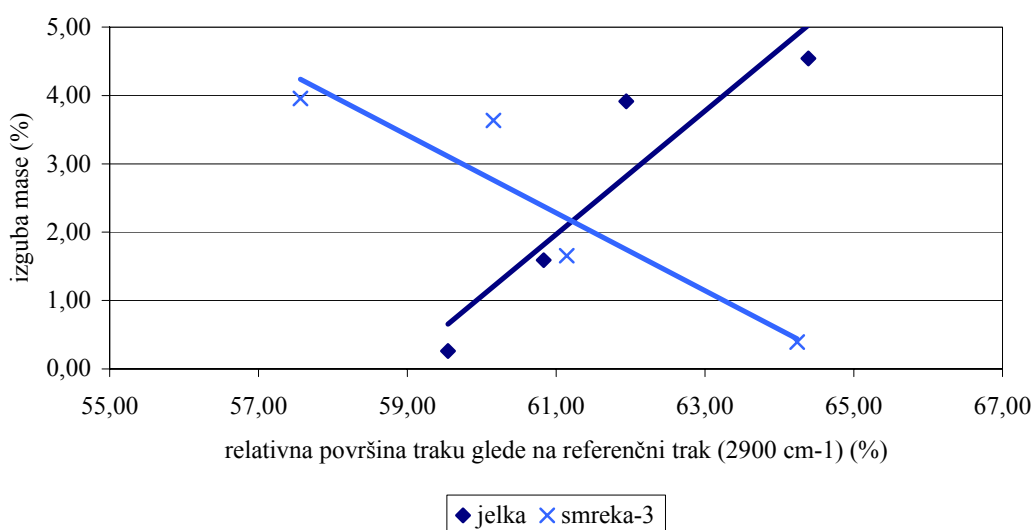
Rezultati kažejo povečevanje relativne površine traku 1424 cm^{-1} glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih jelovine ($R^2 = 0,934$). Pri vzorcih smreke-1, smreka-2 in smreka-3 relativna površina traku 1424 cm^{-1} , se s povečano izgubo mase skoraj ne spreminja (preglednica 6 na str. 42, slika 17).



Slika 17: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1424 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih jelovine

Trak 1370 cm⁻¹

Pri traku 1370 cm⁻¹ kažejo vzorci smreka-3 z naraščajočo izgubo mase splošni trend zmanjševanja površine traku. Največjo relativno površino traku 1370 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ imajo vzorci smreka-3 64,2 %. Relativna površina je za vzorce smreka-3, modificirane pri temperaturi 190 °C 61,1 %. Pri višjih temperaturah modifikacije se relativna površina traku 1370 cm⁻¹ bistveno ne spreminja. Relativna površina pri vzorcih smreka-1 in smreka-2 ni povezana z izgubo mase pri termični modifikaciji. Pri vzorcih jelovine je jasno izražen trend povečevanja relativne površine traku 1370 cm⁻¹ z naraščajočo izgubo mase ($R^2 = 0,862$). R^2 pri vzorcih smreka-3 znaša 0,866 (preglednica 6 na str. 42, slika 18).

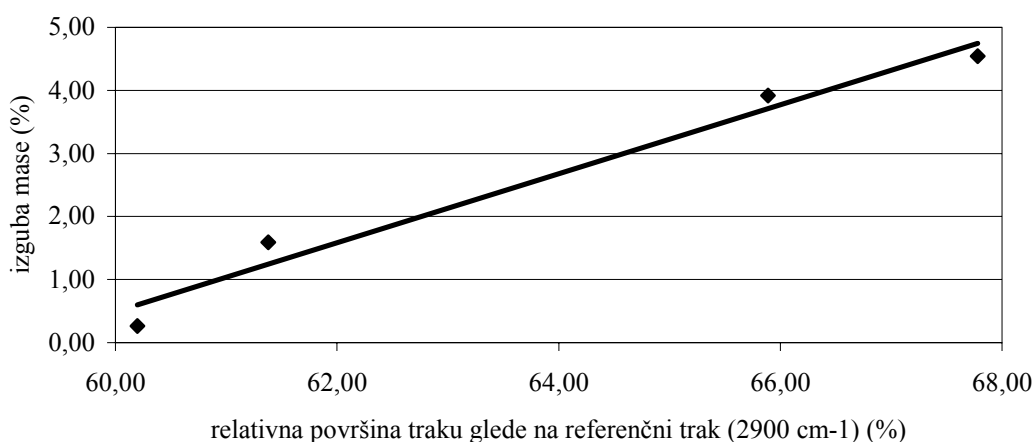


Slika 18: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1370 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine

Trak 1334 cm^{-1}

Relativna površina traku 1334 cm^{-1} se pri vzorcih jelovine linearno povečuje z naraščajočo izgubo mase. Najmanjša relativna površina traku 1334 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} je pri vzorcih jelke modificiranih pri 170 °C in je znašala 60,2 %, najvišjo relativno površino pa so imeli vzorci modificirani pri 215 °C in sicer 67,8 %. Visok R^2 (0,974) pri vzorcih jelovine kaže na odvisnost med relativno površino traku 1334 cm^{-1} in izgubo mase (preglednica 6 na str. 42, slika 19).

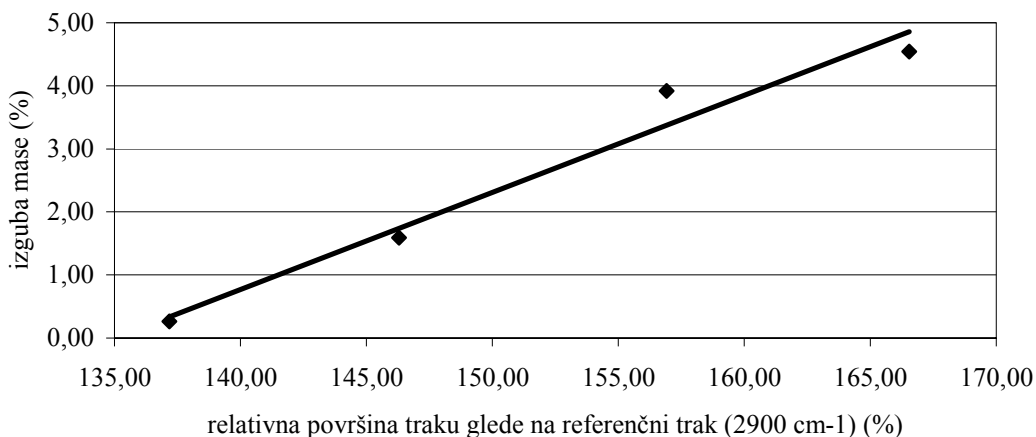
Pri vzorcih smrekovine se relativne površine traku 1334 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase ne spreminjajo toliko, da bi lahko trdili, da sta ta dva parametra soodvisna.



Slika 19: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1334 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih jelovine

Trak 1263 cm^{-1}

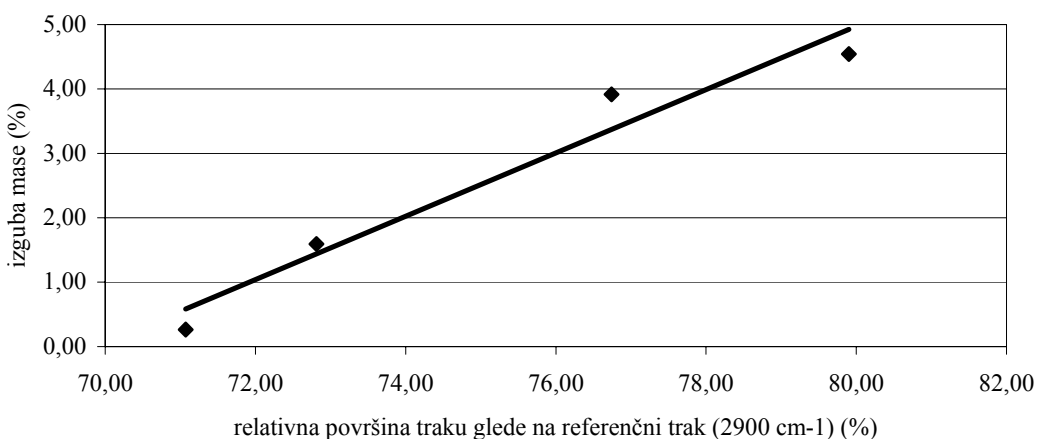
Pri termično modificiranih vzorcih jelke relativna površina traku 1263 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} narašča z naraščajočo izgubo mase. Vzorci modificirani pri 170 °C znaša relativna površina 137,2 % pri 215 °C pa 166,6 %. R^2 za vzorce jelovine je 0,965 (preglednica 6 na str. 42, slika 20). Splošne razlike pri vzorcih niso velike, tako da ne moremo skleniti, na njihovo povezanost. Pri vseh treh vrstah vzorcev smrekovine ni odvisnosti med relativno površino traku 1263 cm^{-1} in izgubo mase.



Slika 20: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1263 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih jelovine

Trak 1160 cm⁻¹

Ugotovili smo, da relativna površina traku 1160 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih jelovine narašča z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji ($R^2 = 0,953$). Vzorci jelovine modificirani pri 170 °C imajo relativno površino traku 71,1 %, vzorci modificirani pri 215 °C pa 79,9 %. Relativna površine traku 1160 cm⁻¹ smrekovih vzorcev ni odvisna od izgube mase pri termični modifikaciji (preglednica 6 na str. 42, slika 21).

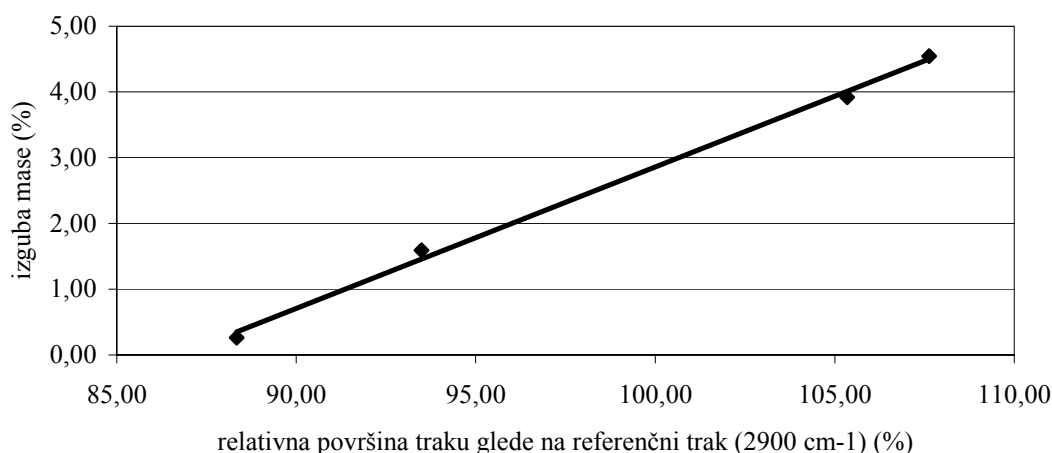


Slika 21: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1160 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih jelovine

Trak 1110 cm⁻¹

Podobne rezultate, kot pri traku 1160 cm⁻¹ smo ugotovili tudi pri traku 1110 cm⁻¹. Povezava med izgubo mase pri modifikaciji in relativno površino je pri traku 1110 cm⁻¹ podobna kot pri traku 1160 cm⁻¹ in je pri vzorcih jelke linearna ($R^2 = 0,997$). Pri vzorcih

smrekovine ni dobro izražena povezava med izgubo mase in relativno površino traku 1110 cm^{-1} (preglednica 6 na str. 42, slika 22).

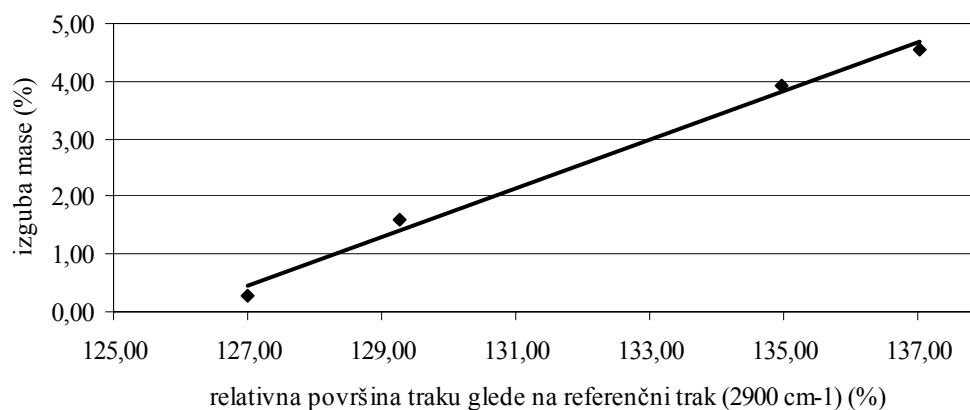


Slika 22: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1110 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih jelovine

Trak 1057 cm^{-1}

Relativna površina traku 1057 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} se pri vzorcih jelovine povečuje z naraščajočo izgubo mase. Relativna površina traku 1057 cm^{-1} in izguba mase sta pri jelki linearno odvisni ($R^2 = 0,992$) (slika 23). Relativna površina je pri vzorcih jelovine modificiranih pri $170\text{ }^\circ\text{C}$ $127,0\%$, modificiranih pri $215\text{ }^\circ\text{C}$ pa $137,0\%$ (preglednica 6 na str. 42, slika 23).

Relativne površine pri vseh vzorcih smreke se bistveno ne spreminjajo z naraščajočo izgubo mase. Zato ne moremo trditi, da obstaja soodvisnost med relativno površino traku 1057 cm^{-1} in izgubo mase (preglednica 6 na str. 42).

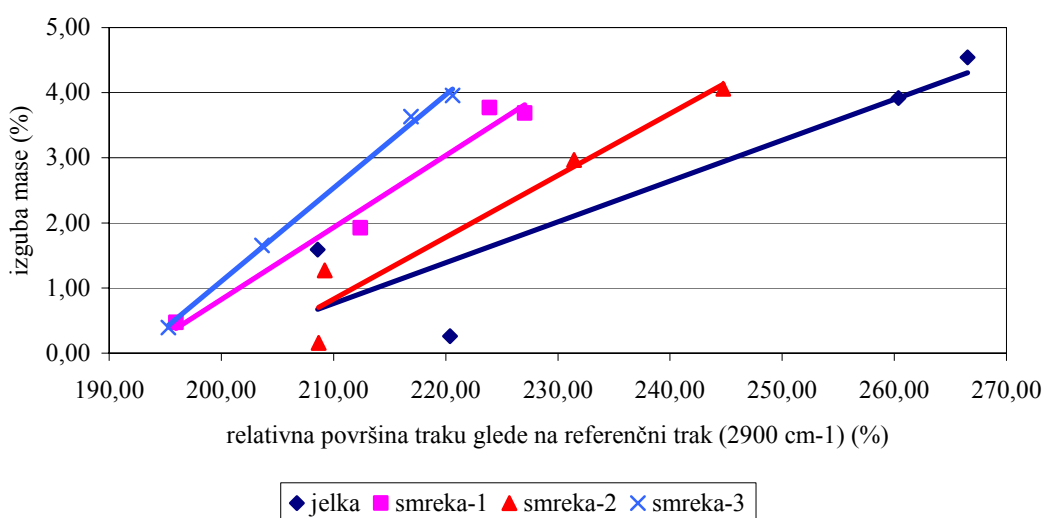


Slika 23: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1057 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih jelovine

Trak 1035 cm^{-1}

Pri valovnem številu 1035 cm^{-1} se relativna površina povečuje z naraščajočo izgubo mase pri vseh vzorcih, ki smo jih termično modificirali. Povečevanje površine je linearno glede na izgubo mase, kar nam potrjujejo R^2 -ti, ki znašajo za vzorce smreka-1 0,974, za vzorce smreka-2 0,997 ter za vzorce smreka-3 0,936. R^2 za vzorce jelovine je nekoliko manjši in znaša 0,815.

Relativna površina traku 1035 cm^{-1} vzorcev smreka-1 modificiranih pri 170 °C je 196 %, modificiranih vzorcev jelke pa 220 %. Pri temperaturi 215 °C so imeli modificirani vzorci smreka-1 relativno površino traku 1035 cm^{-1} 227 %, vzorci jelke pa 266,2 % (preglednica 6 na str. 42, slika 24).

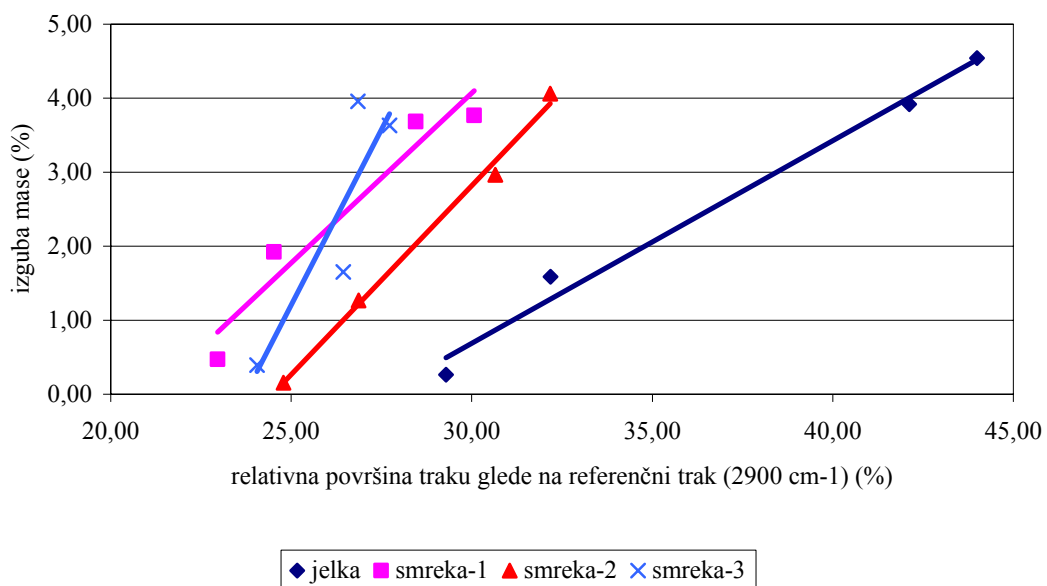


Slika 24: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1035 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Trak 897 cm^{-1}

Pri valovnem številu 897 cm^{-1} se relativna površina glede na valovno število 2900 cm^{-1} povečuje z naraščajočo izgubo mase pri vseh tipih vzorcev, ki smo jih uporabili v raziskavi. Zveza pri vzorcih jelke znaša 0,987, za vzorce smreka-1 0,935, za vzorce smreka-2 0,994 in za vzorce smreka-3 0,781.

Vzorci jelke modificirani pri 170 °C so imeli relativno površino traku 897 cm^{-1} 29,3 %, vzorci modificirani pri 215 °C pa 41,7 %. Pri vzorcih smreke-1 se je odstotek relativne površine povečal s temperaturo modifikacije od 24 do 28% (preglednica 6 na str. 42, slika 25).



Slika 25: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 897 cm⁻¹ glede na trak 2900 cm⁻¹ pri vzorcih smrekovine in jelovine

Preglednica 6: Povprečna relativna površina trakov glede na trak 2900 cm^{-1} v spektrih termično modificiranega lesa smrekovine in jelovine

valovno število (cm^{-1})	temperatura modifikacije ($^{\circ}\text{C}$)	vzorci			
		smreka-1	smreka-2	smreka-3	jelka
	kontrola	42,77±0,17	42,4±2,5		29,14
	170	43,9±5,1	42,0±2,5	37,4±4,1	33,1±1,3
1734	190	39,7±2,0	39,9±2,5	40,6±2,3	32,8±1,6
	210	41,8±2,1	42,2±1,3	41,1±1,8	38,2±3,0
	215	43,5±2,6	42,8±1,9	42,4±1,9	39,8±1,8
	kontrola	80,9±4,2	76,4±6,1		55,73
	170	73,3±4,6	72,2±1,8	63,0±3,6	65,2±1,9
1636	190	62,9±4,9	66,3±2,0	57,8±5,4	57,6±3,3
	210	54,2±2,7	56,4±1,4	50,3±3,8	48,5±2,2
	215	49,2±2,1	52,8±3,5	49,75±0,70	46,0±2,3
	kontrola	43,181±0,061	39,3±3,6		33,75
	170	39,3±2,0	38,8±1,8	38,0±1,3	38,5±1,8
1605	190	37,4±2,0	40,1±3,1	40,8±2,2	45,1±3,7
	210	42,5±2,2	42,2±3,8	46,2±2,7	52,6±2,4
	215	48,5±3,4	48,1±3,8	49,44±0,80	53,7±2,6
	kontrola	38,5±1,7	38,8±0,59		37,54
	170	39,8±3,0	38,31±0,82	37,1±2,7	38,97±0,70
1508	190	35,2±1,5	36,2±1,1	36,2±1,4	39,71±0,85
	210	37,2±1,2	38,6±1,5	35,56±0,71	43,9±1,8
	215	37,7±1,4	38,6±0,80	34,80±0,18	44,7±1,2
	kontrola	46,0±1,3	47,24±0,99		41,37
	170	46,3±2,0	47,0±1,8	44,5±3,9	42,03±0,94
1450	190	41,0±1,6	42,48±0,95	44,2±2,3	42,0±1,9
	210	43,5±1,6	42,9±3,2	42,42±0,74	42,1±1,5
	215	43,0±1,9	43,6±2,1	41,31±0,86	43,5±1,4
	kontrola	61,86±0,93	61,13±0,49		52,36
	170	59,0±2,6	60,0±2,0	57,0±3,5	53,8±1,2
1424	190	53,5±2,0	54,3±2,0	56,2±1,5	53,9±1,9
	210	55,3±2,3	55,5±2,3	53,71±0,97	55,5±1,8
	215	54,8±1,9	55,9±1,8	51,5±1,2	56,1±2,3
	kontrola	67,8±2,1	70,44±0,18		60,07
	170	67,2±3,7	67,4±1,8	64,2±5,6	59,6±1,6
1370	190	58,1±2,0	58,8±2,2	61,1±2,2	60,8±3,5
	210	61,6±3,6	61,3±3,3	60,2±1,6	61,9±2,1
	215	61,2±2,3	63,0±2,3	57,6±1,9	64,4±2,8

Nadaljevanje preglednice 6 ...

valovno število (cm ⁻¹)	temperatura modifikacije (°C)	vzorci			
		smreka-1	smreka-2	smreka-3	jelka
1334	kontrola	68,0±2,5	69,17±0,73		59,31
	170	66,2±2,8	67,1±2,1	63,6±4,8	60,2±1,0
	190	59,8±2,0	60,7±1,8	63,8±2,5	61,4±3,2
	210	64,8±3,3	64,4±2,9	62,2±1,6	65,9±1,9
	215	63,6±2,4	66,2±2,7	60,2±2,4	67,8±3,3
1263	kontrola	128,7±8,7	137,3±3,5		140,86
	170	133,7±7,7	132,5±2,5	126,6±9,9	137,2±5,6
	190	115,5±3,4	117,5±3,5	124,8±5,3	146,29±10
	210	128,2±8,7	127,4±5,2	124,7±8,5	156,9±7,5
	215	126,9±6,6	134,4±6,5	120,2±6,6	166,6±9,3
1160	kontrola	78,365±0,072	80,1±3,2		72,49
	170	80,0±4,5	80,3±5,5	78,1±2,3	71,1±3,0
	190	76,3±3,4	75,84±0,95	76,5±4,2	72,8±4,5
	210	75,0±3,3	73,7±4,5	75,2±2,4	76,7±3,6
	215	75,4±3,7	78,6±5,5	79,2±3,7	79,9±4,5
1110	kontrola	102,2±1,2	96,4±2,1		87,21
	170	93,8±7,0	97,7±7,2	94,6±3,6	88,3±1,9
	190	97,3±4,7	93,6±3,2	94,6±4,4	93,5±5,3
	210	97,2±3,2	96,9±1,8	96,2±3,4	105,4±3,0
	215	99,8±3,8	102,8±3,6	98,8±5,3	107,6±6,5
1057	kontrola	156,2±4,5	141,16±0,38		126,58
	170	134±11	141±12	136,0±8,6	127,0±2,0
	190	140,9±7,4	133,1±5,1	133,7±7,2	129,7±8,2
	210	134,2±5,0	137,1±3,6	133,9±5,1	134,8±4,3
	215	138,3±7,9	142,7±5,2	137±12	137,0±9,3
1035	kontrola	245,13±0,42	207,2±7,5		203,34
	170	196±11	208±16	195±14	220±11
	190	212±12	209,2±4,9	203±16	208±11
	210	223±10	231±18	216±14	260,3±8,7
	215	227±20	244±21	220±16	266,2±8,3
897	kontrola	28,2±1,7	21,8±6,8		29,37
	170	23,0±4,8	24,8±1,6	24,1±1,8	29,3±3,2
	190	24,5±1,2	26,9±1,4	26,4±2,7	32,2±2,6
	210	30,1±2,6	30,7±2,5	27,7±2,0	42,1±4,9
	215	28,5±2,8	32,2±4,7	26,9±2,4	41,7±5,0

smreka-1 – relativna površina trakov v % termično modificiranih neekstrahiranih vzorcev smrekovine

smreka-2 – relativna površina trakov v % termično modificiranih vzorcev smrekovine ekstrahirane pred termično modifikacijo

smreka-3 – relativna površina trakov v % termično modificiranih vzorcev smrekovine ekstrahirane po termični modifikaciji

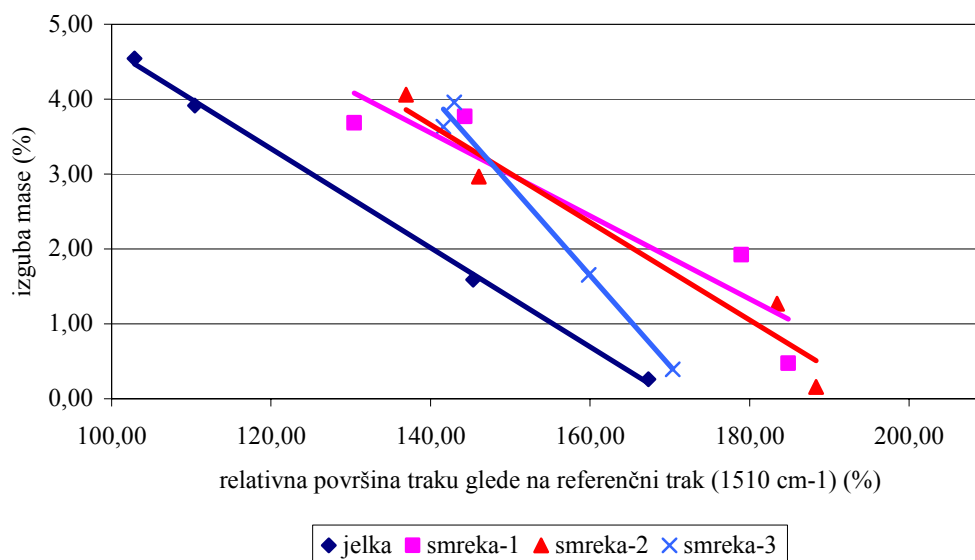
jelka – relativna površina trakov v % termično modificiranih vzorcev jelovine

4.2.2 Spremembe relativne površine trakov glede na referenčni trak 1510 cm^{-1} pri modificirani smrekovini in jelovini

Spremembe relativne površine glede na referenčni trak 1510 cm^{-1} smo spremljali le na trakovih 1636 , 1605 , 1035 in 897 cm^{-1} . Na omenjenih trakovih smo ugotavljali spremembe zato, ker so imeli ti trakovi najmanjše odstopanje od idealne premice relativne površine trakov glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} .

Trak 1636 cm^{-1}

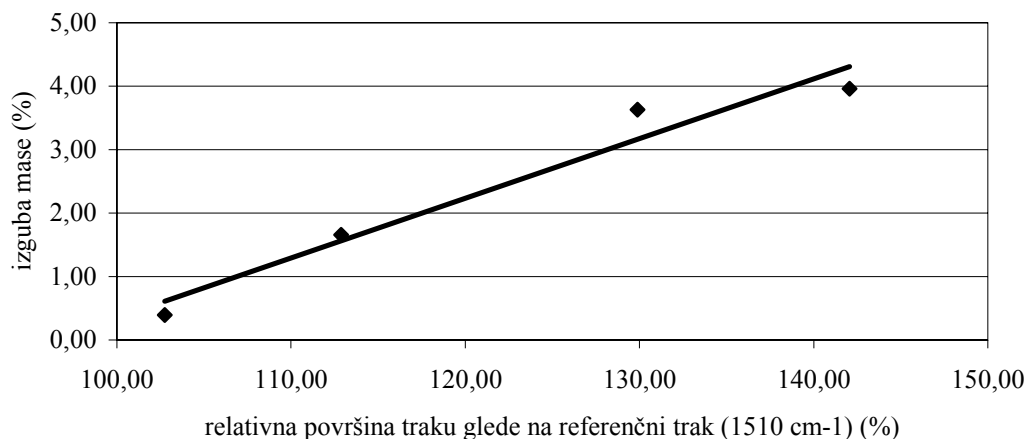
Z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji se relativna površina traku 1636 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} zmanjšuje pri vzorcih jelovine in vseh treh tipih smrekovih vzorcev. Povezava med izgubo mase in relativno površino traku je linearna pri vzorcih jelovine ($R^2 = 0,999$), smreke-3 ($R^2 = 0,986$) in pri vzorcih smreka-2 ($R^2 = 0,950$). Nekoliko večji odmiki od idealne premice smo ugotovili pri vzorcih smreka-1 ($R^2 = 0,867$). Relativna površina traku 1636 cm^{-1} je znašala za vzorce smreka-1 modificirane pri 170 °C 190% , smreka-2 $188,3\%$, smreka-3 $170,4\%$ ter za vzorce jelke $167,3\%$. Pri 215 °C so imeli vzorci smreke-1 relativno površino traku $130,4\%$, smreka-2 136% , smreka-3 $142,9\%$ in vzorci jelke $102,9\%$ (preglednica 7, slika 26).



Slika 26: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1636 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Trak 1605 cm^{-1}

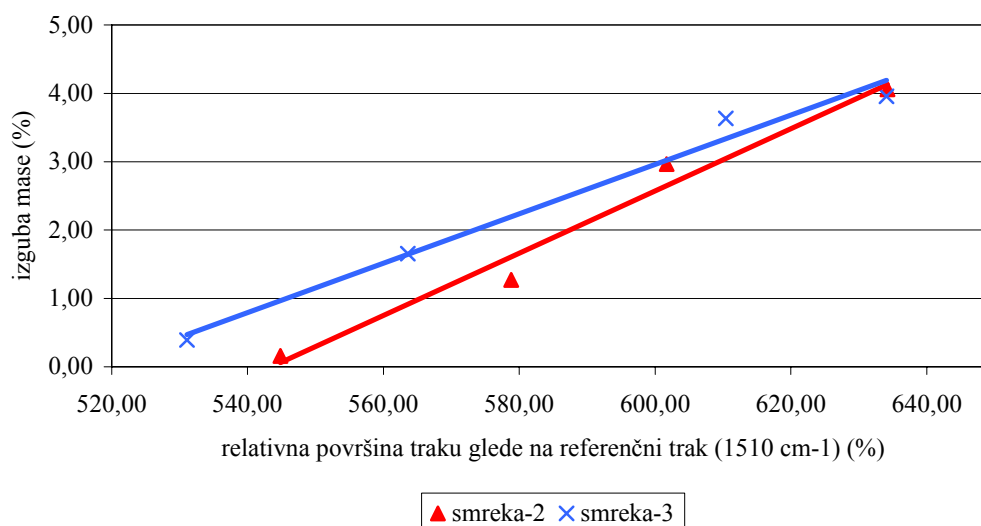
Pri vzorcih smrekovine in jelovine relativna površina traku 1605 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} narašča s povečevanjem izgube mase pri termični modifikaciji. Najbolj linearna povezava med izgubo mase in relativno površino je bila ugotovljena pri smrekovih vzorcih ekstrahiranih po termični modifikaciji ($R^2=0,953$). Pri ostalih vrstah vzorcev je odstopanje od idealne premice večje (preglednica 7, slika 27).



Slika 27: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1605 cm⁻¹ glede na trak 1510 cm⁻¹ pri vzorcih smrekovine ekstrahirane po termični modifikaciji

Trak 1035 cm⁻¹

Pri valovnem številu 1035 cm⁻¹ relativna površina glede na trak 1510 cm⁻¹ z izgubo mase linearno narašča pri vzorcih smreka-2 ($R^2 = 0,975$) in vzorcih smreka-3 ($R^2 = 0,987$). Pri vzorcih jelke in smreke-1 relativna površina ravno tako narašča, vendar je odstopanje od idealne premice večje ($R^2 = 0,808$ oz. $0,658$), kar kaže na neodvisnost izgube mase in relativne površine. Pri temperaturi 170 °C je relativna površina traku 1035 cm⁻¹ pri vzorcih smreka-2 znašala 545 % in smreke-3 pa 531 %. Pri vzorcih smreka-2 modificiranih pri 215 °C pa je znašala relativna površina 634 % in pri vzorcih smreka-3 634 % (preglednica 7, slika 28).

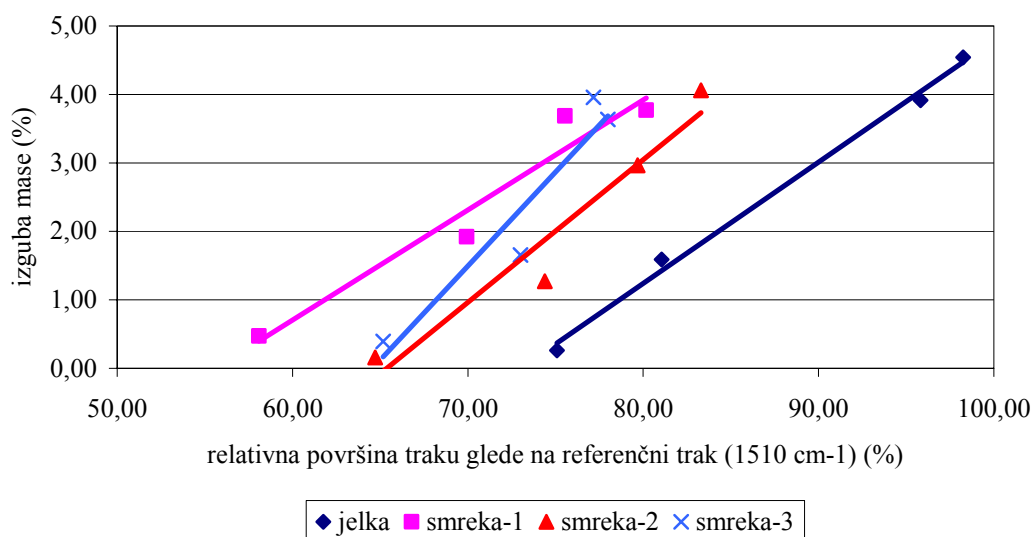


Slika 28: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1035 cm⁻¹ glede na trak 1510 cm⁻¹ pri vzorcih smrekovine

Trak 897 cm^{-1}

Relativna površina traku 897 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} narašča z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji. Spremembe relativne površine z naraščajočo izgubo mase so majhne. Relativna površina traku 897 cm^{-1} vzorcev jelke modificiranih pri 170 °C je 75,1 %, pri vzorcih modificiranih pri 190 °C pa 81,1 %, vzorci jelke modificirani pri 210 °C so imeli relativno površino 95,8 % in pri vzorcih jelovine modificiranih pri 215 °C pa 98 %.

Izguba mase in relativna površina traku 897 cm^{-1} sta linearno odvisni. Najmanjši odklik od idealne premice smo dobili pri vzorcih jelovine ($R^2 = 0,995$), nekoliko večji pri vzorcih smrekovine, kjer R^2 za vzorce smreka-1 znašal 0,945, za smreka-2 0,938 in smreka-3 pa 0,913 (preglednica 7, slika 29).



Slika 29: Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 897 cm^{-1} glede na trak 1510 cm^{-1} pri vzorcih smrekovine in jelovine

Preglednica 7: Povprečna relativna površina trakov glede na trak 1510 cm^{-1} v spektrih termično modificiranega lesa smrekovine in jelovine

valovno število (cm^{-1})	temperatura modifikacije ($^{\circ}\text{C}$)	vzorci			
		smreka-1	smreka-2	smreka-3	jelka
1636	kontrola	210±20	196±12		148,46
	170	190±10	188,3±1,0	170,4±8,5	167,3±4,5
	190	179±12	183,5±6,9	160±16	145±11
	210	144,3±9,8	146,1±2,8	142±11	110,4±4,3
	215	130,4±3,8	136±10	142,9±2,0	102,9±5,0
1605	kontrola	112,2±4,8	101,1±7,8		89,90
	170	99,2±6,7	101,3±2,87	102,8±5,5	98,6±3,7
	190	107±10	111±11	112,9±9,0	113,4±7,4
	210	113,1±7,3	110±11	129,9±7,1	119,8±4,6
	215	128,7±6,4	124,6±9,1	142,1±2,0	120,0±3,3
1035	kontrola	637±27	533±27		541,69
	170	481±19	545±42	531±78	565±21
	190	566±29	578±16	564±58	579±28
	210	609±26	602±73	610±48	611±42
	215	619±62	634±49	634±49	595±38
897	kontrola	73,1±1,3	56±18		78,24
	170	54±10	64,7±4,5	65±7,0	75,1±7,1
	190	69,9±6,5	74,4±5,6	73,0±6,7	81,1±6,4
	210	80,2±8,6	79,7±9,8	78±6,2	95,8±9,4
	215	75,5±8,3	83±11	77,2±7,1	98±13

4.2.3 Šipanje relativnih površin petih spektrov na istem vzorcu

Ker smo pri spremljanju splošnih sprememb v FTIR spektru pri valovnih številih 1636, 1605, 1035 in 897 cm^{-1} ugotovili najmanjše odmike od idealne premice relativnih površin omenjenih trakov glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} , smo preverili še odvisnost relativnih površin od mesta prehoda IR svetlobe. Predstavljene relativne površine trakov so povprečja petih posnetkov istega vzorca neekstrahirane smrekovine.

Povprečne spremembe relativne površine z naraščajočo izgubo mase glede na trak 2900 cm^{-1} so podobne kot v poglavju 4.2.1. Standardni odkloni relativne površine omenjenih trakov so majhni in neodvisni od izgube mase (preglednica 8).

Preglednica 8: Relativna površina trakov 1636, 1605, 1035 in 897 cm^{-1} glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} v spektrih neekstrahiranih vzorcev smreke, pri katerem smo na istem vzorcu posneli pet spektrov

valovno število (cm^{-1})	temperatura modifikacije ($^{\circ}\text{C}$)	izguba mase pri termični modifikaciji	smreka-1
1636	170	0,44	72,4 \pm 1,6
	190	1,94	60,2 \pm 1,9
	210	3,69	55,27 \pm 0,41
	215	4,20	53,6 \pm 2,2
1600	170	0,44	39,3 \pm 1,3
	190	1,94	41,1 \pm 2,2
	210	3,69	41,38 \pm 0,72
	215	4,20	46,8 \pm 2,4
1035	170	0,44	201,1 \pm 6,6
	190	1,94	200,2 \pm 9,3
	210	3,69	218,0 \pm 3,3
	215	4,20	242,0 \pm 6,6
897	170	0,44	22,1 \pm 2,8
	190	1,94	22,4 \pm 1,0
	210	3,69	30,5 \pm 1,2
	215	4,20	29,4 \pm 1,3

4.3 IZGUBA MASE VZORCEV SPREMLJANA S TERMIČNO ANALIZO

Iz TG diagrama kontrolnega vzorca smreke in termično modificiranih vzorcev so vidne tri stopnje termične razgradnje smrekovega vzorca. Prva stopnja traja od sobne temperature do temperature okrog 110 $^{\circ}\text{C}$. Druga stopnja traja od 110 $^{\circ}\text{C}$ do 386 $^{\circ}\text{C}$. Tretja stopnja pa poteka od 386 $^{\circ}\text{C}$ do končne temperature 800 $^{\circ}\text{C}$ (Slika 30). Na slika 31 je prikazan DTG diagram kontrolnega vzorca smrekovine.

Različne karakteristične točke na TG krivulji pri posameznih vzorcih so rezultat neenakih eksperimentalnih pogojev količina vzorca, vlažnosti vzorca, itd.

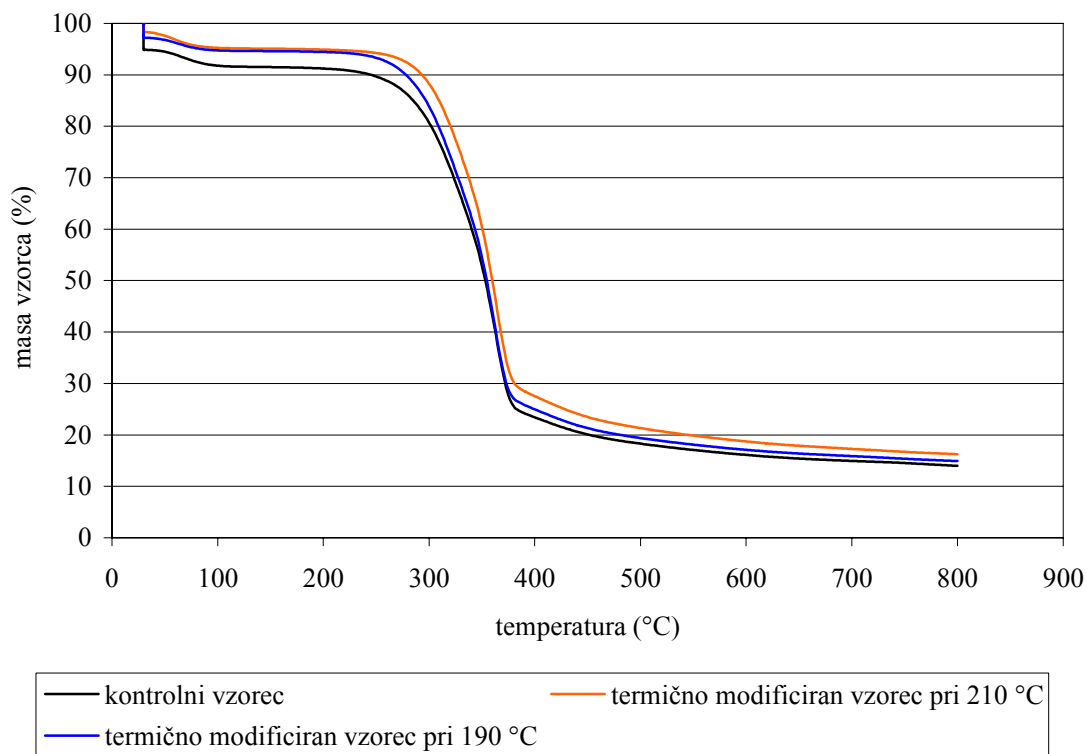
Najbolj strma TG krivulja je bila pri 364 $^{\circ}\text{C}$ tako za kontrolni vzorec in termično modificiran vzorec. TG krivulja modificiranega vzorca pri 190 $^{\circ}\text{C}$ je bila najbolj strma pri 362 $^{\circ}\text{C}$. Točne temperature začetka in konca posamezne stopnje so v preglednici 9.

Preglednica 9: Karakteristične točke TG krivulje

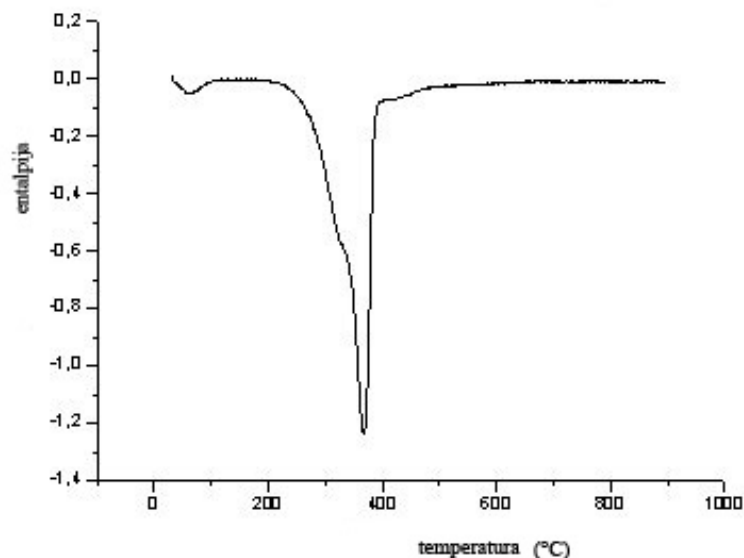
temperatura term. modifikacije($^{\circ}\text{C}$)	prevoj 1 ($^{\circ}\text{C}$)	prevoj 2 ($^{\circ}\text{C}$)	najbolj strma ($^{\circ}\text{C}$)
kontrola (0)	112	387	364
190	108	386	362
210	110	386	364

prevoj 1: začetna temperatura pri kateri se začne piroliza

prevoj 2: temperatura pri kateri se hitra izguba mase upočasni



Slika 30: TG krivulja kontrolnega vzorca in termično modificiranih vzorcev smrekovine v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček



Slika 31: DTG krivulja kontrolnega vzorca smrekovine v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček

Prve stopnje nismo posebej analizirali. Analizirali pa smo drugo in tretjo stopnjo vsako posebej in skupaj.

Prvih 30 minut eksperimenta pri konstantni temperaturi 30 °C smo prepihovali peč z argonom. Pri prepihovanju peči iz vzorca je izšlo nekaj vode in zato se je na začetku TG krivulje pojavila izguba mase pri konstantni temperaturi.

Izguba mase od temperature 112 °C do končne temperature 800 °C je znašala za kontrolni vzorec 84,74 %. Za termično modificiran vzorec pri temperaturi 190 °C je izguba mase, v območju med 108 °C in 800 °C na TG diagramu 84,24 %, pri 210 °C modificiranem vzorcu pa je bila med temperaturama 110 in 800 °C izguba mase 82,93 % (preglednica 10, slika 32).

Druga stopnja zajema del TG krivulje med temperaturama 112 °C in 387 °C. V tem delu je bila izguba mase kontrolnega vzorca 73,23 %, pri 190 °C modificiranega vzorca pa 72,35 % v območju med 108 °C in 386 °C. Najmanjšo izgubo mase v tem delu TG krivulje pa je imel vzorec modificiran pri 210 °C. Med temperaturama 110 °C in 386 °C (preglednica 10, slika 33).

V zadnjem, tretjem delu TG krivulje, ki zajema območje med 387 in 800 °C je bila izguba mase kontrolnega vzorca 11,38 %, za modificiran vzorec pri 190 °C pa je bila v temperaturnem območju med 386 in 800 °C 11,77 %. Vzorec modificiran pri 210 °C je imel v zadnjem delu TG krivulje, v istem temperaturnem območju najvišjo izgubo mase in je znašala 13,15 % (preglednica 10, slika 34).

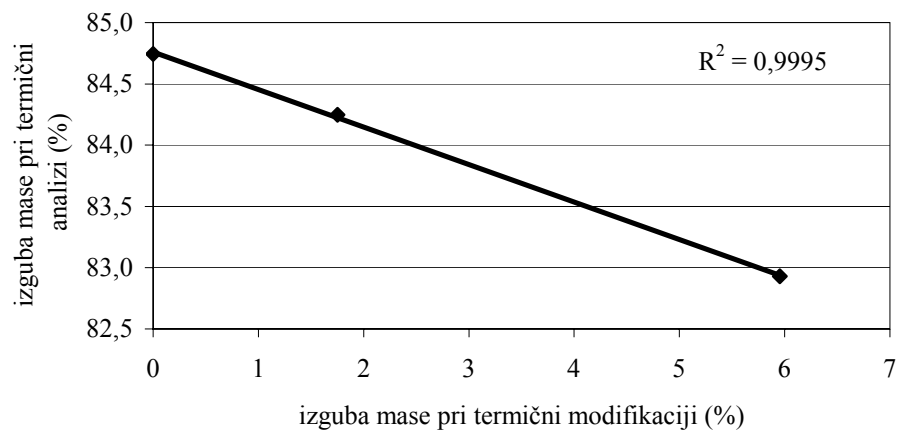
Preglednica 10: Izguba mase pri termični analizi kontrolnega vzorca smreke in termično modificiranih vzorcev pri temperaturah 190 in 210 °C

temperatura term. modifikacije(°C)	izguba mase pri term. modifikaciji	izguba mase 1 (%)	izguba mase 2 (%)	izguba mase 3 (%)
kontrola (0)	0	84,74	73,23	11,38
190	1,751	84,24	72,35	11,77
210	5,955	82,93	69,64	13,14

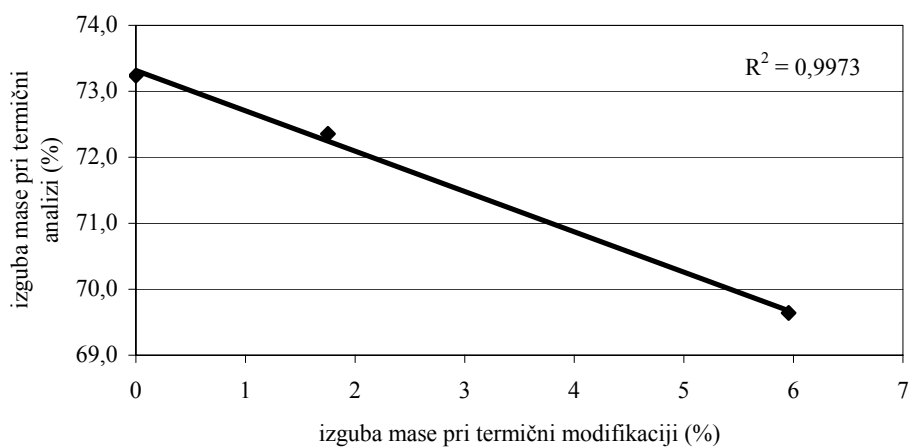
izguba mase 1: pri termični analizi (TG) od začetne temperature cca. 110 °C do končne temperature 800 °C

izguba mase 2: pri termični analizi (TG) od začetne temperature cca. 110 °C do končne temperature cca. 386 °C

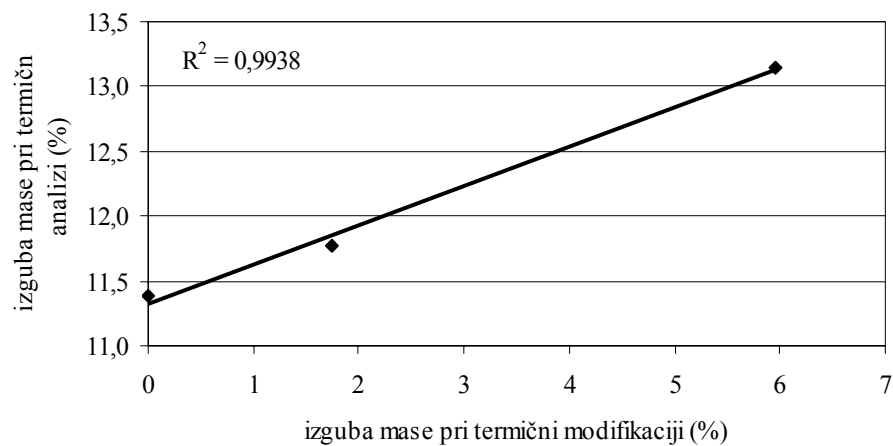
izguba mase 3: pri termični analizi (TG) od začetne temperature cca. 386 °C do končne temperature 800 °C



Slika 32: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 110 in 800 °C v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.



Slika 33: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 110 in 386 °C v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.



Slika 34: Grafični prikaz izgube mase smrekovih vzorcev pri termični analizi med temperaturama 386 in 800 °C v odvisnosti od izgube mase pri termični analizi.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Rezultati diplomske naloge kažejo, da sta infrardeča spektroskopija in termična analiza primerni metodi za preučevanje termično modificiranega lesa.

5.1.1 Izguba mase med termično modifikacijo

Glavni parameter pri postopku termične modifikacije, ki je vplival na izgubo mase in vse druge lastnosti, je bila temperatura. Vpliva trajanja procesa modifikacije nismo preverjali. Masa termično modificiranih vzorcev se je z višanjem temperature zmanjševala. Vzorci neekstrahirane smrekovine in vzorci ekstrahirane smrekovine so po termični modifikaciji imeli skoraj podobno izgubo mase, kar je razumljivo, saj so bili oboji pred termično modifikacijo neekstrahirani. Vzorci ekstrahirane smrekovine pred termično modifikacijo so imeli nekoliko nižjo izgubo mase kot prej omenjeni vzorci. To lahko razložimo s tem, da smo z ekstrakcijo že odstranili del ekstraktivov, ki bi se sicer izločili med postopkom termične modifikacije. Okrog 200 °C se iz lesa izločijo vse smole (Nuopponen in sod., 2003). Izguba mase vzorcev jelke je bila pri temperaturah 170 in 190 °C nekoliko nižja kot pri vzorcih neekstrahirane smrekovine. Pri temperaturi modifikacije 210 in 215 °C je bila izguba mase vzorcev jelovine skoraj enaka izgubi mase vzorcev neekstrahirane smreke. Vzrok tega je, da jelka nima smole, razen ranitvenih smolnih kanalov, katerih pa naši vzorci niso vsebovali. Del smole se iz lesa izloči preko smolnih kanalov pri temperaturi od 120 °C do 180 °C. (Nuopponen in sod., 2003).

5.1.2 Spremembe v FTIR spektrih termično modificiranega lesa

Razlike v spektrih termično modificiranega lesa se odražajo v spremembah pozicije trakov in spremembah v relativni površini trakov. Razlike, ki smo jih odkrili v FTIR spektrih termično modificiranega lesa, so pri večini trakov odvisne od izgube mase povzročene s termično modifikacijo.

Z naraščajočo izgubo mase se spremeni položaj trakov 1734, 1636 in 1605 cm^{-1} . Pozicija traku 1734 cm^{-1} se s termično modifikacijo premakne k nižjemu valovnemu številu (1726 cm^{-1}). Članki omenjajo široko območje omenjenega traku. Kotilainen in sodelavci (2000) navajajo absorpcijo v območju med 1709 cm^{-1} in 1738 cm^{-1} . Točna pozicija traku je odvisna od količine ekstraktivov v lesu. Poleg ekstraktivov na absorpcijo svetlobe pri 1730 cm^{-1} vpliva tudi valenčno nihanje v ksilanu (Harrington in sod., 1964; Fengel in Wegener, 1989). Ker se z naraščajočo izgubo mase zmanjšuje količina ekstraktivov, na absorpcijo svetlobe pri omenjenem traku bolj vpliva valenčno nihanje v ksilanu. To povzroči premik pozicije traku k nižjemu valovnemu številu. Ker jelka nima smole, na transmisijo pri traku 1734 cm^{-1} vpliva le valenčno nihanje v ksilanu. Ker na transmisijo ne vplivajo ekstraktivi, se relativna površina traku 1734 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} vzorcev jelke povečuje z naraščajočo izgubo mase. Povečanje traku navaja tudi Kotilainen s

sodelavci (2000). Ker smo smolo izločili z ekstrakcijo, se iz istega razloga povečuje z naraščajočo izgubo mase relativna površina traku 1734 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} pri ekstrahiranih in termično modificiranih vzorcih smreke. Pri neekstrahiranih vzorcih smreke in vzorcih smreke, ki smo jih ekstrahirali pred termično modifikacijo, ne moremo zagotovo reči ali se relativna površina traku 1734 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase povečuje ali zmanjšuje. Vzrok temu je, da pri vzorcih neekstrahirane smrekovine in smrekovih vzorcev ekstrahiranih pred modifikacijo, vpliva na transmisijo traku 1734 cm^{-1} C=O valenčno nihanje v ksilanu in ekstraktivi. Ekstraktivi pri termični modifikaciji izhajajo iz lesa, zato se trak 1734 cm^{-1} zmanjšuje (Nuopponen in sod. 2003). Ker se transmisija traku 1734 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase zmanjšuje zaradi izhajanja ekstraktivov in povečuje zaradi C=O valenčnega nihanja v ksilanu, se relativna površina traku 1734 cm^{-1} glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} ni bistveno spremenila. Vzrok, je najverjetneje v tem, da z ekstrakcijo nismo izločili vseh ekstraktivov. Pri vzorcih, ki smo jih ekstrahirali po termični modifikaciji, se je namreč nekaj smole izločilo tudi po modifikaciji.

Relativna površina traku 1636 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} se z naraščajočo izgubo mase zmanjšuje in premakne k višjemu valovnemu številu (1642 cm^{-1}). Harrington (1964) ter Baeza in Freer (2001) navajajo, da na absorpcijo v območju med 1635 cm^{-1} in 1650 cm^{-1} vpliva v celulozi vezana voda. S povečano izgubo mase se zmanjšuje higroskopičnost termično modificiranega lesa (Patzelt in sod., 2002). Vzorci z večjo izgubo mase lahko sprejmejo pri istih pogojih (temperatura zraka in relativna zračna vlažnost) manjšo količino vode. Zveza med izgubo mase in relativno površino traku 1636 cm^{-1} je linearna ($R^2=0,99$). Nekoliko večji odmik od idealne premice je le pri vzorcih smreka-1 ($R^2=0,95$), kar kaže na dejstvo, da se higroskopičnost termično modificiranega lesa zmanjšuje z naraščajočo izgubo mase, oziroma da ta les vsebuje manj absorbirane vode. Za premik traku 1636 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase proti višjim valovnim dolžinam je krivo C=O valenčno nihanje v ligninu, ki se pojavlja v območju med 1655 cm^{-1} in 1675 cm^{-1} (Faix, 1991; Sakakibara in Sano, 2001).

Vzrok za povečevanje relativne površine traku 1605 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} z naraščajočo izgubo mase je v povečevanju deleža lignina, ki je nastal po pri termični modifikaciji (Kotilainen in sod., 2000). Iz enakega vzroka se povečuje tudi relativna površina traku 1508 cm^{-1} glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} vzorcev jelovine in vzorcev smrekovine ekstrahiranih pred termično modifikacijo. Relativna površina traku 1508 cm^{-1} neekstrahiranih vzorcev smreke in vzorcev smreke ekstrahiranih po termični modifikaciji se nekoliko zmanjša s povečanjem izgube mase. Vzrok temu je delna razgradnja lignina pri termični modifikaciji (Schwanninger in Hinterstoisser, 2002).

V preglednici 6 je prikazan splošen trend povečevanja oziroma zmanjševanja trakov kot ga navajajo Kotilainen in sodelavci (2000). Naši rezultati za vzorce jelovine se ujemajo pri vseh trakovih razen pri traku 897 cm^{-1} , kjer Kotilainen in sodelavci (2000) navajajo zmanjševanje traku. Naši rezultati namreč kažejo povečevanje relativne površine traku z naraščajočo izgubo mase. Za vzorce smrekovine pri trakovih 1263 , 1160 in 1057 cm^{-1} ne moremo reči ali relativna površina trakov narašča ali pada z naraščajočo izgubo mase. Pri valovnih številih 1734 , 1636 , 1605 , 1110 in 897 cm^{-1} se trakovi vzorcev smrekovine povečujejo oziroma zmanjšujejo z naraščajočo izgubo mase kot navajajo Kotilainen in

sodelavci (2000). Pri trakovih 1508 in 1370 cm^{-1} vzorcev smrekovine so spremembe ravno obratne saj se zmanjšujeta z naraščajočo izgubo mase, kar tudi navajajta Schwanninger in Hinterstoisser (2002).

Najbolj linearno se z naraščajočo izgubo mase spreminja glede na trak 2900 cm^{-1} relativna površina trakov 1636, 1605, 1035 in 897 cm^{-1} . To so spektri vzorcev vseh treh vrst smrekovih vzorcev in vzorcev jelke, pri katerih se relativna površina trakov in izguba mase spreminjata linearno sorazmerno. Pri traku 1605 cm^{-1} nekoliko izstopajo vzorci smreka-1 in smreka-2 in pri traku 897 cm^{-1} nekoliko izstopajo vzorci smreka-3. Pri vzorcih jelke je teh trakov še več, iz česar lahko sklepamo, da so kemične spremembe, ki se pojavijo pri termični modifikaciji, v linearni odvisnosti od izgube mase. Najboljša povezava med relativno površino trakov v FTIR spektru in izgubo mase je pri vzorcih ekstrahiranih po termični modifikaciji, najslabša pa je pri vzorcih smreke, ki niso bili ekstrahirani. Pri vzorcih jelovine in vzorcih smreke-3 smo dobili skoraj v vseh primerih najbolj primerljive rezultate. Iz tega lahko sklepamo, da na spremembe pomembno vplivajo tudi ekstraktivni oziroma smole. Odstopanja od premice največkrat kažejo vzorci modificirani pri 170 °C. To je posledica zaradi majhnih izgub mase pri termični modifikaciji in velikih sprememb v kemični strukturi. Na podlagi tega lahko sklepamo, da pri nizkih temperaturah oziroma izgubah mase spremembe niso linearno odvisne.

Relativno površino trakov 1636, 1600, 1035 in 897 cm^{-1} smo izračunali glede na referenčni trak 2900 cm^{-1} in 1510 cm^{-1} . Ugotovili smo, da ni pomembno ali izračunamo relativno površino omenjenih trakov glede na trak 2900 cm^{-1} ali na trak 1510 cm^{-1} . Če primerjamo linearnost povezave med relativno površino omenjenih trakov glede na trak 2900 cm^{-1} oziroma trak 1510 cm^{-1} in izgubo mase dobimo v obeh primerih približno enako odstopanje od idealne premice (zelo podoben R^2).

Pri vzorcih, katerim smo posneli pet spektrov, smo ugotovili, da se spektri posneti na istem vzorcu med sabo malo razlikujejo. To nam potrjuje majhen standardni odklon relativne površine trakov 1636, 1600, 1035 in 897 cm^{-1} glede na trak 2900 cm^{-1} . Razlike v spektrih posameznega vzorca so neodvisne od temperature, pri kateri je bil vzorec modificiran. Majhne razlike v spektrih istega vzorca kažejo, da se kemične spremembe med termično modifikacijo, ne spreminjajo po preseku vzorca. Majhne razlike v relativni površini so nastale predvsem zaradi naključnih napak pri merjenju površine trakov.

Dobljeni rezultati nam kažejo, da linearna povezava med izgubo mase in relativno površino posameznega traku ni zanesljiva. Obstaja pa določena podobnost med rezultati pri enaki izgubi mase, ki bi jo bilo potrebno v nadaljnjih raziskavah ugotavljati s PCA analizo (Principal Component Analysis,) (Savitzky in Golay, 1964; Schwanninger in sod., 2004).

5.1.3 Termična analiza

Pri termični analizi smo ugotavljali vpliv izgube mase pri termični modifikaciji na izgubo mase pri segrevanju. Ugotovili smo, da izguba mase, ki nastane pri termični modifikaciji vpliva na izgubo mase pri termični analizi in da je povezava premo sorazmerna ($R^2 = 0,9995$).

TG krivuljo smo razdelili na tri stopnje, ki so vidne na tej krivulji. Točen začetek in konec posamezne stopnje je odvisen od eksperimentalnih pogojev termične analize. Vzrok za izgubo mase v prvi stopnji (med začetno temperaturo in 110 °C) je v izhlapevanju vode iz vzorca. Izguba mase v tem delu krivulje je odvisna od vlažnosti vzorca, ki ga analiziramo. Vlažnost lesnega vzorca, še posebej vzorca v prahu, je močno odvisna od temperature in relativne zračne vlage v prostoru. Ker teh podatkov nismo spremljali, ne moremo sklepati na povezavo med izgubo mase pri modifikaciji in prvo stopnjo izgube mase pri termični razgradnji.

Druga stopnja razgradnje poteka med temperaturama 110 in 386 °C. V tem delu TG krivulje je največja izguba mase. V tem temperaturnem območju pride do termične razgradnje hemiceluloze in celuloze ter delno lignina (Orfao in Figueiredo, 2001; Liu in sod., 2002). Vzorec modificiran pri 210 °C je imel v tem delu krivulje najmanjšo izgubo mase, kontrolni vzorec pa največjo. Ti rezultati kažejo, da se že med termično modifikacijo razgradi del hemiceluloze. Zato je pri termični analizi najmanjša izguba mase vzorca, ki je bil modificiran pri 210 °C. Zmanjšanje deleža hemiceluloze med termično modifikacijo navajajo že Tjeerdsma in sodelavci (2000). Najintenzivnejša razgradnja (najbolj strma TG krivulja) poteka okrog 360 °C. Vzrok temu je hitra razgradnja celuloze v tem temperaturnem območju (Orfao in Figueiredo, 2001).

Tretja stopnja razgradnje je potekala na širokem temperaturnem območju od 386 °C do 800 °C, kjer smo eksperiment zaključili, čeprav se masa vzorca še ni ustalila. V tem delu TG krivulje je izguba mase pri termični analizi naraščala z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji. To kaže na povečan delež lignina v termično modificiranem lesu, kot posledica razgradnje hemiceluloze med termično modifikacijo.

Skupna izguba mase druge in tretje stopnje razgradnje pri termični analizi se zmanjšuje z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji. Iz tega lahko sklenemo, da so modificirani vzorci že delno termično razgrajeni in zato pri termični analizi izgubijo manj mase, ker so pri modifikaciji izgubili več. S tem potrjujemo našo hipotezo, da bo višja izguba mase pri termični modifikaciji vzrok za manjšo izgubo mase pri termični analizi.

Izguba mase pri termični modifikaciji in izguba mase pri termični analizi sta premo sorazmerni. To velja za celotno izgubo mase pri termični analizi, kot tudi za obe prej omenjeni stopnji. R^2 je v vseh treh primerih nad 0,99, kar kaže na zelo močno povezanost med izgubo mase pri termični modifikaciji in termični analizi. Uporaba termične analize za ugotavljanje stopnje termične modifikacije je primerna. Za uporabo metode v praksi pa bi bilo potrebno opraviti raziskave na večjem številu modificiranih vzorcev in pri več različnih temperaturah. Temperaturni razpon bi moral biti velik oziroma vsaj tak, kot ga uporabljajo v industriji. Naše raziskave termično modificiranega lesa s termično analizo so potekale v argonovi atmosferi. Ker je argon drag, bi bilo potrebno preveriti, če obstaja enaka povezava med izgubo mase pri termični modifikaciji in termični analizi, ki poteka v zraku. Prav tako bi bilo potrebno preveriti uporabo lončka z majhno konstantno odprtino. Kot vidimo, je potrebno še veliko raziskav, če hočemo uporabiti termično analizo za ugotavljanje lastnosti modificiranega lesa v praksi. Vendar so rezultati diplomske naloge obetavni in lahko služijo kot osnova za nadaljnje raziskave.

5.2 SKLEPI

Ugotovili smo, da sta infrardeča spektroskopija in termična analiza primerni metodi za ugotavljanje stopnje modifikacije. Vendar bi bilo potrebno opraviti še dodatne raziskave, da bi lahko uporabili infrardečo spektroskopijo in termično analizo v praksi.

Spremembe, ki se pojavijo v FTIR spektrih termično modificiranem lesu se razlikujejo glede na vrsto vzorcev. Spremembe, ki jih zaznamo z FTIR spektri vzorcev jelke so na večjem delu linearne z izgubo mase pri termični modifikaciji. Ekstrakcija lesa smreke izboljša linearno zvezo med relativno površino trakov in izgubo mase. Z ekstrakcijo smrekovih vzorcev po modifikaciji smo dosegli večjo linearno povezanost med izgubo mase in relativno površino trakov v FTIR spektru, kot z ekstrakcijo pred termično modifikacijo.

Rezultati raziskave nam kažejo, da ne dobimo vedno linearne povezave med relativno površino traku in izgubo mase pri infrardeči spektroskopiji, vendar obstaja med rezultati določena podobnost pri isti izgubi mase. Zato bi bilo potrebno v prihodnje na IR spektrih opraviti še PCA analizo (Principal Component Analysis).

Povezava med izgubo mase pri termični modifikaciji in termični analizi je linearna na vseh delih TG krivulje. Iz izgube mase pri termični analizi bi lahko določali izgubo mase pri termični modifikaciji, na celotni TG krivulji ali le na delu krivulje. Termična analiza je primerna metoda za ugotavljanje stopnje modifikacije in bi lahko v prihodnje postala metoda za naknadno ocenjevanje kvalitete termično modificiranega lesa.

6 POVZETEK

V raziskavi je z FTIR in TG analiziran termično modificiran les. Predstavljeni so možni parametri pri postopkih termične modifikacije in spremenjene lastnosti modificiranega lesa. Predstavljeni sta še infrardeča spektroskopija in termična analiza. Pri infrardeči spektroskopiji so opisane spremembe posameznih trakov, ki se pojavijo pri termični modifikaciji.

Poskuse smo opravili na vzorcih, ki smo jih termično modificirali v vakuumsko tlačni komori v odsotnosti kisika pri štirih različnih temperaturah. Ugotavljali smo izgubo mase termično modificiranih vzorcev, ki z višanjem temperature narašča. Iz FTIR spektrov termično modificiranega lesa in kontrolnih vzorcev smo izračunali površine posameznih trakov in jo primerjali z referenčnim trakom 2900 cm^{-1} . Za vsak trak v FTIR spektru smo ugotavljali kako se spreminja površina posameznega traku glede na naraščajočo izgubo mase termično modificiranega lesa. Ugotovili smo, da se površina trakov 1600 , 1030 , 895 cm^{-1} premo sorazmerno povečuje z naraščajočo izgubo mase ter da se trak 1650 cm^{-1} s povečevanjem izgube mase zmanjšuje.

S termično analizo smo ugotavljali, spreminjanje izgube mase pri termični analizi glede na izgubo mase pri termični modifikaciji. Ugotovili smo, da se z naraščajočo izgubo mase pri termični modifikaciji zmanjšuje izguba mase pri termični analizi. Povezava med obema izgubama mase je linearna ($R^2=0,99$). Iz tega sklepamo, da je termična analiza primerna metoda za določanje stopnje modifikacije lesa.

7 VIRI

- Baeza J., Freer J. 2001. Chemical Characterization of Wood. V: Wood and cellulosic chemistry. 2nd edition. Hon D.N.-S., Shiraishi N. (ed.). New York, Marcel Dekker: 295-377
- Dodd J.W., Tonge K.H. 1987. Thermal Methods. Analytical Chemistry by Open Learning. London, John Wiley & sons: 340 str.
- Faix O. 1991. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spetroscopy. *Holzforschung* 45: 21-27
- Fengel D., Wegener G. 1989. Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Berlin – New York, Walter de Gruyter & Co: 613 str.
- Gorišek Ž. 1994. Sušenje lesa. Ljubljana, Lesarska založba, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije: 235 str.
- Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J. 1964. Infrared spectra of Eucalyptus regans F. Muell. And Pinus radiata D. Don. *Holzforschung*, 18: 108-113
- Jamsa S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – better durability without Chemicals. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 6 str.
- Kotilainen R.A., Toivanen T.J., Alen R.J. 2000. FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Journal of wood chemistry and technology*, 20: 307-320
- Kuo M., McClelland J.F., Luo S., Chien P.L., Walker R.D., Hse C.Y. 1988. Applications of infrared Photoacoustic spectroscopy for wood samples. *Wood and fiber science*, 20: 133-145
- Liang C.Y., Bassett K.H., McGinnes E.A., Marchessault R.H. 1960. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. *Tappi*, 43: 1017-1024
- Liu N.A., Fan W., Dobashi R., Huang L. 2002. Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63: 303-325
- Militz H. 2002. Thermal treatment of wood: European Processes and their background. IRG/WP 02-40241: 18 str.
- Militz H., Tjeerdsma B. 2001. Heat Treatment of wood by the PLATO-PROCESS. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 11 str.

- Nuopponen M., Vuorinen T., Jamsa S., Viitaniemi P. 2003. The effects of heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Science and Technologie* 37: 109-115
- Orfao J.J.M., Figueiredo J.L. 2001. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetic from isothermal Thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta*, 380: 67-78
- Patzelt M., Stingel R., Teischinger A. 2002. Thermische Modifikation von Holz und deren Einfluss auf ausgewählte Holzeigenschaften, V: *Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte*. Teischinger A., Stingel R. (ed.). Wein, *LIGNOVISINEN*: 101-147
- Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art, V: *Review on heat treatments of wood*. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 18 str.
- Rep G., Pohleven F. 2002. Wood modification – a promising method for wood preservation = Modifikacija drva – obećavajuća metoda za zaštitu drva. *Drvna industrija*, 52, 2: 71-76
- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. *IRG/WP 04-40287*: 8 str.
- Sailer M., Rapp A.O., Leithoff H. 2000. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. *IRG/WP 00-40162*: 12 str.
- Sakakibara A., Sano Y. 2001. Chemistry of Lignin. V: *Wood and cellulosic chemistry*. 2nd edition. Hon D.N.-S., Shiraishi N. (ed.). New York, Marcel Dekker: 113-120
- Savitzky A., Golay M.J.E. 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36: 149-169
- Schwanninger M., Hinterstoisser B. 2002. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an modifiziertem Holz V: *Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte*. Teischinger A., Stingel R. (ed.). Wein, *LIGNOVISINEN*: 149-169
- Schwanninger M., Hinterstoisser B., Gierlinger N., Wimmer R., Hanger J. 2004. Application of Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62: 483-485
- Syrjanen T., Oy K. 2001. Production and Classification of heat treated wood in Finland. V: *Review on heat treatments of wood*. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 9 str.
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 149-153

- Tjeerdsma B.F., Stevens M., Militz H. 2000. Durability aspects of (hydro)thermal treated wood. IRG/WP 00-40160: 10 str.
- Vernois M., 2001. Heat treatment of wood in France – state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Rapp A.O. (ur.) Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities: 8 str.
- Wiedemann H.G. 1993. Thermal analysis of the wood components in relation to the growth period of a tree. *Thermochimica Acta*, 229: 215-228
- Wu Y., Dollimore D. 1998. Kinetic studies of thermal degradation of natural cellulosic materials. *Thermochimica Acta*, 324: 49-57
- Zaman A., Alen R., Kotilainen R. 2000. Thermal behaviour of scots pine (*pinus sylvestris*) and silver birch (*betula pendula*) at 200-230 °C. *Wood and fiber science*, 32: 139-143
- Zanuttini M., Citroni M., Martinez M.J. 1998. Application of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy to the Quantitative Determination of Acetyl Groups in Wood. *Holzforschung*, 52: 263-267

ZAHVALA

Hvala mentorju, prof. dr. Francu Pohlevnu za zanimivo temo diplomskega dela ter za pomoč in usmerjanje pri izvajanju eksperimentov in pisanju diplomske naloge.

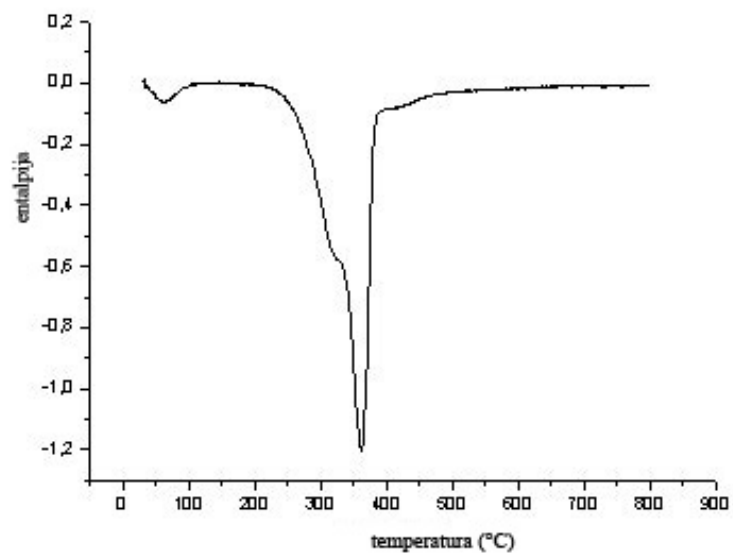
Hvala recenzentki, prof. dr. Vesni Tišler za strokovno recenzijo diplomske naloge.

Zahvaljujem se asistentu Gregorju Repu, ki mi je bil v veliko pomoč pri vseh izvedenih poizkusih. Zahvala tudi asistentu dr. Mihi Humarju in tehnični sodelavki Andreji Klinar za pomoč pri izvajanju testiranj.

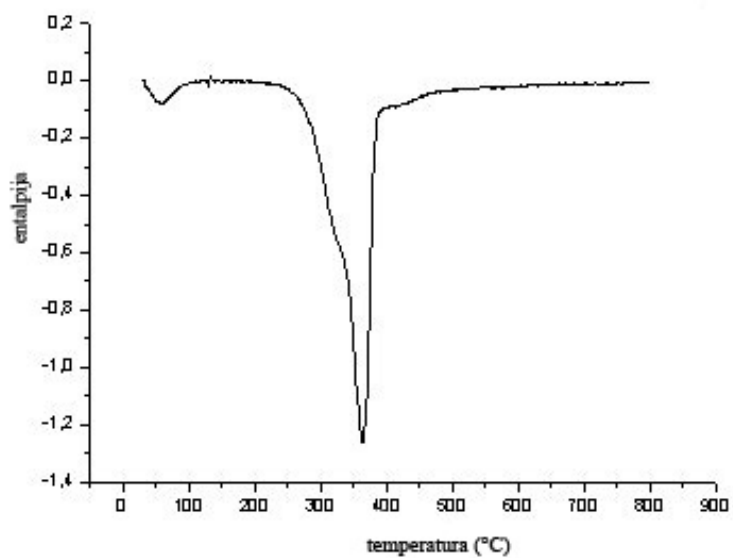
Zahvala strokovnemu sodelavcu Martinu Zupančiču iz Katedre za tehnologijo lesa za pripravo vzorcev na mikrotomu. Hvala vsem iz Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo, za pomoč pri izvajanju termične analize.

In nenazadnje se zahvaljujem še družini in Mateji za podporo in pomoč v vseh letih študija.

PRILOGE



Priloga 1: DTG krivulja termično modificiranega vzorca smrekovine pri temperaturi 190 °C v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček



Priloga 2: DTG krivulja termično modificiranega vzorca smrekovine pri temperaturi 210 °C v argonovi atmosferi od sobne temperature do 800 °C, hitrost, segrevanja 10 °C min⁻¹, odprti platinasti lonček

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Boštjan LESAR

**ANALIZA TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA Z
INFRARDEČO SPEKTROSKOPIJO IN TERMIČNO
ANALIZO**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2005