

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Katja Rašl

Ljubljana, 2019

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
VISOKOŠOLSKI STROKOVNI ŠTUDIJSKI PROGRAM
KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

**DOLOČITEV STOPNJE TOPLOTNE MODIFIKACIJE
JESENOVINE**

DIPLOMSKO DELO

Katja Rašl

MENTORICA: izr. prof. dr. Romana Cerc Korošec

Ljubljana, 2019

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega dela

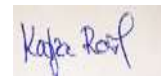
Spodaj podpisana Katja Rašl sem avtorica diplomskega dela z naslovom: Določitev stopnje toplotne modifikacije jesenovine.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko delo izključno rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela pod mentorstvom izr. prof. dr. Romana Cerc Korošec;
- sem poskrbela, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorski in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP-UPB3) (Ur. list RS, št. 16/2007));
- sem poskrbela za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega/magistrskega dela.

V Ljubljani, 11.9.2019

Podpis avtorice:



ZAHVALA

Zahvaljujem se izjemni mentorici izr. prof. dr. Romana Cerc Korošec, ki me je profesionalno vodila in usmerjala skozi celoten proces. Iskrena hvala tudi dr. Davorju Kržišniku z Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, Oddelka za lesarstvo, za pripravo vzorcev toplotno modificirane jesenovine. Prav tako pa se zahvaljujem svoji družini, predvsem mami, sestrama in fantu za vso podporo skozi celoten študij.

Določitev stopnje toplotne modifikacije jesenovine

Povzetek:

Toplotna modifikacija je postopek, ki se uporablja z namenom izboljšanja lastnosti lesa (zmanjšana higroskopskost, izboljšana dimenzijska stabilnost in povečana odpornost proti lesnim škodljivcem). Zaradi dobrih mehanskih lastnosti in velike gostote jesenovega lesa smo izbrali to lesno vrsto, ki smo jo modificirali v odsotnosti kisika pri 180, 190, 200, 210 in 220 °C. Toplotno modificirane vzorce smo nato analizirali s termogravimetrijo v temperaturnem območju od 25 do 600 °C v pretoku argona in iz podatkov skonstruirali umeritvene krivulje, ki so prikazovale izgubo mase pri TG meritvi v odvisnosti od izgube mase med toplotno modifikacijo. Vse umeritvene krivulje imajo linearno odvisnost, najvišji korelacijski koeficient pa so imele v območju izgube mase od 130 do 280 °C, od 130 do 290 °C in od 130 do 300 °C. Adsorbirano vlago toplotno modificiranih vzorcev smo preverjali s postopkom navlaževanja v kontrolirani atmosferi z nadzorovano vlažnostjo. Vzorce smo navlažili v zaprtem eksikatorju, v katerem se je nahajala nasičena raztopina $Mg(NO_3)_2$ oziroma KNO_3 pri 25 °C. Iz podatkov o izgubi mase med sušenjem navlaženih vzorcev in izgubi mase med toplotno modifikacijo smo spet izrisali umeritvene krivulje. Pri obeh postopkih navlaževanja je bila odvisnost eksponentna, le da je imela krivulja navlaževanja z $Mg(NO_3)_2$ višji korelacijski koeficient.

Ključne besede: toplotna modifikacija, termogravimetrija, jesenovina

Abstract:

Thermal modification is a process which is used to improve the quality of wood (reduced hygroscopicity, improved dimension stability and increased resistance to wood pests). Ash wood was selected for the process because of its good mechanical properties and high density. The wood was modified in the absence of oxygen at 180, 190, 200, 210 and 220 °C. Thermally modified samples were then analysed by thermogravimetry in the temperature range from 25 to 600 °C under argon flow. Calibration curves were constructed showing the mass loss during the TG measurement as a function of the mass loss during thermal modification. All calibration curves show a linear dependence, with the highest correlation coefficient in the range from 130 to 280 °C, 130 to 290 °C, and 130 to 300 °C. The adsorbed moisture of thermally modified samples was checked by a humidification process in a controlled atmosphere with known humidity. Samples were moistened in a closed desiccator that contained saturated solutions of either $Mg(NO_3)_2$ or KNO_3 . From the data of the mass loss during drying of the previously moistened samples and the mass loss during thermal modification, calibration curves were again plotted. Both calibration curves showed exponential dependence, while the calibration curve from the humidification processes with $Mg(NO_3)_2$ had a higher correlation coefficient.

Keywords: thermal modification, thermogravimetry, ash wood

Kazalo

1	Uvod	1
2	Namen dela	3
3	TEORETIČNI DEL	4
3.1	Sestava lesa	4
3.1.1	<i>Les listavcev</i>	5
3.1.2	<i>Drevesna vrsta jesen</i>	5
3.2	Toplotna modifikacija.....	6
3.2.1	<i>Opis postopka</i>	6
3.2.2	<i>Kemijske spremembe</i>	7
3.2.3	<i>Fizikalne spremembe</i>	8
3.3	Termična analiza.....	8
3.3.1	<i>Termogravimetrična analiza</i>	9
3.3.2	<i>Termoanalizator</i>	9
3.3.3	<i>Kalibracija temperature in mase termoanalizatorja</i>	10
3.3.4	<i>Termogravimetrična krivulja</i>	11
4	EKSPERIMENTALNI DEL	13
4.1	Vzorci lesa	13
4.2	Postopek toplotne modifikacije	13
4.3	Postopek termogravimetrije.....	15
4.4	Navlaževanje vzorcev v atmosferi s kontrolirano vlažnostjo	16
5	Rezultati z razpravo	19
5.1	Termogravimetrična analiza toplotno modificirane jesenovine	19
5.2	Navlaževanje vzorcev v atmosferi s kontrolirano vlažnostjo	25
5.2.1	<i>Navlaževanje z nasičeno raztopino $Mg(NO_3)_2$</i>	25
5.2.2	<i>Navlaževanje z nasičeno raztopino KNO_3</i>	27
6	Zaključek	29
7	Literatura	30

1 Uvod

Že od začetkov človeške civilizacije je bil les vsestransko uporabna surovina. Človek ga je najprej uporabljal kot kurivo in za pripravo hrane, kasneje pa za izdelavo preprostih bivališč, plovil, orodja in orožja. V podobnih funkcijah ga uporabljamo še dandanes, saj je nepogrešljiv za pridobivanje energije, je ena glavnih surovin v proizvodnji papirja, prav tako je pomemben konstrukcijski gradbeni material in material za izdelavo pohištva [1]. Na Zemlji je po ocenah 100.000 različnih drevesnih vrst, ki predstavljajo 25 % vseh rastlinskih vrst. Večina jih uspeva v tropskem območju. V slovenskih gozdovih uspeva 71 različnih domačih (avtohtonih) drevesnih vrst, od tega je 10 vrst iglavcev in 61 vrst listavcev [2]. V Sloveniji gozd pokriva 58,2 % celotne površine, od tega je 55 % listavcev, ostalo pa so iglavci [3]. Najpogostejše drevesne vrste so: bukev, jelka, javor, smreka, hrast in jesen [2]. Zaradi izredno bogate razpoložljivosti tega vira se v Sloveniji vse več razpravlja o možnostih uporabe lesa za proizvode z višjo dodano vrednostjo [4].

Les je naraven in obnovljiv material. Ima veliko dobrih lastnosti, kot so majhna gostota, enostavnost oblikovanja, majhna toplotna prevodnost; žal pa tudi nekaj slabosti. Te se kažejo predvsem v slabi trajnosti in podvrženosti razkroju. Do razkroja pride zaradi naselitve lesnih gliv, insektov, bakterij, ki jim les predstavlja hrano, lahko pa tudi zaradi izpostavljenosti lesa temperaturi, vlagi in UV žarkom. Te lastnosti želimo izboljšati z raznovrstnimi tehnološkimi postopki. Uporabljamo lahko različna kemična sredstva, ki vsebujejo insekticide in fungicide, vendar pa imajo ti škodljiv vpliv na okolje in človeka. Posledično so začeli z razvijanjem novih postopkov obdelave in zaščite lesa [5, 6]. Glede na način modifikacije ločimo toplotno, kemijsko in encimatsko, ki so okolju prijaznejše. Osnova kemijske modifikacije je reakcija med kemijskim reagentom in makromolekulami celične stene. Tipični reakciji pri postopku sta etrenje in estrenje. Lastnostni končnega modificiranega lesa so odvisne od samega reagenta in stopnje modifikacije. Encimatska modifikacija je še dokaj neuporabljen postopek in poteka s pomočjo encimov [5]. Postopek toplotne modifikacije temelji na spremembi sestave in strukture olesenelih celičnih sten, ki so posledica poteka kemijskih reakcij med segrevanjem v odsotnosti kisika. Posledično se zmanjša število hidrofilnih hidroksilnih skupin in zato se lesu zmanjša ravnovesna vlažnost. Zaradi nižje vsebnosti vlage je tak les bolj trajen in odporen na škodljivce [6].

Postopek toplotne modifikacije se je pričel razvijati v začetku 20. stoletja. Takrat so Tiemann, Kollmann, Stamm in Hansen raziskovali vplive izpostavljenosti povišane temperature na lastnosti lesa. Komerčni postopki so se uveljavili kasneje, saj je bilo potrebno nekaj časa za njihovo izpopolnjevanje. Poleg tega je bilo na voljo dovolj kvalitetnega (tropskega) lesa; uporaba raznih kemičnih sredstev za zaščito lesa pa je bila tudi še dovoljena. Zato toplotno modificiran les ni bil konkurenčen. S prepovedjo nevarnih kemičnih sredstev in poudarkom na pomenu uporabe domačih lesnih vrst je prišlo do razvoja postopkov toplotne modifikacije [6]. Ta poteka v odsotnosti kisika v

vakuumu, vodni pari ali vročem olju pri temperaturah med 150 in 260 °C, s čimer dosežemo boljšo dimenzijsko stabilnost lesa, poviša se odpornost proti glivam in insektom. Med modifikacijo pride tudi do spremembe barve in vonja lesa, žal pa se njegove mehanske lastnosti poslabšajo [5].

2 Namen dela

Toplotno modificiran les, ki ga pripravimo z njegovo izpostavitvijo povišanim temperaturam v odsotnosti kisika, se komercialno proizvaja v mnogo državah, zaradi okoljske ozaveščenosti in trajnostnega vidika, pa se njegova proizvodnja in tržišče povečujeta. Spremenjene lastnosti lesa (zmanjšana higroskopsnost, izboljšana dimenzijska stabilnost in povečana odpornost proti lesnim škodljivcem) dobro korelirajo z izgubo mase med toplotno modifikacijo lesa. V praksi tako lahko stopnjo modifikacije določi le proizvajalec med modifikacijo, naknadna kontrola kvalitete že modificiranega lesa pa z izgubo mase ni mogoča. Z vprašanjem stopnje toplotne modifikacije lesa se na slovenskem tržišču pogosto soočamo v primeru reklamacij in kontroli kakovosti termično modificiranega lesa.

Standardiziranega nadzora kakovosti, s katerim bi preverjali stopnjo toplotne obdelave lesa in posledično njegovo kvaliteto, še ni. Na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani smo v okviru dveh diplomskih nalog s pomočjo termogravimetrije določevali stopnje toplotne modifikacije dveh najpogostejših slovenskih lesnih vrst, smrekovine in bukovine [7-10]. Na osnovi predhodno pripravljenih vzorcev (toplotno neobdelanih in toplotno obdelanih, katerih izgube mase smo poznali), smo skonstruirali več umeritvenih krivulj, ki kažejo, da je lahko izguba mase v določenem temperaturnem območju indikativna za stopnjo predhodne toplotne obdelave posameznega lesnega vzorca in tako potencialno primerna metoda za nadzor kakovosti.

Opisan postopek smo ponovili za termično različno modificirane vzorce jesena. Jesen ima veliko gostoto in dobre mehanske lastnosti, zato je zelo primerna lesna vrsta za termično modifikacijo [11]. Vzorce so nam priskrbeli na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete UL. Rezultati predhodnih umeritvenih krivulj so pokazali, da boljše korelacije dobimo pri meritvah v inertni atmosferi [7-10], zato smo se odločili, da bomo meritve izvedli v atmosferi argona. Iz dobljenih rezultatov smo skonstruirali več umeritvenih krivulj in izbrali tiste z najvišjim korelacijskim koeficientom R^2 . Z navlaženjem suhih termično različno modificiranih vzorcev v atmosferi z nadzorovano vlažnostjo smo preverjali odvisnost količine adsorbirane vode od stopnje toplotne modifikacije.

3 TEORETIČNI DEL

3.1 Sestava lesa

Osnovne gradbene enote lesa so celice različnih oblik, velikosti in funkcionalnosti. Večina od teh celic je mrtvih, žive so le parenhimske celice. Žive celice prevajajo in skladiščijo hrano, naloga mrtvih celic pa je, da opravljajo prevajanje vode in mehanske funkcije. Rastlinske celice so evkariontske, to pomeni, da so sestavljene iz jedra, citoplazme, Golgijevega aparata, vakuole in mitohondrija. Celico obdaja celična stena, ki ji daje zaščito in obliko. Sestavljajo jo večinoma celuloza, hemiceluloza in lignin, v manjši meri pa tudi ekstraktivne snovi in anorganske mineralne snovi. Celično steno razdelimo na primarno, sekundarno in srednjo lamelo [11].

Celuloza je glavna sestavina celične stene. Sestavlja jo homopolisaharid iz β -D-glukopiranoznih enot, ki so povezane z (1,4)-glikozidnimi vezmi. V sekundarni steni je polimerizacijska stopnja do 10.000, v primarni pa od 2.000 do 4.000. Celulozne molekule z linearno obliko tvorijo intra- in intermolekularne vodikove vezi in se posledično povezujejo v mikrofibrile, ki imajo v primarni steni premer med 1 in 2 nm, v sekundarni pa okrog 10 nm. V mikrofibrilah se kristalinična območja izmenjujejo z amorfnimi [11].

Hemicelulozo imenujemo tudi necelulozni polisaharid. Sestavljena je iz različnih sladkornih enot, heksoz in pentoz. Njene verige so razvejane in krajše od celuloznih. Polimerizacijska stopnja pri hemicelulozi je okrog 200 in relativno hitro hidrolizira v svoje monomerne enote [11].

Lignin je tridimenzionalni polimer, sestavljen iz fenilpropanskih enot. Njegova zgradba ni enotna, nima določljive relativne molekulske mase in je različna pri listavcih in iglavcih. Lignin se nalaga v celično steno in medcelične prostore po tem, ko sta se že odložili celuloza in hemiceluloza [11].

V celični steni se prav tako nahajajo pektini, ekstraktivne in mineralne snovi, vendar v manjši količini. Pektin je razvejan polisaharid s kompleksno zgradbo. Gradijo ga galakturonani, galaktani in arabinani [11]. Ekstraktivne snovi predstavljajo mnogo kemijskih spojin, kot so polifenoli, maščobne kisline, voski, hlapljivi ogljikovodiki, itd. Kljub majhni količini imajo velik vpliv na lastnosti lesa. Te se kažejo v vonju lesa, odpornosti proti glivam in insektom, gostoti, trdoti in trdnosti lesa. Lahko so tudi dražeče in predstavljajo nevarnost za zdravje ljudi, ki predelujejo les. Mineralne oz. anorganske snovi po koncu termičnega razpada v oksidativni atmosferi sestavljajo pepel. Najpogostejši predstavniki le teh so kalcij, magnezij in kalij [11].

3.1.1 *Les listavcev*

V primerjavi z lesom iglavcev je les listavcev evolucijsko mlajši. V mikroskopski zgradbi lesa je mogoče opaziti značilnost listavcev, to so traheje, katerih namen je specializiran transport vode. Traheja je v obliki cevi, ki ima nedoločeno dolžino in je sestavljena iz niza trahejnih členov. Med členi, ki se stikajo, so perforirane ploščice. Traheje so lahko razporejene difuzno, venčasto in pol-venčasto [11].

3.1.2 *Drevesna vrsta jesen*

V Sloveniji je poznanih več vrst jesenov, tako poznamo veliki (*Fraxinus excelsior*, Slika 1), mali (*Fraxinus ornus*) in poljski jesen (*Fraxinus angustifolia*), vendar pa ima samo veliki jesen pomembnejšo vlogo. Veliki jesen ima sivo skorjo, ki je v začetkih gladka, s staranjem pa razpoka. Zraste do 40 m visoko in doseže lahko tudi 100 cm premera [12]. Jesenov les je žilav, trd in trden. Je elastičen, zmerno se krči, ima dobro dimenzijsko stabilnost in veliko gostoto. Za jesenov les je značilna venčasta razporeditev trahej, ki so sodčaste oblike. Les iz bolj vlažnih območij ima daljša vlakna in je posledično zelo elastičen, les iz bolj strmih območij pa ima krajša vlakna in je zato bolj krhek. Za jesen je značilno, da je beljava zelo široka ter bele ali rumene barve. Prav tako ima svež les značilen aromatičen vonj in je skoraj neodporen proti biološkim škodljivcem. Zanj so značilne napake, kot so sekundarni poganjki, razpoke, krivost, trohnoba, nagnjenost k porumenitvi, diskoloriran les, rovi insektov, velike razlike v gostoti in barvi. Uporaben je predvsem za dekorativne namene [11].



Slika 1: Veliki jesen (*Fraxinus excelsior*) [13].

3.2 Toplotna modifikacija

3.2.1 Opis postopka

Postopki toplotne modifikacije so se pričeli razvijati v začetku dvajsetega stoletja. Leta 1920 je Tiemann ugotovil, da sušenje pri visoki temperaturi iz lesa odstrani ravnotežno vlago in posledično zmanjša nabrekanje lesa. Kollmann je leta 1936 predstavil zgoščevanje z vročim stiskanjem, Stamm in Hansen pa sta leto kasneje preučevala zniževanje ravnovesne vlažnosti in zmanjševanje delovanja lesa (krčenje, nabrekanje) po segrevanju v različnih atmosferah [14]. Do nadaljnjega razvoja in izpopolnjevanja metod toplotne modifikacije lesa je prišlo veliko kasneje, zaradi tedaj dovoljenih kemičnih sredstev za zaščito lesa in razpoložljivosti kvalitetnega tropskega lesa [6]. V različnih državah so se razvili različni postopki toplotne modifikacije, tako se je na Finskem postopek imenovan "Thermowood", na Nizozemskem "Plato Wood" in v Nemčiji "OHT - Oil Heat Treatment", še nekaj postopkov pa je bilo razvitih tudi v ostalih državah [14]. Postopki se med seboj razlikujejo v temperaturi in času trajanja toplotne modifikacije, tipu atmosfere in številu korakov [6]. V Evropi je bil najbolj uspešen proces "Thermowood", ki ga je leta 1997 razvil Viitaniemi s sodelavci [14]. Eden izmed bolj poznanih z imenom "Plato Wood" je bil uveljavljen leta 1980 na Nizozemskem. Sestavljen je iz dveh glavnih faz, pri katerih pride do modifikacije celične stene. V prvi fazi, imenovani hidrotermalna faza, v vodni pari pod povišanim tlakom poteče delna depolimerizacija komponent celične stene, v drugi fazi pa potečejo reakcije utrjevanja, v kateri kondenzirajo reakcijski produkti v modificiran polimerni kompleks [15].

Toplotna modifikacija se predvsem uporablja za povečanje odpornosti na razpad, izboljšanje dimenzijske stabilnosti in povečanje odpornosti na vremenske vplive. Optimalna temperatura toplotne modifikacije se giblje med 180 in 260 °C, saj takrat med postopkom pride do kemijskih, bioloških in fizikalnih sprememb lesa. Med modifikacijo pride do izgube mase; pri nižjih temperaturah zaradi zmanjšanja količine vode in hlapnih ekstraktivov, pri višjih temperaturah pa se v lesu pričnejo kemijske spremembe celične stene zaradi razpada hemiceluloze, lignina ter amorfnih delov celuloze. Z daljšanjem časa izpostavljenosti se izguba mase povečuje [14, 16, 17]. Izguba mase v kvantitativnem smislu je najbolj očiten pokazatelj kakovosti modifikacije [15] in je pri enakih pogojih večja pri lesu listavcev [16].

Na proces toplotne modifikacije vplivajo čas in temperatura izpostavljenosti, vrsta uporabljenega materiala, njegova velikost, tip atmosfere, uporaba katalizatorja in vlažnost začetnega materiala. Proces se lahko izvaja v prisotnosti zraka, v inertni atmosferi ali v vakuumu [16]. Med postopkom pride do sprememb v barvi lesa, zmanjševanja mase, dimenzijskih sprememb ter mehanskih lastnosti. Spremenjene lastnosti so najbolj odvisne od temperature in časa izpostavljenosti. Prisotnost zraka zaradi oksidativnih reakcij pospeši razgradnjo komponent [18]. Čas segrevanja je pomemben dejavnik modifikacije, biti mora dovolj dolg, da je mogoče enakomerno segrevanje lesa in tako tudi modifikacija

poteče enakomerno. Trajanje modifikacije se razlikuje med različnimi postopki. Še pomembnejši dejavnik je temperatura; izpostavljenost povišani temperaturi trajno spremeni mehanske, fizikalne, biološke in barvne lastnosti lesa. Temperatura modifikacije je odvisna od namena uporabe lesa. Višja temperatura poveča odpornost lesa, obenem pa poslabša njegove mehanske lastnosti [5]. Sprememba barve lesa je odvisna od temperature in časa modifikacije [16].

3.2.2 *Kemijske spremembe*

Toplotna modifikacija povzroči degradacijo sestavin celične stene in ekstraktivov, kar se kaže v spremenjeni kemični sestavi lesa [6]. Pri nižjih temperaturah, med 20 in 150 °C, se les suši, zmanjšuje se količina vode, izhlapevajo pa tudi hlapne ekstraktivne snovi. Pri temperaturi nad 160 °C lahko iz ekstraktivov začnejo nastajati nove spojine; ti novo nastali stranski produkti lahko v lesu ostanejo ali pa izhlapijo. Ekstraktivi tudi migrirajo na površino lesa, kar se kaže v obliki madežev smole, ki jih je potrebno odstraniti [16, 18]. Pri višjih temperaturah med 180 in 250 °C začne potekati veliko kemijskih reakcij in pH lesa se zniža. Te reakcije bodo opisane v nadaljevanju. Nad to temperaturo poteče karbonizacija z nastankom CO₂ in ostalimi produkti pirolize [14, 16, 19].

Najbolj nestabilen polimer v lesu je hemiceluloza, ki prične termično razpadati že pri 180 °C. Najprej poteče deacetilacija, pri čemer pride do sproščanja očetne kisline, ki katalizira depolimerizacijo. Posledično se poveča razgradnja polisaharidov, pri tem pa nastajajo formaldehid, furfural in drugi aldehidi. Z višanjem temperature in daljšanjem časa izpostavljenosti bodo opisane reakcije potekle v večji meri. Les listavcev vsebuje večjo količino hemiceluloze, kar se kaže v manjši toplotni stabilnosti v primerjavi z lesom iglavcev [14, 16, 17]. Z zmanjšanjem deleža hemiceluloze se zmanjša število prostih reaktivnih hidroksilnih skupin. Zaradi degradacije amorfnе celuloze, ki tudi začne potekati pri relativno nizkih temperaturah, se stopnja kristaliničnosti povečuje [6].

V primerjavi s hemicelulozo je celuloza toplotno obstojnejša. Za termični razpad so bolj dovzetnejši amorfni deli v celulozi, manj dovzetna pa je kristalinična celuloza, ta začne razpadati pri temperaturi med 300 in 340 °C. Z višanjem temperature se povečuje stopnja kristaliničnosti celuloze, kot posledica razpada njenih amorfnih delov [16, 17].

Toplotno najbolj obstojen element celične stene je lignin. Njegova vsebnost se povečuje z zmanjševanjem deleža polisaharidov. Čeprav majhen delež lignina termično razpade že pri nižjih temperaturah, pa pride do cepitve vezi med ligninskimi kompleksi pri višjih temperaturah toplotne modifikacije, pri čemer se poviša koncentracija fenolnih skupin [14]. Novo nastali radikali vodijo do kondenzacijskih reakcij in nastankov novih zamreženih struktur, podobnih ligninu [15].

3.2.3 Fizikalne spremembe

Toplotna obdelava ima vpliv na mehanske lastnosti. Zaradi reakcij depolimerizacije se zmanjšata trdnost, nosilnost in elastičnost; zaradi zmanjšanja števila hidroksilnih skupin pa se zmanjša higroskopskost, do 60 % [15]. Posledično se zniža ravnovesna vlažnost in izboljša dimenzijska stabilnost ter odpornost proti lesnim škodljivcem. Pri temperaturi pod 200 °C so te spremembe manj izrazitejše. Kot sem že omenila, na spremenjene lastnosti vpliva tudi tip toplotne obdelave; izguba trdnosti bo izrazitejša v aerobnih pogojih. Izvajanje toplotne modifikacije v kratkih časovnih intervalih ima na mehanske lastnosti pozitiven vpliv [16].

3.3 Termična analiza

Termična analiza je skupina tehnik, pri kateri merimo določeno lastnost vzorca kot funkcijo temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu [20]. Iz dobljenih rezultatov pa prepoznavamo kemijske (termična stabilnost, mehanizem termičnega razpada, reakcije v trdnem, oksidacija, redukcija, polimerizacija, polikondenzacija) in fizikalne (temperatura tališča, vrelišča, steklastega prehoda, magnetni prehodi, adsorpcija, desorpcija, specifična toplotna kapaciteta) lastnosti vzorca [21]. Lastnosti, ki jih je mogoče meriti, je veliko, tako so se v ta namen razvile različne metode. V Preglednici 1 so glede na merjeno lastnost pojasnjene različne metode [20].

Preglednica 1: Metode termične analize [20]

Lastnost	Metoda	Okrajšava
Masa	Termogravimetrična analiza	TGA / TG
Toplotni tok	Diferenčna dinamična kalorimetrija	DSC
Razlika temperature	Diferenčna termična analiza	DTA
Mehanske lastnosti	Termomehanska analiza	TMA
Magnetne lastnosti	Termomagnetna analiza	

Tehnike termične analize so primerne za preučevanje snovi v trdnem, poltrdnem ali tekočem agregatnem stanju. Tako je tudi primerna za raznolike materiale, kot so polimeri, keramika, živila, organske in anorganske spojine, farmacevtski izdelki in biološki organizmi [22]. V nadaljevanju sledi opis metode, ki smo jo uporabili pri raziskovalnem delu.

3.3.1 Termogravimetrična analiza

Po definiciji mednarodnega združenja za termično analizo in kalorimetrijo ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) pri termogravimetrični analizi (TGA) oz. termogravimetriji (TG) merimo spremembo mase analiziranega vzorca, medtem ko je ta izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu v nadzorovani atmosferi [23]. Do izgube mase pride zaradi reakcij termičnega razpada, ko trdna snov A razpade v drugo trdno snov B, pri čemer pride do izhajanja plinskih komponent. Izguba mase je enaka masi hlapnih komponent. Večinoma pri TG meritvi merimo izgubo mase, preučujemo pa lahko tudi reakcije oksidacije ali nitridacije kovin, pri čemer se masa poveča [24].

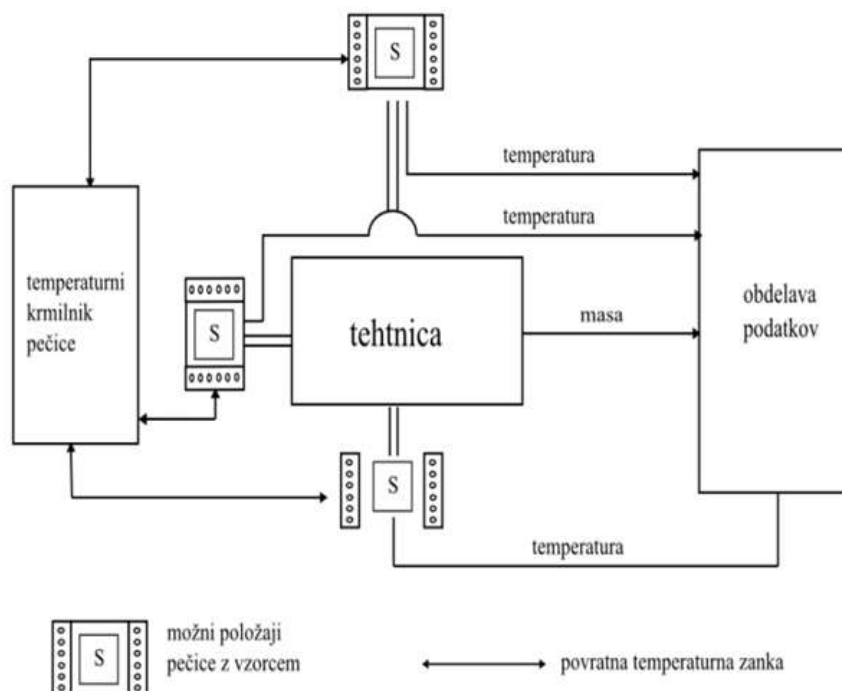
3.3.2 Termoanalizator

TG meritve izvajamo na aparaturi, imenovani termogravimetrični analizator oz. termoanalizator, ki meri maso vzorca kot funkcijo temperature in pri izotermnih meritvah kot funkcijo časa [25]. Sestavljajo ga peč, mikroanalitska tehnica, plinski sistem, ki zagotavlja ustrezno atmosfero (inertno, oksidativno, reduktivno) in računalnik, ki aparaturo krmili ter zbira podatke. Peč je izolirana in se hladi, da ne prihaja do prenosa toplote na tehtnico. Temperaturno območje in hitrost segrevanja se lahko razlikuje med posameznimi instrumenti. Največkrat se temperaturno območje giblje od sobne temperature do 1500 °C, običajne hitrosti segrevanja pa so od 5 do 10 °C/min. Občutljivost mikroanalitske tehtnice se giblje v velikostnem redu 1 µg, največja obremenitev pa je lahko 5 g [7, 8, 20]. Shematsko je prikazan na Sliki 2.

Pri majhnih spremembah mase vzorca oz. za meritve, kjer je potrebno natančno podati izgube mase vzorca, je potrebno od meritve za vzorec odšteti bazno linijo, to je meritev za prazen lonček [26]. Masa inertnega lončka je med segrevanjem konstanta, vendar pride zaradi segrevanja v pretoku plina do dveh efektov, vzgonskega in aerodinamičnega, ki spremenita maso lončka. Pri nižjih temperaturah, od sobne temperature do približno 150 °C, prevladuje vzgonski efekt, pri tem pride do navideznega povišanja mase praznega lončka. Ta se pojavi, ker se gostota atmosfere zmanjša zaradi segrevanja [25]. Ker je sila vzgona odvisna od temperature, se masa praznega lončka spreminja ves čas med segrevanjem. Vzgonski efekt pa je tudi funkcija hitrosti segrevanja. Pri višjih temperaturah pride še do aerodinamičnega efekta, kjer se masa navidezno zmanjšuje. Ta efekt je posledica neenakomerne porazdelitve temperature v peči, ki privede do nastanka

konvekcijskih toplotnih tokov. Z izvajanjem meritev v vakuumu izničimo tako vzgonski kot aerodinamični efekt [26].

Pri konstrukciji umeritvenih krivulj, ki prikazujejo izgubo mase med segrevanjem različno toplotno modificiranih vzorcev, želimo pridobiti točne in natančne rezultate, zato najprej posnamemo bazno linijo, to je prazen lonček pri istih pogojih (temperaturno območje, hitrost segrevanja, pretok plina, tip atmosfere, velikost lončka), ki jih bomo uporabili pri nadaljnjih meritvah vzorcev. Termoanalizator ima funkcijo avtomatskega odštevanja bazne linije.



Slika 2: Shematski prikaz sestave termoanalizatorja [20].

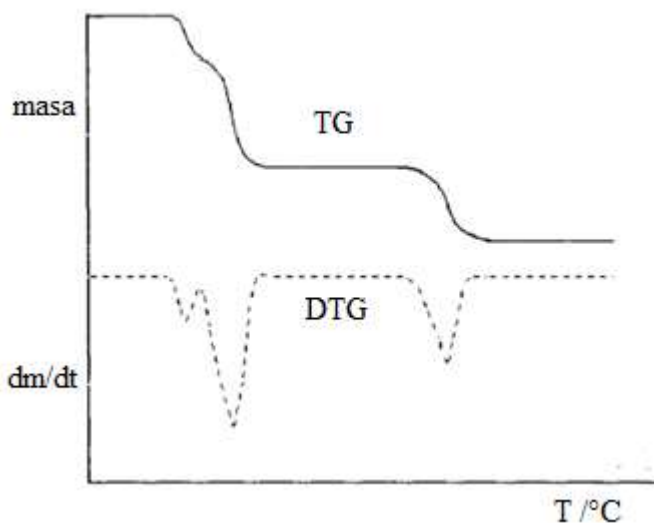
3.3.3 Kalibracija temperature in mase termoanalizatorja

V šestdesetih letih prejšnjega stoletja se je začela termogravimetrija bolj in bolj uporabljati na raznovrstnih področjih znanosti in tehnike. To je pomenilo razvoj in konstrukcijo komercialnih, pa tudi v raznih laboratorijih narejenih termoanalizatorjev. Hkrati je prišlo do potrebe medlaboratorijske primerjave rezultatov. Ker termogravimetrija podaja spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature, je na vsakem instrumentu potrebno zagotoviti pravilno merjenje obeh fizikalnih veličin. Kalibracija mase poteka tako, da tehtnico preverimo pri sobni temperaturi s standardnimi umerjenimi utežmi. Pri tem je pomembna linearnost in ponovljivost meritve.

Temperaturo pri TG instrumentih kalibriramo s feromagnetnimi standardi. Pri tem merimo navidezno maso med zunanjim magnetnim poljem in feromagnetnim materialom v lončku. Standardni magnetni materiali imajo znano Curijevo temperaturo, to je temperatura, pri kateri material preide iz feromagnetnega v paramagnetno stanje zaradi porušitve urejenih magnetnih domen, ki jih povzroči vedno višja temperatura. Feromagnetni materiali so nekatere kovine (nikelj, železo) oz. zlitine (monel, alumeľ, ...). Pri komplementarnih TGA/DSC instrumentih temperaturo umerjamo na osnovi tališč zelo čistih kovin (galija, indija, aluminija, srebra in zlata). Termočlen pod nosilcem za lonček meri temperaturo pod lončkom. Taljenje čiste kovine, za katero je temperatura tališča znana, povzroči odmik od linearnega poviševanja temperature pod lončkom, ki jo zaznava termočlen [25].

3.3.4 Termogravimetrična krivulja

Rezultat termogravimetrične analize je termogravimetrična krivulja, kjer ordinatna os predstavlja maso ali masne odstotke, abscisna os pa temperaturo ali čas. Predvsem pri prekrivajočih zaporednih reakcijah podajamo tudi prvi odvod TG krivulje, DTG krivuljo, ki podaja hitrost izgube mase po času (dm/dt) v odvisnosti od temperature. Obe krivulji sta prikazani na spodnji sliki (Slika 3).



Slika 3: TG in DTG krivulji [28].

Potek TGA krivulje je odvisen od parametrov vzorca in instrumentalnih parametrov. Lastnosti vzorca, ki vplivajo na potek krivulje, so: količina in velikost delcev vzorca, sproščena toplota med reakcijo, nasipna gostota in termična prevodnost vzorca. Lastnosti instrumenta, ki lahko vplivajo na potek TG krivulje, so: hitrost segrevanja peči, atmosfera

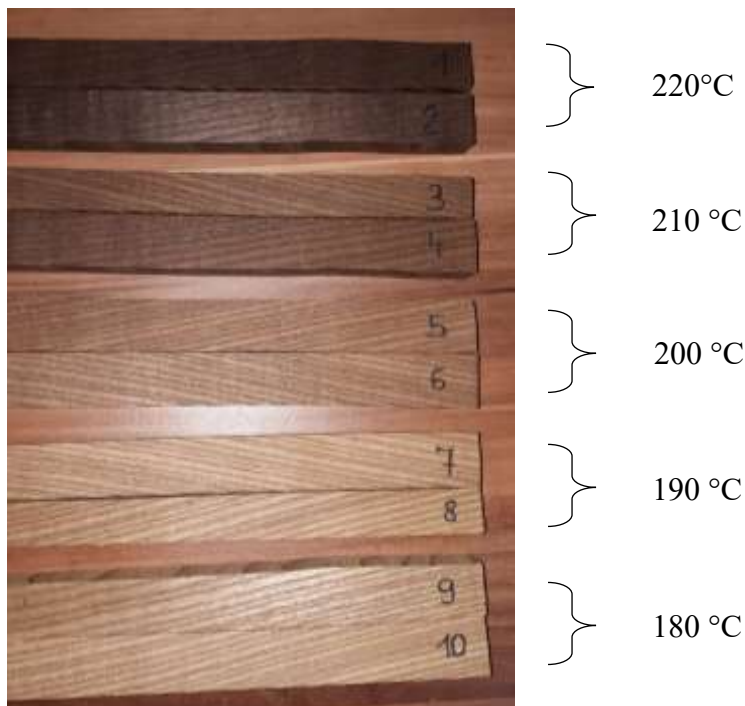
v peči, material lončka in njegova geometrija, ter geometrija peči in hitrost segrevanja peči [29].

Velik vpliv na obliko TG krivulje ima hitrost segrevanja peči. Začetna in končna temperatura razpada se bosta razlikovali pri višji oziroma nižji hitrosti segrevanja. Pri višjih temperaturah segrevanja pride do navidezno večje temperature termičnega razpada, ker temperatura vzorca zaostaja za temperaturo peči. Pri nižjih hitrostih pa temperatura vzorca sledi temperaturi peči in ne pride do velike razlike [29]. Zaradi vplivov omenjenih parametrov na potek TG krivulje je potrebno pri rezultatih poleg proizvajalca instrumenta omenjene parametre obvezno navesti.

4 EKSPERIMENTALNI DEL

4.1 Vzorci lesa

Vzorci jesenovine, termično modificirane pri različnih temperaturah, so priskrbeli na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani. Vzorci so bili iz istega drevesa. Pripravili so deset vzorcev velikosti 30 mm x 10 mm x 15 mm, ki smo jih nato označili s številkami in so prikazani na spodnji sliki (Slika 4).



Slika 4: Fotografija termično modificiranih vzorcev jesena pri različnih temperaturah.

4.2 Postopek toplotne modifikacije

Pripravljene vzorce smo najprej posušili do absolutno suhega stanja pri 103 ± 2 °C, nato ohladili v eksikatorju in ohlajene stehali. Nato smo jih toplotno obdelali v vakuumsko-tlačni komori Kambič. V komori je najprej potekalo segrevanje do izbrane izotermne temperature, nato pa se je pričel proces toplotne modifikacije pri tej temperaturi. Pri vsaki od izbranih izotermnih temperatur (180, 190, 200, 210 in 220 °C) je potekala toplotna modifikacija tri ure. Med postopkom smo nadzorovali temperaturo v komori s pomočjo Pt100 sonde. Pri vsaki temperaturi sta bila toplotno modificirana dva vzorca. Natančen postopek toplotne modifikacije je opisan v referenci [7]. Ko je bil postopek toplotne modifikacije končan, smo vzorce ponovno stehali, nato zmleli in presejali na mlinu (Slika 5), tako da smo dobili delce v velikostnem redu enega milimetra.



Slika 5: Mlin Retsch SM 2000.

Izgube mase smo izračunali s podatki o masi pred in po toplotni modifikaciji in so prikazane v preglednici (Preglednica 2). Iz preglednice je razvidno, da je pri višji temperaturi toplotne modifikacije večja izguba mase.

Preglednica 2: Temperatura toplotne modifikacije in izguba mase med postopkom

Vzorec	Temperatura / °C	Masa pred toplotno modifikacijo / g	Masa po toplotni modifikaciji / g	Izguba mase / %
1	220	95,89	79,48	17,11
2	220	93,78	76,65	18,27
3	210	82,75	71,85	12,11
4	210	99,20	86,32	12,98
5	200	93,07	86,82	6,72
6	200	92,10	85,56	7,10
7	190	92,88	89,37	3,78
8	190	78,10	75,09	3,85
9	180	93,10	90,34	2,97
10	180	95,93	93,53	2,50

4.3 Postopek termogravimetrije

Termogravimetrične analize zmletih in presejanih vzorcev jesena so bile narejene na inštrumentu Mettler Toledo TG/SDTA 851°. Temperaturno območje meritev je bilo od 25 do 600 °C, hitrost segrevanja pa 5 K/min. Med meritvijo smo pečico prepihovali z argonom, pretok je bil 100 mL/min. Začetne mase vzorcev so bile 10 mg. Te smo na eksterni mikroanalitski tehtnici z občutljivostjo 1 µg natehtali v 150 µl platinske lončke. Najprej smo izmerili bazno linijo (prazen lonček pri navedenih pogojih), ta pa je bila nato avtomatsko odšteta od vseh meritev. Fotografija instrumenta z vzorci, pripravljenimi za meritev, je prikazana na spodnji sliki (Slika 6).



Slika 6: Fotografija termoanalizatorja Metler Toledo TG/SDTA 851 (a) s prikazanimi vzorci lesa (b) pred začetkom meritve. Vzorci so v Pt lončkih nameščeni na avtomatski menjalnik.

4.4 Navlaževanje vzorcev v atmosferi s kontrolirano vlažnostjo

Poleg konstruiranja umeritvenih krivulj in TG meritev, ki prikazujejo izgubo mase (v določenem temperaturnem območju) termično različno modificiranih vzorcev od izgube mase med predhodno toplotno modifikacijo, smo želeli tudi preučiti stopnjo navlaževanja teh vzorcev. Za ta postopek smo vse vzorce navlažili najprej v atmosferi s kontrolirano vlažnostjo, vlažne stehali, nato pa jih posušili v sušilniku do suhega stanja in suhe stehali. Navlaževanje smo preučevali pri 53 % in 93,6 % vlažnosti. 53 % vlažnost daje pri 25 °C nasičena raztopina $Mg(NO_3)_2$, 93,6 % vlažnost pa pri enaki temperaturi nasičena raztopina KNO_3 [30].

Račun: Pripraviti želimo 200 g nasičene raztopine $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (BS) iz $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KH)

$$M(\text{BS}) = 148,3 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{KH}) = 256,3 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{nasičena raztopina}) = 200 \text{ g}$$

$$\text{topnost (25 }^\circ\text{C)} = 71,2 \text{ g / 100 g H}_2\text{O}$$

$$\text{KH} + \text{H}_2\text{O} = \text{nasičena raztopina} \quad m(\text{KH}) \times w(\text{BS}) = 200\text{g} \cdot w(\text{nas. razt.})$$

$$m(\text{KH}) \cdot \frac{148,3 \text{ g/mol}}{256,3 \text{ g/mol}} = 200\text{g} \cdot \frac{71,2 \text{ g}}{171,2 \text{ g}} \quad m(\text{KH}) = 143,75 \text{ g} \cong 144 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200\text{g} - 144\text{g} = 56\text{g} \cong 56 \text{ mL}$$

Po izračunu sem na tehtnici stehtala 144 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in dodala 56 mL vode ter mešala na magnetnem mešalu. Nato sem na analitski mikrotehtnici z natančnostjo 1 μg za vse vzorce natehtala prazne 100 μL aluminijaste lončke (za DSC meritev) in pokrovčke ter si vse skupaj zabeležila. Za vsako temperaturo toplotne modifikacije sem pripravila dve paralelki. Vzorce sem zložila v petrijevke, ki sem jih predhodno označila. V spodnji del eksikatorja sem položila nasičeno raztopino $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, v zgornji del pa sem postavila petrijevke z vzorci, eksikator sem dobro zaprla in tako pustila stati deset dni. Eksikator z vzorci je prikazan na sliki (Slika 7).



Slika 7: Fotografija vzorcev v eksikatorju.

Postopek sem ponovila z nasičeno raztopino KNO_3 , kjer sem ponovno najprej izračunala maso soli in destilirane vode za pripravo nasičene raztopine.

Račun:

topnost (25 °C) = 38 g / 100 g H_2O

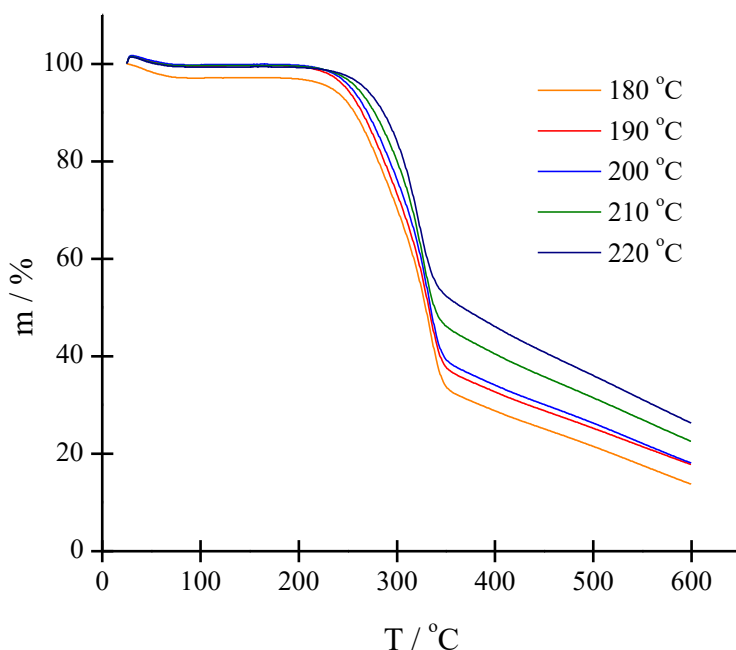
$$m(\text{KNO}_3) = 200 \text{ g} \times \frac{38 \text{ g}}{138 \text{ g}} = 55 \text{ g} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ g} - 55 \text{ g} = 145 \text{ g} \cong 145 \text{ mL}$$

Navlaževanje vzorcev je spet potekalo deset dni. Po tem obdobju sem vsak posamezni vzorec vzela iz eksikatorja, ga zelo hitro pokrila s pokrovčkom in pokrovček zatesnila s prešo, da se vzorec ni pričel sušiti. Potem sem te vzorce stehtala. Po tehtanju sem jim na pokrovčku naredila luknjice in jih nato dala v sušilnik pri 102 ± 1 °C, kjer so se vzorci sušili tri dni, nato pa sem jih ponovno stehtala. Iz opisanih meritev sem lahko določila maso suhega vzorca in maso vode, ki se je absorbirala, ter izračunala odstotek vezane vlage.

5 Rezultati z razpravo

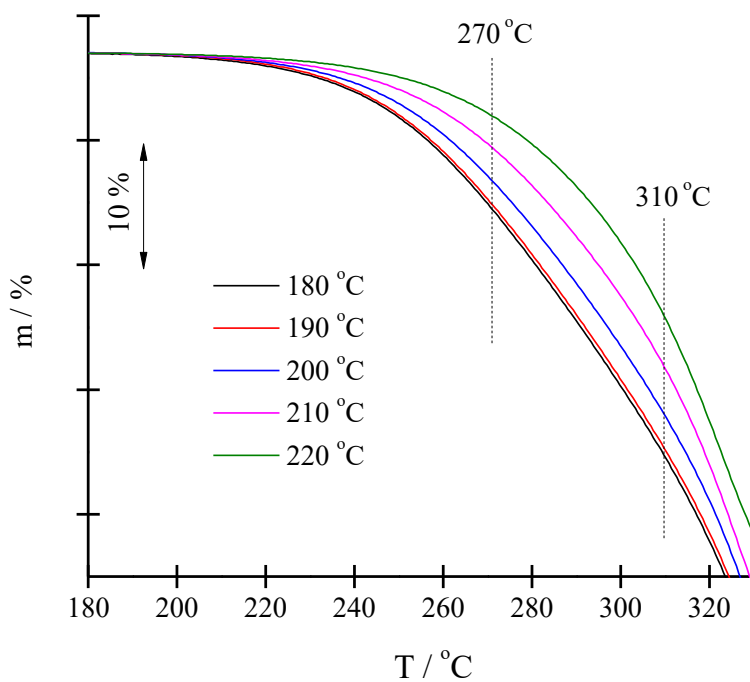
5.1 Termogravimetrična analiza toplotno modificirane jesenovine

Toplotno modificirane vzorce jesenovine smo analizirali s pomočjo termogravimetrije v temperaturnem območju med 25 in 600 °C. Slika 8 prikazuje TG krivuljo vzorcev, predhodno toplotno modificiranih pri različnih temperaturah od 180 do 220 °C. Med TG meritvijo potekajo reakcije in procesi, ki med procesom modifikacije še niso potekli. Iz slike (Slika 8) je razvidno, da ima proces več stopenj. V prvi stopnji med 25 in 150 °C se masa vzorcem nekoliko zmanjša, kar je posledica izhlapevanja šibko vezane vlage in hlapnih ekstraktivov [9, 11]. Iz slike je razvidno, da je izguba mase v tem območju večja za vzorec, ki je bil modificiran pri 180 °C, med ostalimi vzorci, ki so bili modificirani pri temperaturah od 90 do 220 °C, pa ni velike razlike. Nad temperaturo 200 °C se prične naslednja stopnja izgube mase, kjer začne potekati termični razpad hemiceluloz in amorfne celuloze. Hemiceluloze razpadajo pri temperaturi višji od 180 °C [9, 10, 12]. Iz Slike 8 je razvidno, da ima do 350 °C največjo izgubo mase vzorec, modificiran pri 180 °C, najmanjšo pa vzorec, modificiran pri 220 °C. Nad 300 °C začne potekati še termični razpad kristalinične celuloze [9, 12].



Slika 8: Dinamične TG meritve vzorcev jesenovine, modificiranih pri različnih temperaturah.

Slika 9 prikazuje TG krivulje med 180 in 330 °C. Zaradi boljše preglednosti smo krivulje premaknili na skupno izhodišče. Iz slike je razvidno, da so pri TG meritvah največje razlike v izgubi mase toplotno različno modificiranih vzorcev jesena v temperaturnem območju med 270 in 310 °C. Iz izmerjenih podatkov smo za vsak vzorec odčitali izgubo mase od 130 °C do izbrane temperature s korakom po 10 stopinj; rezultati so zbrani v preglednici 3. Podano je povprečje dveh določitev.

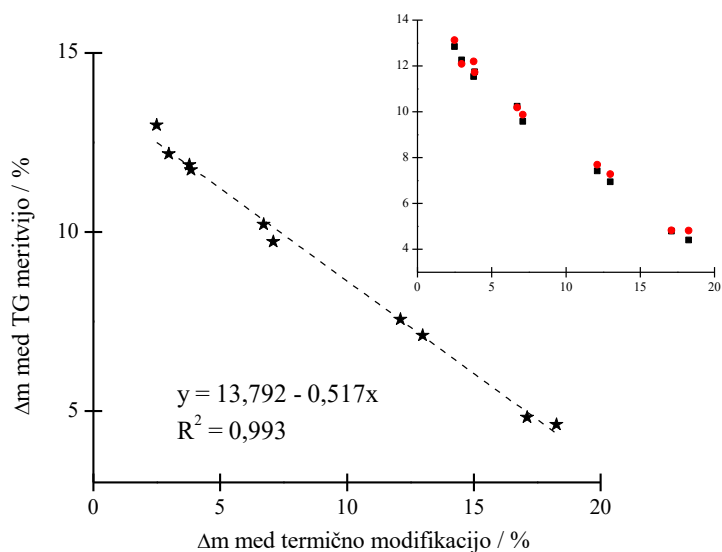


Slika 9: Povečava Slike 8 v temperaturnem območju med 180 in 320 °C.

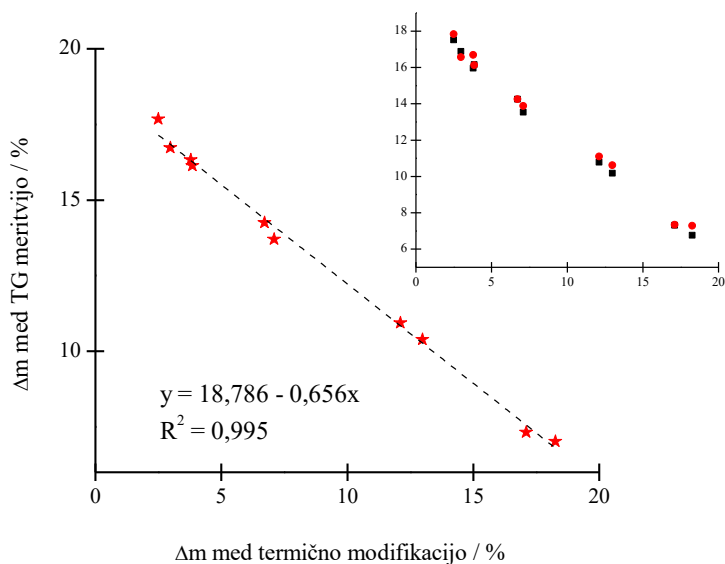
Preglednica 3: Izgube mas med toplotno modifikacijo in povprečne izgube mas med TG meritvijo v izbranem temperaturnem območju

Vzorec	Δm med toplotno modifikacijo / %	Izguba mase, določena iz TG meritev				
		Δm (130-270) / %	Δm (130-280) / %	Δm (130-290) / %	Δm (130-300) / %	Δm (130-310) / %
Nemodificiran	0,00	11,45	15,75	20,53	25,94	31,62
180 °C	2,50	12,98	17,67	22,71	28,36	34,25
180 °C	2,97	12,17	16,72	21,66	27,21	32,93
190 °C	3,78	11,87	16,33	21,19	26,71	32,48
190 °C	3,85	11,73	16,14	20,96	26,45	32,15
200 °C	6,72	10,21	14,25	18,81	24,13	29,79
200 °C	7,10	9,72	13,71	18,23	23,51	29,12
210 °C	12,11	7,55	10,94	15,01	20,05	25,72
210 °C	12,98	7,11	10,39	14,40	19,43	25,28
220 °C	17,11	4,81	7,33	10,70	15,35	21,21
220 °C	18,27	4,61	7,02	10,31	14,98	21,03

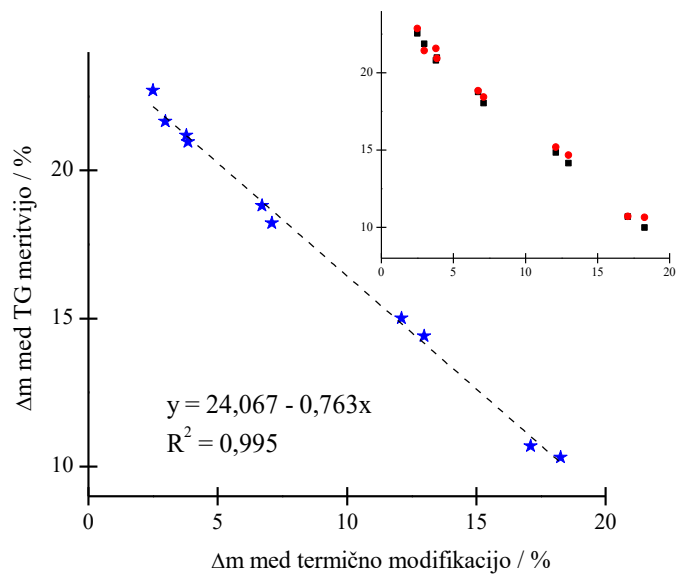
Za izbrana temperaturna območja smo na osnovi vrednosti, podanih v Preglednici 3, skonstruirali umeritvene krivulje, ki prikazujejo odvisnost izgube mase pri TG meritvah od izgube mase med predhodno toplotno modifikacijo (Slike 10 do 14). Pri analizi rezultatov smo opazili, da ima nemodificiran vzorec jesenovine, za katerega smo v vseh območjih pričakovali najvišjo izgubo mase, vedno manjšo izgubo od pričakovane; v temperaturnem območju od 130 do 270 °C ima izgubo mase 11,45 %, od 130 do 280 °C ima 15,75 %, od 130 do 290 °C ima 20,53 %, od 130 do 300 °C ima 25,94 % in v območju od 130 do 310 °C ima 31,62 % izgubo mase. Vzorec je bil pripravljen na enak način kot ostali, vendar smo pri mletju dobili večje delce, kar pomeni, da je vzorec imel manjšo površino in posledično je najverjetneje to vzrok za odstopanje. V nadaljnjem delu teh vrednosti zato nismo upoštevali.



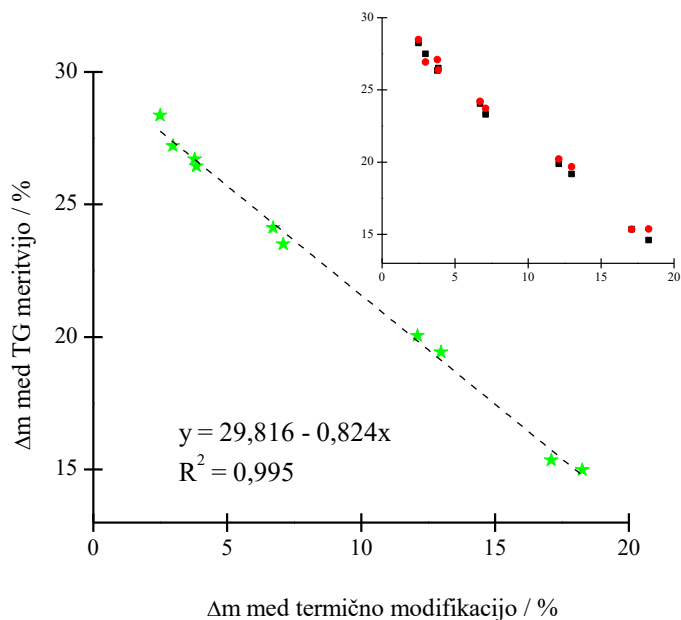
Slika 10: Umeritvena krivulja, ki prikazuje izgubo mase termično različno modificiranih vzorcev med TG meritvijo v temperaturnem območju med 130 in 270 °C v odvisnosti od izgube mase med predhodno termično obdelavo. Zvezdice predstavljajo povprečje dveh meritev, v vstavljenem grafu pa sta prikazani posamezni meritvi. Na enak način so v nadaljevanju prikazane slike, ki prikazujejo korelacijo med izgubo mase pri TG meritvah v drugačnem temperaturnem območju od izgube mase med predhodno termično obdelavo.



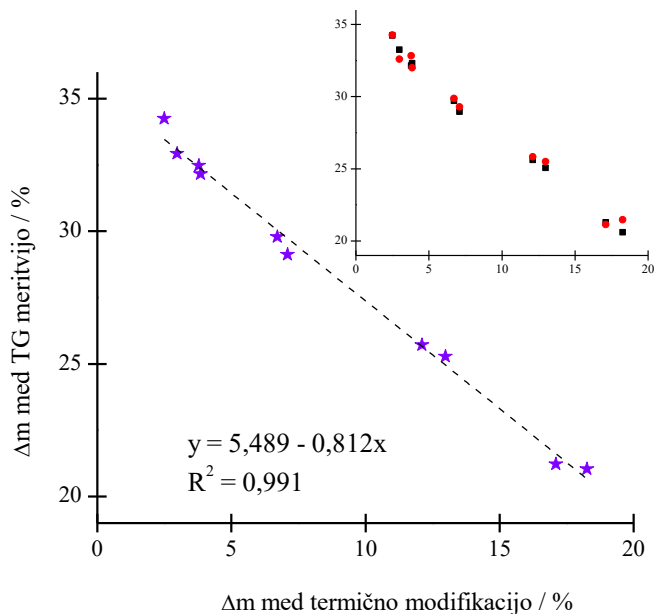
Slika 11: Umeritvena krivulja, ki prikazuje izgubo mase termično različno modificiranih vzorcev med TG meritvijo v temperaturnem območju med 130 in 280 °C v odvisnosti od izgube mase med predhodno termično obdelavo.



Slika 12: Umeritvena krivulja, ki prikazuje izgubo mase termično različno modificiranih vzorcev med TG meritvijo v temperaturnem območju med 130 in 290 °C v odvisnosti od izgube mase med predhodno termično obdelavo.



Slika 13: Umeritvena krivulja, ki prikazuje izgubo mase termično različno modificiranih vzorcev med TG meritvijo v temperaturnem območju med 130 in 300 °C v odvisnosti od izgube mase med predhodno termično obdelavo.



Slika 14: Umeritvena krivulja, ki prikazuje izgubo mase termično različno modificiranih vzorcev med TG meritvijo v temperaturnem območju med 130 in 310 °C v odvisnosti od izgube mase med predhodno termično obdelavo.

Iz slik (Slika 10-14) je razvidno, da vse umeritvene krivulje kažejo linearno odvisnost. Najvišji korelacijski koeficient $R^2 = 0,995$ imajo umeritvene krivulje v temperaturnem območju od 130 do 280 °C, od 130 do 290 °C in od 130 do 300 °C. V temperaturnem območju od 130 do 270 °C je korelacijski koeficient nekoliko nižji; 0,993, v območju od 130 do 310 °C pa 0,991. Verjetno bi bilo za umeritveno krivuljo najbolj smiselno izbrati izgubo mase od 130 do 300 °C, ki ima dober korelacijski faktor in največji naklon, kar pomeni, da pri TG meritvah toplotno različno modificiranih vzorcev dobimo največjo razliko v izgubi mase v tem temperaturnem območju.

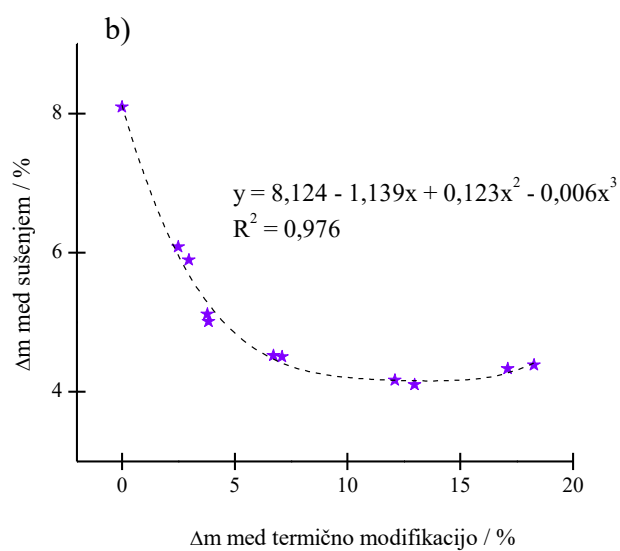
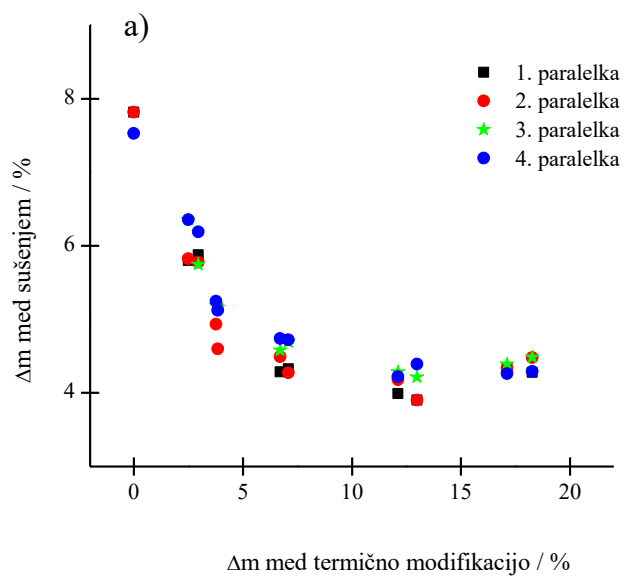
5.2 Navlaževanje vzorcev v atmosferi s kontrolirano vlažnostjo

5.2.1 Navlaževanje z nasičeno raztopino $Mg(NO_3)_2$

Preglednica 4: Odstotek vezane vlage toplotno različno modificiranih vzorcev, če so bili izpostavljeni 53% vlažnosti

Vzorec	Δm med toplotno modifikacijo / %	Δm (povprečna) med sušenjem /%
Nemodificiran	0,00	8,09
180 °C	2,50	6,08
180 °C	2,97	5,90
190 °C	3,78	5,12
190 °C	3,85	5,01
200 °C	6,72	4,52
200 °C	7,10	4,50
210 °C	12,11	4,17
210 °C	12,98	4,10
220 °C	18,27	4,38
220 °C	17,11	4,33

Iz tehtanja navlaženih in popolnoma suhih vzorcev smo pridobili podatke o količini vezane vlage toplotno različno modificiranih vzorcev v prisotnosti nasičene raztopine $Mg(NO_3)_2$ s 53% vlažnostjo. Na osnovi rezultatov, podanih v preglednici (Preglednica 4), smo spet lahko narisali umeritveno krivuljo (Slika 15), kjer ordinatna os prikazuje podatke o povprečni izgubi mase med sušenjem, abscisna os pa podatke o izgubi mase med toplotno modifikacijo. Iz Preglednice 4 in Slike 15 je razvidno, da vzorci, ki so bili toplotno modificirani pri višji temperaturi, adsorbirajo manjšo količino vode. Umeritvena krivulja na Sliki 15b) je sestavljena iz povprečja štirih paralelk in ima eksponentno odvisnost. Vzorci, katerih izguba mase med toplotno modifikacijo je bila več od 5 %, bodo vezali podobno količino vlage kot tisti, ki so bili precej manj toplotno obdelani. Možno bi bilo, da od navedenega odstotka naprej število hidroksilnih skupin v modificiranih vzorcih ostaja bolj ali manj konstantno. Zato bi bila ta metoda primerna za ugotavljanje stopnje toplote modifikacije manj modificiranih vzorcev. V območju izgube mase med 0 in 4 % kaže skoraj linearno odvisnost. Pri tem ima dokaj visok korelacijski koeficient; $R^2 = 0,976$. Metoda je primernejša za termično modifikacijo do približno 200 °C.



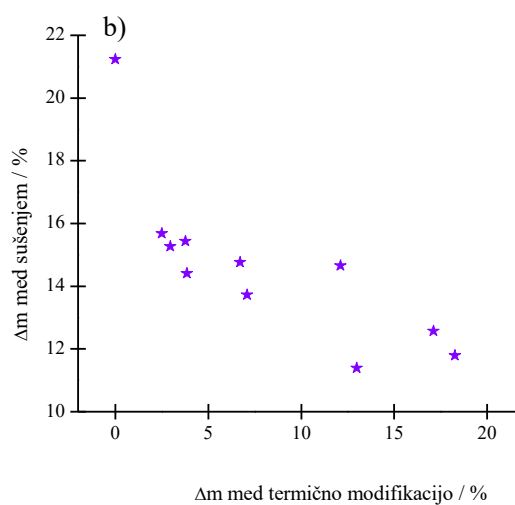
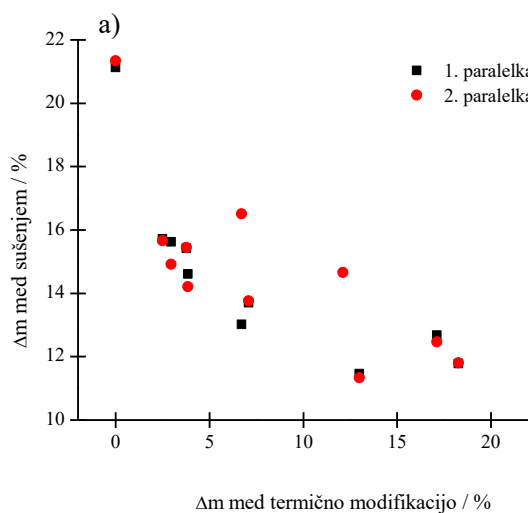
Slika 15: Navlaževanje v prisotnosti nasičene raztopine $Mg(NO_3)_2$; a) – prikaz dobljenih rezultatov štirih paralelnih meritev in b) – povprečje dobljenih meritev.

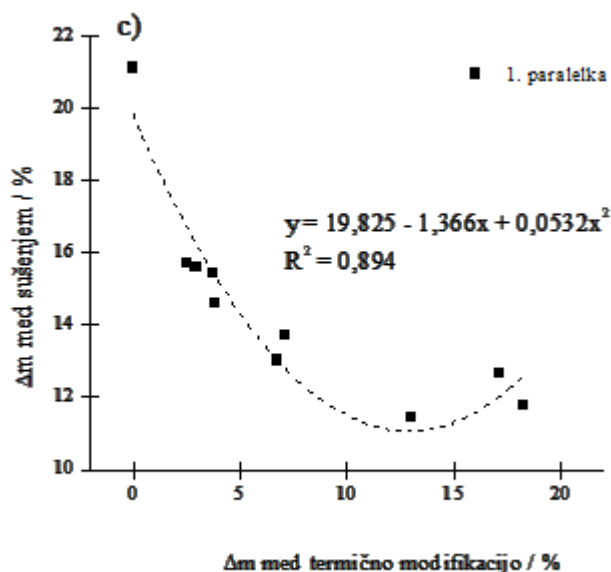
5.2.2 Navlaževanje z nasičeno raztopino KNO_3

Nasičena raztopina KNO_3 daje pri 25 °C 93,6-odstotno vlažnost. Z navlaževanjem vzorcev v tej atmosferi smo pridobili podatke o izgubi mase med sušenjem, ki so prikazani v preglednici (Preglednica 5). Podane so povprečne vrednosti dveh določitev.

Preglednica 5: Odstotek vezane vlage toplotno različno modificiranih vzorcev, če so bili izpostavljeni 93,6 % vlažnosti

Vzorec	Δm med toplotno modifikacijo / %	Δm (povprečna) med sušenjem / %
Nemodificiran	0	21,23
180 °C	17,11	12,57
180 °C	18,27	11,79
190 °C	12,98	11,40
190 °C	12,11	9,14
200 °C	7,10	13,73
200 °C	6,72	14,76
210 °C	3,78	15,43
210 °C	3,85	14,41
220 °C	2,50	15,69
220 °C	2,97	15,27





Slika 16: Navlaževanje v prisotnosti nasičene raztopine KNO_3 ; a) prikaz dobljenih rezultatov dveh paralelnih meritev; b) povprečje dobljenih meritev in c) korelacija, izračunana iz prve določitve.

Iz preglednice (Preglednica 5) smo narisali umeritveno krivuljo (Slika 16), ki prikazuje korelacijo izgube mase med toplotno modifikacijo (abscisna os) od izgube mase med sušenjem (ordinatna os). Tako kot pri navlaževanju z $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ima tudi ta umeritvena krivulja eksponentno odvisnost. Korelacijski koeficient je pri tem poskusu nekoliko nižji ($R^2 = 0,894$). Predvidevamo, da je razlog temu visoka vlažnost nasičene raztopine; pri samih meritvah nismo bili dovolj hitri z zapiranjem lončkov s pokrovčki in tako se je vzorec pričel sušiti še pred tehtanjem.

6 Zaključek

Termogravimetrija se je pokazala kot primerna metoda za določanje stopnje toplotne modifikacije že v sklopu dveh diplomskih nalog. Metodo smo tako uporabili za preverjanje stopnje toplotne modifikacije toplotno različno obdelanih vzorcev jesenovega lesa.

Po toplotni modifikaciji smo najprej opazili razliko v barvi med nemodificiranimi in modificiranimi vzorci. Pri višji temperaturi modifikacije dobimo temnejšo barvo lesa. Opazili smo, da pri mletju pri enakih pogojih dobimo v primeru nemodificiranega lesa večje delce zaradi boljših mehanskih lastnosti, predvsem večje trdnosti in elastičnosti. Z mletjem toplotno modificiranih vzorcev ni bilo težav, saj povišana temperatura slabša mehanske lastnosti preučevanega materiala.

Iz umeritvenih krivulj, ki smo jih skonstruirali na podlagi rezultatov dinamičnih TG meritev in ki prikazujejo izgubo mase od 130 °C do 270 °C (oziroma 280 °C, 290 °C, 300 °C in 310 °C) v odvisnosti od izgube mase med predhodno toplotno modifikacijo, smo ugotovili, da imajo le-te linearno odvisnost. Korelacijski koeficienti so najvišji v temperaturnem območju od 130 do 280 °C, od 130 do 290 °C in od 130 do 300 °C ($R^2=0,995$). Nekoliko nižji korelacijski koeficient smo dobili v temperaturnem območju od 130 do 270 °C ($R^2=0,993$) in od 130 do 310 °C ($R^2=0,991$). Iz tega smo sklepali, da je najbolj uporabna umeritvena krivulja tista, ki prikazuje izgubo mase v temperaturnem območju med 130 in 300 °C, saj ima najvišji korelacijski koeficient in največji naklon.

Toplotno modificiran les je manj higroskopen. Za preverjanje količine adsorbirane vlage smo uporabili navlaževanje z dvema nasičenima raztopinama, s katerima pri določeni temperaturi v zaprtem sistemu ustvarimo atmosfero s kontrolirano vlažnostjo. Vzorce smo najprej navlažili, vlažne stehali, nato pa posušili do suhega. Narisali smo umeritvene krivulje, ki prikazujejo odvisnost izgube mase med sušenjem od izgube mase med toplotno modifikacijo. Krivulji sta pri obeh nasičenih raztopinah imeli eksponentno odvisnost. Korelacijski koeficient je pri navlaževanju z nasičeno raztopino $Mg(NO_3)_2$ ($R^2=0,976$) višji kot s KNO_3 ($R^2=0,894$). Vzrok za to je verjetno visoka vlažnost, ki jo ustvarja nasičena raztopina KNO_3 oz. posledično prepočasno rokovanje z navlaženimi vzorci, preden jih pred tehtanjem hermetično zapremo. Metoda navlaževanja kaže dobre rezultate za toplotno manj modificirane vzorce, pri katerih je izguba mase med modifikacijo manjša od 10 %, saj je pri termično bolj modificiranih vzorcih količina adsorbirane vlage skoraj konstantna.

7 Literatura

- [1] *Les*, Wikipedija. <https://sl.wikipedia.org/wiki/Les> (pridobljeno 10.6.2019).
- [2] *Gozdna drevesa*, Gozd in gozdarstvo. <https://www.gozd-les.com/slovenski-gozdovi/drevesa> (pridobljeno 10.6.2019).
- [3] *Statistika gozdov*, Gozd in gozdarstvo. <https://www.gozd-les.com/slovenski-gozdovi/statistika-gozdov> (pridobljeno 10.6.2019).
- [4] *Imamo najboljši les, a majhen izkupiček*, Delo. <https://www.delo.si/novice/okolje/imamo-najboljsi-les-a-majhen-izkupicek-111428.html> (pridobljeno 10.6.2019).
- [5] T. Veg: *Termična modifikacija različnih vrst lesa*. Ljubljana: UL, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo 2009, diplomsko delo.
- [6] M. Kariž: *Vpliv termične modifikacije lesa za utrjevanje lepil in kakovostnih lepilnih spojev*. Ljubljana: UL, Biotehniška fakulteta 2011, doktorska disertacija.
- [7] S. Renko: *Termična analiza kot orodje za določanje stopnje toplotne obdelave bukovine*. Ljubljana: UL Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2011, diplomsko delo.
- [8] B. Lavrič: *Določitev stopnje toplotne obdelave*. Ljubljana: UL Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2007, diplomsko delo.
- [9] R. Cerc Korošec, B. Lavrič, G. Rep, F. Pohleven, P. Bukovec: Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, 98, 189-195.
- [10] R. Cerc Korošec, S. Renko, G. Rep, P. Bukovec: Determination of the thermal modification degree of beech wood using thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2017**, 130, 1383-1390.
- [11] K. Čufar: Anatomija lesa. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo 2006, str. 1-13, 32-47, 50-52, 164.
- [12] *Jesen*, Gozd in gozdarstvo. <https://www.gozd-les.com/slovenski-gozdovi/drevesa/jesen> (pridobljeno 10.6.2019).
- [13] *Ash*, Woodland trust. <https://www.woodlandtrust.org.uk/visiting-woods/trees-woods-and-wildlife/british-trees/a-z-of-uk-native-trees/ash/> (pridobljeno 26.8.2019).

- [14] B. M. Esteves, H. M. Pereira: Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources*, **2009**, *4*, 370-404.
- [15] B. F. Tjeerdsma, H. Militz: Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh und Werkstoff*, **2005**, *63*, 102-111.
- [16] C. A. S. Hill: Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. 2006, str. 99 – 127.
- [17] H. Sivonen, S. L. Maunu, F. Sundholm, S. Jämsä, P. Viitaniemi: Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. *Holzforschung*, **2002**, *56*, 648–654.
- [18] P. Gérardin: New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood- a review. *Annals of Forest Science*, **2016**, *73*, 559-570.
- [19] P. Niemz, T. Hofmann, T. Rétfalvi: Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified wood. *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, **2010**, *12*, 69-78.
- [20] W. Hemminger, S. M. Sarge: Definitions, nomenclature, terms and literature. V: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry (Principles and Practice). Vol. 1, M. E. Brown (ur.), P. K. Gallagher (ur.), Amsterdam: Elsevier 1998, str. 7-72.
- [21] G. Widmann, R. Riiesen: Thermal Analysis, Terms, Methods, Applications. Heidelberg : A. Hüthig 1987, str. 112-115.
- [22] *Thermal Analysis – A Review of Techniques and Applications in the Pharmaceutical Sciences*, American Pharmaceutical Review.
<https://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/36776-Thermal-Analysis-A-Review-of-Techniques-and-Applications-in-the-Pharmaceutical-Sciences/>
 (pridobljeno 29.3.2019).
- [23] G. R. Heal: Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. V: Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. P. J. Haines (ur.), Cambridge: The Royal Society of Chemistry 2002, str. 10-54.
- [24] R. Cerc Korošec: Termična analiza : študijsko gradivo za študente magistrskega študijskega programa Kemija. Ljubljana: UL, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2016.
- [25] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, A. Riga: Thermogravimetric analysis (TGA). V: Thermal Analysis of polymers, Fundamentals and Applications. J. D. Menczel (ur.), R. B. Prime (ur.), Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2009, str. 241-314.

- [26] R. C. Korošec: Termična analiza tankih plasti (1. del). *Vakuumist*, **2002**, 22, 4-8.
- [27] R. C. Korošec: Temperaturna kalibracija termoanalizatorja. *Vakuumist*, **2004**, 4, 18-20.
- [28] P. J. Haines: Thermogravimetry. V: Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems. London: Blackie Academic & Professional 1995, str.: 22-62.
- [29] T. Leskelä: *Thermoanalytical techniques in the study of inorganic materials*. Helsinki: University of Technology, Finland 1996, dissertation.
- [30] L. Greenspan: Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, **1977**, 81 A, 89-96.