

Využití termické analýzy pro hodnocení penetrace minerálního roztoku do dřeva

Application of thermal analysis for the evaluation of mineral solution penetration into wood

Majstříková T., Daňková J., Mec P.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební

E-mail: tereza.majstrikova@vsb.cz

Při interakci minerálních roztoků s rostlým dřevem dochází k prosycení dřevěné matrice, následně pak k depozici minerálních částic a případně k reakci se složkami dřeva. Takto vzniká v přirozených či umělých podmínkách částečně nebo plně mineralizované dřevo, jehož fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou ovlivněny příjmem a charakterem působícího roztoku. Na obdobném principu je založena i cílená aplikace organosilanů, která redukuje příjem kapalné vody a vede tak ke zvýšení trvanlivosti, ovšem také dochází ke korozi dřeva a následnému poklesu mechanických parametrů. V rámci této studie byla popisována penetrace komerčního roztoku Lukofob 39 na bázi organosilanů do rostlého dřeva s cílem určit rozsah mineralizované části, do které roztok pronikl. V tomto případě vznikají v dřevěné matrici charakteristické minerální depozity, jejichž kvantifikaci pomocí termické analýzy lze s výhodou využít pro popis penetrace roztoku. Na základě provedených analýz specifických tělísek, odebíraných z primárních vzorků s různou dobou expozice v roztoku, lze konstatovat, že s rostoucí délkou expozice roste hloubka penetrace roztoku a i množství minerálních depozit. Posuny na křivkách termické analýzy taktéž poukazují na korozní účinky roztoku Lukofob 39 na základní složky dřeva.

ÚVOD

Životnost dřevěných konstrukcí může být prodloužena modifikací materiálu, založenou na principu mineralizace dřeva, či dokonce petrifikace dřeva, při níž dochází k rozkladu buněčné stěny a následnému kontinuálnímu ukládání SiO_2 nebo jiných minerálních látek rychlostí a způsobem, který je slučitelný se zachováním rozměrové stability dřeva [10]. Významným zástupcem mineralizačních látek jsou organosilany, jež se využívají k impregnaci materiálů v různých průmyslových odvětvích, například k ochraně betonu, cihel a kamene, a také při výrobě textilu, papíru nebo plastů [17]. Tyto látky jsou používány také v památkové péči [5]. Modifikace dřeva organosilany je využívána především pro vytvoření hydrofobizačního efektu, redukci povětrnostního stárnutí [2, 3] a zamezení biologického poškození jednotlivých strukturních částí dřeva [4, 6]. Z řady organokřemičitanů jsou pro modifikaci dřeva

Interaction of mineral solutions with solid wood leads to saturation of the wood matrix, then to the deposition of mineral particles and eventually to reaction with wood components. In this way a partially or fully mineralized wood occurs in natural or artificial conditions, whose physical-mechanical properties are influenced by the retention and by the character of the solution. Targeted application of organosilanes is based on a similar principle that reduces the intake of liquid water and thus leads to an increase in durability, however, it also causes wood corrosion and consequent decrease in mechanical parameters. In this study, penetration of commercial organosilanes-based product Lukofob 39 into solid wood was described in order to determine the extent of the mineralized part into which the solution penetrated. In this case, characteristic mineral deposits are formed in the wood matrix and its quantification by thermal analysis can be advantageously used to describe the penetration of the solution. Based on the analyses of specific samples taken from primary specimens with different exposure times in the solution, it can be stated that with the increasing exposition time the penetration depth of the solution as well as the amount of mineral deposits increase. The shifts on the thermal analysis curves also show the corrosion effects of Lukofob 39 on the basic components of wood.

nejefektivnější molekuly monomerů silanu (např. alkyl – trialkoxy silany) a molekuly silikonových polymerů [7]. Malé molekuly silanů dobře penetrují do struktury dřeva, následně reagují s vodou za vzniku silanolů a poté teprve reagují s $-\text{OH}$ skupinami dřeva [3, 7, 15]. Naopak silikony jsou polymery, používané ve formě vodných emulzí, které nejsou schopny penetrovat mezi vrstvy buněčné stěny dřeva, po impregnaci vyplňují lumeny dřevních buněk [7, 15].

Výsledný charakter takto modifikovaného dřeva je ovlivněn také způsobem aplikace mineralizačních látek a s tím související dynamikou a intenzitou příjmu daného roztoku. Chemické ochranné prostředky po kontaktu s povrchem pronikají do struktury dřeva makrokapilární sítí lumenů buněk, případně mikrokapilárami buněčných stěn [12], přičemž celková vodivost materiálu je dána vodivou funkcí jednotlivých strukturních jednotek [13, 15]. Jelikož musí být zohledněna i orientace těchto elementů v podélném i radiálním směru, jejich štíhlost

a heterogenita, je transport chemických látek poměrně složitým procesem [13, 15, 20]. Kromě struktury dřeva je při transportu chemických látek významným faktorem vlhkost, aplikační vlastnosti působícího roztoku (především fyzikálně-chemické) a hybné transportní síly – tlakové a difúzní [15, 20]. Znalost těchto parametrů, hmotnostního příjmu roztoku a odvozených vztahů lze využít k vytváření více či méně přesných modelů difúze [9, 15]. Další možnost popisu difúze spočívá ve využití moderních instrumentálních metod, například neutronové radiografie [16], magnetické rezonance [21] apod.

Často používanou metodou pro laboratorní testování dřeva je také termická analýza, ovšem pro jiné účely než pro popis penetrace roztoku. Termínem termická analýza jsou označovány analytické metody, které studují vlastnosti látek v závislosti na přesně definovaném teplotním zatížení a simultánně zaznamenávají změnu sledované veličiny a teploty [18]. Získané termální křivky jsou interpretovány nejčastěji pomocí knihovny termálních křivek [14] a slouží zejména pro stanovení fázového složení materiálu [18]. U dřeva je tato metoda využívána pro hodnocení změn na křivkách TG nebo DTG při odstranění některých složek z matrice dřeva [8] nebo jednotlivých složek dřeva získaných extrakcí z původní matrice [1], případně pro hodnocení cílených ošetření dřeva, s úkolem sledovat změny hořlavosti materiálu, primárně patrné z posunu křivky sledující změny hmotnosti (TG) [19]. Při vhodně zvolené metodice přípravy i odběru vzorků a s využitím již publikovaných odvozených vztahů [11] lze tuto analýzu využít i pro kvantifikaci minerálních depozitů a následně i pro odvození hloubky penetrace.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Dřevo

Nejprve byly pro experiment vyrobeny z dřeva smrku ztepilého (*Picea abies* L.), modřínu opadavého (*Larix decidua* Mill.), buku lesního (*Fagus sylvatica* L.) a dubu (*Quercus SPP.*) tělesa s rozměry 300 × 125 × 125 mm (L×R×T). Použité dřevo nebylo předem uměle vysušeno, protože příjem roztoku by mohl být ovlivněn právě redukcí vody v materiálu. U těchto vzorků byla stanovena hmotnost m_0 s přesností na 0,1 g a vlhkost w_0 hrotovým odporovým vlhkoměrem s přesností na 0,1 %.

Chemické látky

K ošetření dřeva byl použit komerčně vyráběný produkt Lukofob 39, vyráběný v Lučebních závodech Kolín, ve formě vodného roztoku s hmotnostní koncentrací 50 %. Tento silně zásaditý produkt s hodnotou pH 13 obsahuje 20 % účinné složky methylsilanolátu draselného ($\text{CH}_3\text{K}_3\text{O}_3\text{Si}$) a 19 % dalších netěkavých a ve vodě rozpustných složek.

Příprava vzorků

Nejprve je třeba uvést, že cíleně nebyla u žádného z ošetřovaných vzorků omezena penetrace roztoku v jakémkoliv z anatomických směrů a to proto, že v rámci komplexního souboru analýz (zejména SEM) bylo vhodné zaměřit výzkum nejen na směry příčné, jak je tomu i v tomto článku, ale i na směr podélný. Nicméně vzhledem k rozměru vzorku a také faktu, že vývrty pro termickou analýzu byly odebírány ze středu vzorku – tj. cca 150 mm od povrchu v podélném směru, je vyloučeno, aby penetrace podél vláken ovlivnila výsledky testu. Tento fakt potvrzují taktéž závěry skenovací elektronové mikroskopie.

Tyto vzorky dřeva byly ošetřeny ponořením do 50% vodného roztoku Lukofobu 39 za atmosférického tlaku $\cong 100$ kPa, teploty 20 ± 1 °C, a doby máčení 8 a 24 hodin a 28 dnů. Po vyjmutí z roztoku byly vzorky osušeny filtračním papírem tak, aby dále nedocházelo k pronikání roztoku do materiálu. U těchto vzorků byla následně zaznamenána hmotnost m_1 s přesností na 0,1 g. Pro jednotlivé doby máčení byly vypočteny změny hmotnosti Δm (%) podle vztahu (1).

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \text{ (%)}$$
 (1)

Poté byly vzorky ponechány v laboratorním prostředí s teplotou 20 ± 1 °C dokud nedosáhly rovnovážné vlhkosti. Odběr tělesa pro sledování množství minerální látky v celém průřezu vzorku byl následně proveden pomocí přírůstkového vrtáku z tangenciálního povrchu tak, aby směr vrtání odpovídal radiálnímu směru. Tento nástroj umožňuje odběr válcového tělesa s průměrem cca 5 mm a délkou rovnající se příčnému rozměru primárního vzorku. Pro účely termické analýzy mineralizovaných profilů byly z válcových těles následně směrem od povrchu ke středu skalpelem odřezávány válcové řezy s průměrem cca 5 mm a výškou 1-2 mm. Výška řezu byla změřena posuvným měřidlem s přesností na 0,01 mm. Hmotnost vzorku byla určena pomocí integrovaných přesných vah termického analyzátoru s přesností na 0,001 mg.

Termická analýza

Pro termickou analýzu byl využíván přístroj SDT Q600 (TA Instruments), který umožňuje simultánní kombinaci termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie (TG/DSC) [22]. Připravené vzorky byly následně umístěny do korundových misek a tepelně zatěžovány s konstantní rychlostí ohřevu 10 °C min^{-1} do 900 °C v redukční atmosféře N_2 . Redukční atmosféra byla zvolena proto, že během tepelného zatížení nedochází k oxidačnímu spalování, ale k pyrolýze. Během této reakce se organické látky plně nerozkládají, čímž je výsledná zřetelnost jednotlivých reakcí na vykreslených křivkách výrazně

lepší. Při vyhodnocení výsledků byla primárně sledována hmotnost popela různě ošetřených vzorků mineralizovaného dřeva.

Celkový počet provedených termických analýz z jednoho vzorku byl určován průběžně na základě porovnání dvou posledních měření. V případě, že se nespalitelný podíl po provedení měření neliší od předchozího o více než 1 %, je toto měření poslední. Hranice 1% byla stanovena na základě již dříve naměřených hodnot nespalitelných podílů sady neošetřených vzorků, obsahujících 7 vzorků u listnatých dřevin a 8 vzorků u dřevin jehličnatých. Konkrétně byly změřeny hodnoty nespalitelného podílu pro smrk ztepilý 15,59 %, modřín opadavý 19,26 %, buk lesní 18,41 % a dub 20,48 %, jejichž směrodatné odchylky se zpravidla pohybují právě do 1 %. Při použití této mezní hranice lze částečně eliminovat vliv střídání jarního a letního dřeva a také dalších nehomogenit u definování počtu měření.

Pro hodnocení mineralizovaného dřeva a kvantifikaci minerální složky je nezbytné provedení analýz neošetřených referenčních vzorků a minerálního separátu, zejména pak stanovení již zmíněného nespalitelného podílu vzorků. Je však třeba si uvědomit, že charakteristiky jednotlivých dřevin jsou dosazovány jako „střední“ hodnoty, které popisují průměrné vlastnosti dřevěné matrice, a tudíž úplně nejsou schopny postihnout rozdíly v jarním a letním dřevě nebo výskyt anomálií, u nichž se mohou lišit hodnoty přirozeného nespalitelného podílu. Tyto hodnoty jsou dostupné z předchozích fází výzkumu a budou využity i při následujících výpočtech.

Pro výpočet klíčových charakteristik byly u mineralizovaného dřeva aplikovány již publikované odvozené vztahy [11], které poskytují potřebné veličiny pro popis zastoupení minerálních částic v popelu a následně tedy v dřevěné matrici. Konkrétně je možné vypočítat podíl minerálních částic $\Delta_{\min}$ (%) jako rozdíl zjištěného nespalitelného podílu Δ_{nesp} (%) a průměrného nespalitelného podílu referenční dřeviny $\Delta_{\text{nesp,ref}}$ (%) dle vztahu:

$$\Delta_{\min} = \Delta_{\text{nesp}} - \overline{\Delta_{\text{nesp,ref}}} \quad (\%) \quad (2)$$

Taktéž lze dopočítat hmotnost minerálního podílu v mineralizovaném dřevě $m_{\min}$ (mg) dle vztahu (3), kde m_0 [mg] je hmotnost vzorku před provedením termické analýzy:

$$m_{\min} = 0,01 \cdot \Delta_{\min} \cdot m \quad (\text{mg}) \quad (3)$$

Respektive lze dopočítat také koncentraci nespalitelné minerální složky na 1 m³ dřeva $c_{\min}$ v (kg m⁻³) dle vztahu (4), kde l (mm) je výška válcového řezu a d (mm) je průměr válcového řezu:

$$c_{\min} = \frac{m_{\min}}{V} = \frac{4000 \times m_{\min}}{\pi \cdot l \cdot d^2} \quad (\text{kg m}^{-3}) \quad (4)$$

Závěrem bylo nutné modifikovat vztah (4) tak, aby bylo možné identifikovat celkové množství minerálních depositů v dřevěné matrici, protože během termického zatěžování dochází taktéž k rozkladu samotné minerální složky (např. uvolněním chemicky vázané vody, dekarbonataci apod.). V tomto případě je možné logicky využít navýšení původní hodnoty vyjadřující koncentraci nespalitelné minerální složky v dřevěné matrici $c_{\min}$ (kg m⁻³) o hmotnostní ztráty, které vznikají při rozkladu minerálních depositů a korespondují tak s hodnotou spalitelného podílu minerální části $\Delta_{\text{sp,min}}$ (%). Tento parametr lze získat například výjimečně ze separované minerální části nebo častěji z odparku roztoku, jak tomu bylo i v tomto případě. Pro přípravek Lukofob 39 činila hodnota spalitelného podílu minerální části 56,32 %. Výsledný vztah (5) pro výpočet celkové koncentrace minerální složky na 1 m³ dřeva $c_{\min,\text{total}}$ (kg m⁻³) má následující tvar:

$$c_{\min,\text{total}} = \frac{c_{\min}}{1 - (\Delta_{\text{sp,min}}/100)} \quad (5)$$

VÝSLEDKY

Ošetření vzorků

Primární vzorky s vlhkostí zpravidla mezi 15-20 % byly vystaveny působení 50 % vodného roztoku přípravku Lukofob 39 po dobu 1/3, 1 a 28 dnů. Bezprostředně poté byly sledovány změny hmotnosti Δm v průběhu máčení, které byly vyjádřeny ve vztahu k počáteční hmotnosti vzorku před jeho mineralizováním (Tab. 1).

Na základě uvedených výsledků lze konstatovat, že s dobou působení roztoku narůstá i hmotnost vzorků a to zejména díky příjmu roztoku a depozici minerálních částic. Výjimku tvoří listnaté dřeviny, u nichž se při dlouhodobé expozici v roztoku Lukofobu 39 objevuje pokles hmotnosti. Příčinou tohoto jevu je pravděpodobně rozklad hemicelulóz, kterých listnaté dřevo obsahuje poměrně více než dřevo jehličnaté, jelikož tato základní složka dřeva je nejméně chemicky stabilní a v zásaditém prostředí snadno degraduje. [15]

Tab. 1. Změny hmotnosti během máčení vzorku v 50% vodném roztoku přípravku Lukofob 39 / *Weight changes during specimen treatment by dipping method in 50% water solution of Lukofob 39*

<i>t</i> [dny]	1/3	1	28
Buk lesní	5,78 %	8,17 %	3,78 %
Dub	1,96 %	2,80 %	-0,07 %
Modřín opadavý	2,69 %	3,74 %	11,51 %
Smrk ztepilý	4,78 %	7,42 %	17,70 %

Termická analýza

Pro každý testovaný vzorek bylo možné získat výsledky ve formě křivek znázorňujících procentuální změny hmotnosti, její derivaci podle teploty a teplotní změny (Obr. 1). Z TG křivky (zeleně) byla odečtena zejména hodnota Δ_{sp} (%).

Na křivkách DTG (červeně) a DSC (modře) jsou zejména v intervalu 200 °C až 500 °C viditelné typické změny spojené s termickou dekompozicí základních složek dřeva. K termickému rozkladu hemicelulóz dochází přibližně kolem 200 °C, k depolymerizaci a rozkladu celulózy dochází při teplotách nad 300 °C a až poté při teplotách nad 300 až 400 °C, ale i vyšších se rozkládá lignin. [1, 15]. Z typických posunů na uvedených křivkách je patrné, že současně s depozicí minerálních látek skutečně dochází i k reakci základních složek dřeva s některými složkami roztoku.

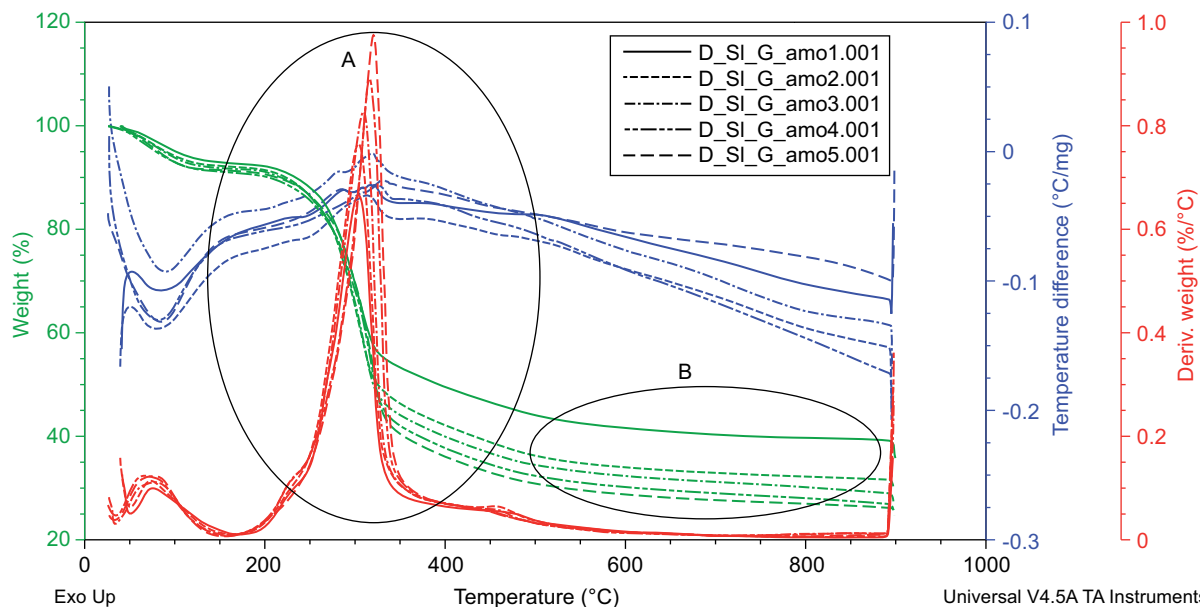
Na základě realizovaných analýz se jeví aplikace termické analýzy také jako vhodná metoda pro vyhodnocení penetrace minerální látky do dřevěného profilu z tělísek získaných jednostranným odběrem ze souvislého válcového vývrtu pomocí přírůstkového vrtáku. Na základě TG křivek (zeleně) můžeme sledovat distribuci minerální složky v jednom ze zvolených příčných směrů. Jak je patrné z Tab. 2 i na Obr. 1, ze získaných výsledků logicky vyplývá, že podíl minerální složky v matici směrem od povrchu ke středu vzorků klesá. Tento fakt lze dále kvantifikovat pomocí

odečtu hmotnosti popela různě ošetřených vzorků mineralizovaného dřeva. Na základě odvozených vztahů (2) až (5) je možné následně dopočítat parametry popisující obsah minerálních depozitů v materiálu, díky nimž lze odhadovat hloubku penetrace použitého roztoku. Nejvhodnějším parametrem je pak celková koncentrace minerální složky na 1 m³ dřeva $c_{\min, \text{total}}$ (kg m⁻³), u níž je možné závislost s hloubkou penetrace vyjádřit pomocí logaritmického regresního modelu (obr. 2). Vhodnost těchto regresních modelů lze prokázat i díky hodnotám koeficientu determinance R^2 uvedených v grafech.

Z těchto grafů je patrné, že získané hodnoty koncentrace minerální složky na 1 m³ dřeva nabývají poměrně vysokých hodnot. Jednou z příčin může být vznik minerálního filmu na povrchu vzorku, který proniká do matrice dřeva, a zejména v povrchových

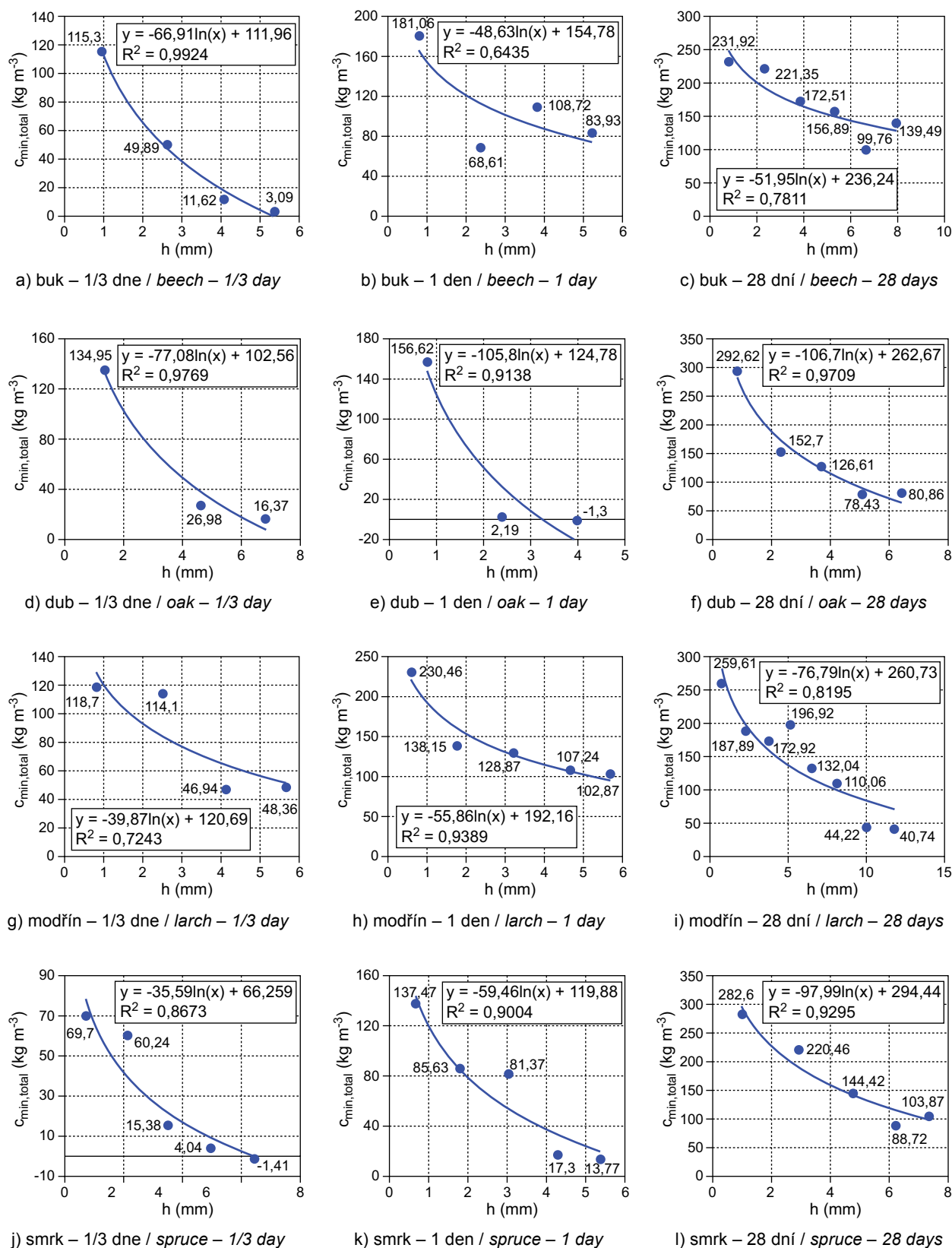
Tab. 2. Změny hmotnosti během máčení vzorku v 50% vodném roztoku přípravku Lukofob 39 / *Weight changes during specimen treatment by dipping method in 50% water solution of Lukofob 39*

<i>t</i> [dny]	1/3	1	28
Buk lesní	5,3 mm	24,1 mm	94,4 mm
Dub	3,8 mm	3,3, mm	11,7 mm
Modřín opadavý	6,4 mm	7,5 mm	20,2 mm
Smrk ztepilý	20,6 mm	31,2 mm	29,8 mm



Obr. 1. Termické křivky ze vzorků, získaných jednostranným odběrem z válcového vývrtu u dubu ošetřeného roztokem přípravku Lukofob 39 po dobu 28 dnů (A – termický rozklad základních složek dřeva, B – rozdílné hodnoty nespalitelných podílů)

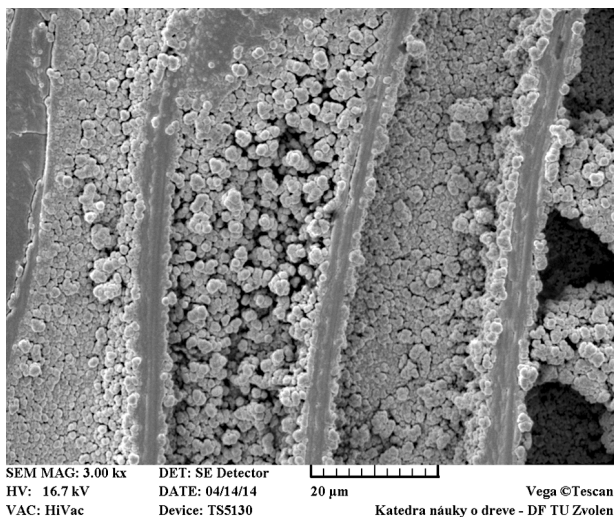
Fig. 1. The thermal curves of the specimens obtained by one-sided sampling with a cylindrical bore from oak treated with the solution of Lukofob 39 for 28 days (A - Thermal decomposition of basic wood components, B - different values of non-combustible fractions)



Obr. 2. Celková koncentrace minerální složky při jednostranném odběru vzorků u dřevin ošetřených přípravkem Lukofob 39 po určitou dobu

Fig. 2. Total concentration of the mineral fraction in one-side sampling of wood treated with the product Lukofob 39 for a certain period of time

vrstvách plně vyplňuje strukturní elementy dřeva (Obr. 3). Vliv na hodnoty tohoto parametru má také již zmíněný fakt, že do rovnic jsou zadávány průměrné charakteristiky referenčních dřevin. V případě, že je ve vzorku větší podíl letního dřeva nebo elementů s vyšší hodnotou nespalitelného podílu, může být vypočtená hodnota značně vyšší než reálná koncentrace minerální složky.



Obr. 3. Vyplnění lumenů tracheid minerálními depozity u smrku mineralizovaného přípravkem Lukofob 39 po dobu 28 dnů

Fig. 3. Lumens of tracheids filled with mineral deposits of spruce treated with the product Lukofob 39 for 28 days

Řešením regresních modelů pro případ, kdy $c_{\min, \text{total}}$ je roven 0, získáme přibližné hodnoty hloubky penetrace (Tab. 2), do které pronikal testovaný roztok. Obecně lze díky těmto výpočtům konstatovat, že s rostoucí délkou expozice roste i hloubka, do které roztok penetruje. U testovaných dřevin se hloubka penetrace značně liší v závislosti na propustnosti jednotlivých strukturních elementů a po 28 dnech dosahuje hodnot v řádech centimetrů. Hodnoty v tabulce 2 však poukazují i na to, že pro větší přesnost regresních modelů by bylo vhodnější provést ještě větší počet analýz. Konkrétně v případě buku lesního máčeného po dobu 28 dnů je z regresního modelu vypočtená hloubka penetrace 94,4 mm, což je hodnota nereálná. Příčinou je v tomto případě zejména anizotropie dřeva, která způsobuje nerovnoměrné rozložení minerálních složek ve dřevě, ale i nerovnoměrné pronikání mineralizačního roztoku.

DISKUZE

V rámci provedeného testování byla aplikována již ověřená metodika termické analýzy pro dřevo. Díky ní je možné zpravidla kvantifikovat množství

nespalitelného podílu ve dřevě a následně dopočíst další parametry, které souvisí s depozicí minerálních látek během mineralizace. Jak bylo prokázáno, lze díky této metodice a specifickému systému přípravy a odběru zpětně popsat penetraci na základě detekce zmíněných depozitů. Takto byly ověřeny základní předpoklady, že:

- u všech zkoumaných vzorků směrem od povrchu do středu vzorků logaritmičtě klesá množství minerálních depozitů vzniklých mineralizací dřeva;
- s rostoucí délkou expozice roste i hloubka, do které roztok penetroval.

Skutečné hodnoty a to jak množství minerálních depozitů, tak i hloubky penetrace se však od těch vypočtených mohou lišit, což je způsobeno několika faktory. Hlavní příčinou je anizotropie dřeva. Jak již bylo v úvodu uvedeno, struktura, prostorová orientace a vodivost jednotlivých strukturních elementů ovlivňují samotnou penetraci roztoku do materiálu. Jednotlivé strukturní prvky dřeva i vrstvy buněčné stěny se však liší i svým chemickým složením, které má vliv jednak na potenciální reakce se složkami roztoku, ale determinuje i přirozený obsah minerální složky ve dřevě. Právě přirozený obsah minerálních částí ve dřevě je v rámci dřevěné matrice kolísavý, ovšem v rámci metodiky byl stanoven jako průměrná hodnota z několika měření, což může v určité míře zkreslit výsledky a následně ovlivnit i aplikované regresní modely. V případě provedení většího počtu analýz pro každý jednostranný odběr by se zmíněné zkreslení mohlo redukovat a nepřesnost regresního modelu v porovnání s reálným stavem by byla nižší.

V neposlední řadě je třeba si také uvědomit, že provádíme odběry přírůstkovým vrtákem v místech, která nejsou identická a liší se tudíž svou strukturou, objemovou hmotností i obsahem přirozené minerální složky. Porovnávání jednotlivých výsledků je z tohoto důvodu zatíženo chybou, kterou vzhledem k charakteru materiálu nelze eliminovat. Vzhledem k anizotropii dřeva mají navíc získané výsledky pouze lokální platnost a nelze je generalizovat pro celý profil.

ZÁVĚR

Termická analýza představuje efektivní nástroj pro hodnocení dřeva, jelikož se tento materiál při tepelném zatížení dobře rozkládá. Tohoto jevu lze dobře využít i při studiu mineralizovaného dřeva, u nějž lze kvantifikovat množství minerálních depozitů a následně s využitím regresních rovnic dopočíst hloubku, do které penetroval mineralizační roztok. V rámci testované metodiky byly potvrzeny základní logické předpoklady, že roztok při dlouhodobé expozici penetruje do větších hloubek a množství minerálních depozitů směrem od povrchu do středu vzorku logaritmičtě klesá. Díky

použitým regresním modelům byla přibližně vyčíslena také hloubka penetrace, a to i přes menší nepřesnosti, které lze redukovat větším počtem analýz. Aplikace termické analýzy může tímto způsobem významně přispět k popisu modifikované – mineralizované zóny, jejíž vlastnosti jsou cíleně změněny.

Poděkování

Práce byly podporovány z prostředků koncepčního rozvoje vědy, výzkumu a inovací přidělených VŠB-TUO Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

LITERATURA

1. Brebu, M.; Vasile, C.: Thermal degradation of lignin – a review. *Cellulose chemistry and technology* **2010**, 44, 353–363.
2. De Vetter, L.; Van den Bulcke, J.; Van Acker, J.: Impact of organosilicon treatments on the wood-water relationship of solid wood. *Holzforschung* **2010**, 64, 463–468.
3. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C.: Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung* **2006**, 60, 40–46.
4. Donath, S.; Militz, H.; Mai, C.: Treatment of wood with aminofunctional silanes for protection against wood destroying fungi. *Holzforschung* **2006**, 60, 210–216.
5. Gläser, P.; Nejedlý, V.: Organokřemičitany v české památkové praxi; NPÚ: Praha, 2008.
6. Gosh, S. C.; Mai, C.; Militz, H.: The efficacy of commercial silicones against blue stain and mould fungi in wood; The International Research Group on Wood Protection: Stockholm, 2008.
7. Hill, C. A. S.: Wood modification - chemical, thermal and other processes; John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, 2006.
8. Jae, J.; Tompsett, G. A.; Lin, Y.-Ch.; Carlson, T. R.; Shen, J.; Zhang, T.; Yang, B.; Wyman, Ch. E.; Connera, W. C.; Huber, G. W.: Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis. *Energy and Environmental Science* **2010**, 3, 358–365.
9. Killops, S.; Killops, V.: Introduction to organic geochemistry; Blackwell Publishing: Oxford, 2005.
10. Kim, K. W.; Yoon, Ch. J.; Kim, P. G.; Lee, M. B.; Lim, J. H.: Fine structure and X-ray microanalysis of silicified woods from a Tertiary basin Pohang, Korea by scanning electron microscopy. *Micron* **2009**, 40, 519–525.
11. Majstríková, T.; Mec, P.; Daňková, J.: Application of Thermal Analysis for the Quantification of Mineralization in Surface Wooden Layers. *Key Engineering Materials* **2018**, 776, 3–8.
12. Mamoňová, M. Wood: Anatomy; Technical University in Zvolen: Zvolen, 2013.
13. Požgaj, A.; Chovanec, D.; Kurjatko, S.; Babiak, M.: Štruktúra a vlastnosti dreva; Príroda: Bratislava, 1997.
14. Ramachandran, V. S.; Paroli, M. R.; Beaudoin, J. J.; Delgado, H. A.: Handbook of thermal analysis of construction materials; William Andrew: Norwich, 2002.
15. Reinprecht, L.: Ochrana dreva; Technická univerzita vo Zvolene: Zvolen, 2008.
16. Sedighi-Gilani, M.; Griffa, M.; Mannes, D.; Lehmann, E.; Carmeliet, J.; Derome, D.: Visualization and quantification of liquid water transport in softwood by means of neutron radiography. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2013**, 55, 6211–6221.
17. Simon, F.; Marchal, F.; Pochon, F.; Kutnik, M.; La Bayon, I.: The potential of silicone-based formulations to enhance wood properties through industrial treatment for outdoor use; The International Research Group on Wood Protection: Stockholm, 2011.
18. Šesták, J.: Měření termofyzikálních vlastností pevných látek: Teoretická termická analýza; Academia: Praha, 1982.
19. Tang, W. K.; Eickner, H. W.: Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Cellulose, and Lignin Determined by Differential Thermal Analysis; Forest Products Laboratory: Madison, 1968.
20. Žák, J.; Reinprecht, L.: Ochrana dřeva ve stavbě; ABF: Praha, 1998.
21. Žlahtič, M.; Mikac, U.; Serša, I.; Merela, M.; Humar, M.: Distribution and penetration of tung oil in wood studied by magnetic resonance microscopy. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 96, 149–157.
22. TA Instruments – STD Q600 brochure. <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/sdt.pdf> (accessed July 16, 2018).