

## VPLYV TERMICKÉHO PÔSOBENIA NA ZMENY LIGNÍNU SMREKOVÉHO DREVA

### INFLUENCE OF THERMAL LOADING AT SPRUCE WOOD LIGNIN ALTERATION

Danica Kačíková – František Kačík

#### ABSTRACT

The study of wood alterations due to the thermal loading is important at its properties improvement and also from view point of fire safety at the wood utilisation as a construction material.

The specimens of spruce wood (*Picea abies* Karst. L.) were thermally loaded at the temperatures 113, 134, 158, 187, 221, 237, 253 and 271 °C during 90 min in the oven at the air circulation. The weight loss, extractives amount, TAPPI lignin and dioxane lignin were determined. Dioxane lignin was analysed by the method of gel permeation chromatography (GPC).

The samples weight decrease (maximum weight loss 32.91 %) and the amount of lignin increases mainly at the temperature over 200 °C (from 27.28 % to 69.28 %), the yields of dioxane lignins decrease (from 10.05 % to 1.62 %). The molecular weight of dioxane lignin decreases at the lower temperatures, then it increases due to the condensation reactions.

At the temperatures over 200 °C the condensation and degradation reactions take place and the extracted part of lignin has lower molar weights (1 918 g·mol<sup>-1</sup>) than natural lignin (6 661 g·mol<sup>-1</sup>).

**Key words:** spruce, thermal loading, lignin, gel permeation chromatography (GPC), molecular weight distribution (MWD)

#### ÚVOD

Pôsobenie zvýšenej teploty na drevo spôsobuje zmeny jeho hlavných zložiek a extraktívnych látok. Chemické, fyzikálno-chemické a fyzikálne zmeny ovplyvňujú ďalšie vlastnosti dreva, ktoré umožňujú jeho lepšie využitie v praxi. Termické pôsobenie znižuje rovnovážnu vlhkosť dreva (NAKANO, MIYAZAKI 2003, GOSELINK *et al.* 2004, WANG, COOPER 2005, MÄTSA-KORTELAINEN *et al.* 2006, ESTEVES *et al.* 2007a) a zlepšuje jeho rozmerovú stabilitu (BEHTA, NIEMZ 2003, WANG, COOPER 2005, ESTEVES *et al.* 2007 a,b) a trvanlivosť (KANDEM *et al.* 2002, WEILAND, GUYONET 2003, REINPRECHT, VIDHOLDOVÁ 2008). Termicky upravené drevo má tmavšiu farbu, podobnú tropickým drevinám, čo má výhodu pri niektorých aplikáciách. Na druhej strane termické pôsobenie zhoršuje mechanické vlastnosti dreva, najmä statickú a dynamickú pevnosť v ohybe (SANTOS, 2000, ESTEVES *et al.* 2007a, b, 2008). Zmeny, ktoré nastávajú v dreve vplyvom termickej modifikácie teda rozširujú oblasti jeho použitia, napr. na parkety, obklady, okná, dvere, nábytok, hudobné nástroje ap. Pokles pevnostných vlastností pri termickej degradácii jednotlivých zložiek dreva však znevýhodňuje jeho použitie ako konštrukčného a stavebného materiálu. Skúmanie

zmien chemických, mechanických, fyzikálnych a biologických vlastností termicky upraveného dreva a ich vzájomných súvislostí je potrebné z hľadiska nájdenia vhodných vlastností pre požadovaný druh použitia.

Rozsah chemických zmien pri termickom pôsobení na drevo závisí od teploty, času, prostredia, spôsobu ohrevu, druhu dreviny ap. Drevo má pomerne dobrú stabilitu pri teplotách do 100 °C, pri dlhotrvajúcom pôsobení dochádza k štiepeniu niektorých väzieb aj pri relatívne nízkych teplotách (BUČKO *et al.* 1994). Na základe doterajších výskumov (napr. HORBAJ 1997, TJEERDSMA *et al.* 1998, SIVONEN *et al.* 2002, HAKKOU *et al.* 2005, WIKBERG, MAUNU 2004, KAČÍK *et al.* 2006, 2007a,b, KAČÍKOVÁ, KAČÍK 2008, LAUROVÁ, KUČEROVÁ 2004a, b, BUBENÍKOVÁ, VEĽKOVÁ 2007) sa zistilo, že pri termickom a hydrotermickom pôsobení na drevo sa výrazne menia sacharidy, najmä ich menej usporiadané časti (hemicelulózy, amorfná časť celulózy), čo zvyšuje kryštalinitu celulózy, zatiaľ čo lignín podlieha menším zmenám. Kyselina octová, uvoľnená pri deacetylácii hemicelulóz, katalyzuje ďalšiu degradáciu sacharidov, pričom vzniká 2-furaldehyd, ďalšie aldehydy a iné prchavé produkty. V ligníne sa štiepia hlavne  $\beta$ -O-4 éterové väzby, aromatické jadrá sa demetoxylujú, v neskorších štádiách dochádza ku kondenzáciám lignínu.

Cieľom príspevku bolo zistiť zmeny lignínu, ku ktorým dochádza vplyvom termického pôsobenia na smrekové drevo v intervale teplôt 110–270 °C.

## MATERIÁL A METÓDY

Osem skupín po 30 vzoriek smrekového dreva (*Picea abies* L.) s vlhkosťou 12 % a rozmermi 8 × 10 × 120 mm sme tepelne zaťažovali pri teplotách 113, 134, 158, 187, 221, 237, 253 a 271 °C počas 90 minút v termostate plynového chromatografu Chrom 5 pri nútenej cirkulácii vzduchu. Deviata skupina bola porovnávacía. 15 teliesok z každej skupiny sme dezintegrovali na piliny a rozšitovali na frakcie požadované na stanovenie extraktívnych látok a hlavných zložiek dreva. Zvyšné telieska sme použili na zisťovanie mechanických a fyzikálnych vlastností. Teploty úpravy boli zvolené na základe teplôt, ktoré boli namerané v dreve pri požiarom zaťažení smrekovej dosky podľa krivky ETK), kde boli vykonané chemické analýzy, ale vzhľadom na charakter vzoriek nebolo možné sledovať mechanické vlastnosti. Z tohto dôvodu boli v tejto práci zvolené použité rozmery skúšobných teliesok a podmienky termickej úpravy.

Vykonalí sme nasledovné chemické stanovenia v termicky upravených vzorkách a v porovnávej vzorke: benzén-etanolová extrakcia (zmes benzén-etanol 2:1, 8 h), lignín podľa TAPPI-13m, výťažok dioxánového lignínu. Vypočítali sme úbytok na hmotnosti termicky zaťažených vzoriek. Na izoláciu dioxánového lignínu sme použili drevnú múčku (frakcia 0–0,355 mm) vyextrahovanú zmesou benzén-etanol (2:1). Izolácia prebiehala v dusíkovej atmosfére za nasledovných podmienok: hydromodul 10 g v 200 mL zmesi dioxán-voda (9:1), čas pôsobenia 5 h pri teplote 80 °C. Distribúciu mólových hmotností pripravených dioxánových lignínov sme stanovili metódou gélovej permeačnej chromatografie na kolóne Separon Hema S-300, v mobilnej fáze 0,05 M LiBr v N,N-dimetylformamide (Kačík *et al.* 1995). Údaje boli snímané programom „HPLC software manager HSM” (Hitachi) a výpočty mólových hmotností a polydispersity boli vykonané pomocou programu “Clarity GPC Module” (DataApex). Systém bol kalibrovaný polystyrénovými štandardmi s mólovými hmotnosťami v rozsahu 500–98 900 g·mol<sup>-1</sup> (Tosoh).

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z výsledkov chemických analýz (tab. 1) vidíme zvyšovanie množstva extraktívnych látok a TAPPI lignínov ako aj znižovanie hmotnosti skúšobných teliesok so zvyšovaním teploty zaťaženia. Výrazný hmotnostný úbytok pri teplotách nad 200 °C poukazuje na

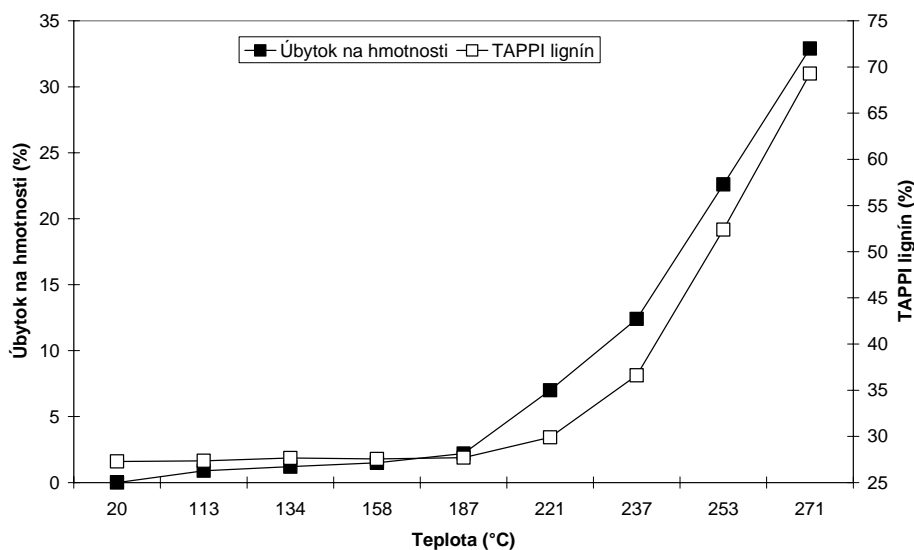
intenzívny rozklad drevnej hmoty. Výťažok extraktívnych látok tiež významne vzrástol pri teplote 220 °C. Je zvýšený predovšetkým o produkty termického rozkladu lignínovej makromolekuly (FENGEL, PRZYKLENK 1970). Výsledky stanovenia TAPPI lignínu ukazujú jeho výrazný vzrast pri teplotách nad 200 °C, čo je spôsobené jeho vysokou termickou stabilitou v porovnaní s polysacharidovou časťou dreva a tiež prítomnosťou kondenzačných reakcií medzi termicky aktivovanou lignínovou makromolekulou a produktmi degradácie polysacharidov (KAČÍK *et al.* 1999, 2000).

Úbytky na hmotnosti a zvyšovanie výťažkov TAPPI lignínu v závislosti na teplote zaťaženia majú podobný priebeh (obr. 1) a zmeny možno rozdeliť na dve fázy. V prvej – pomalej – dochádza len k miernym zmenám s lineárnym priebehom približne do teploty 200 °C. Nad touto teplotou majú uvedené zmeny tiež lineárny priebeh, ale nastupuje druhá – rýchla – fáza, pri ktorej sa rýchlo zvyšuje úbytok na hmotnosti aj výťažok TAPPI lignínu v smrekovom dreve.

**Tab. 1 Chemické charakteristiky a hmotnostné úbytky termicky upravených smrekových vzoriek**  
**Tab 1 Chemical characterization and weight loss in thermally loaded spruce samples**

Teplota (°C)	Úbytok na hmotnosti (%)	BE-extrakt (%)	TAPPI lignín (%)	DL-a (%)	DL-b (%)
20	–	2,17	27,28	10,05	36,83
113	0,9	2,41	27,36	9,94	36,35
134	1,2	2,56	27,66	9,89	35,76
158	1,5	3,62	27,56	8,08	29,31
187	2,2	3,69	27,70	6,87	24,79
221	7,0	5,22	29,89	6,37	21,31
237	12,4	5,79	36,61	4,96	13,56
253	22,6	5,96	52,38	2,53	4,83
271	32,9	4,90	69,28	1,62	2,33

Poznámka: DL-a – výťažky dioxánového lignínu v prepočte na absolútne suché, neextrahované drevo, DL-b – výťažky dioxánového lignínu v prepočte na Tappi lignín



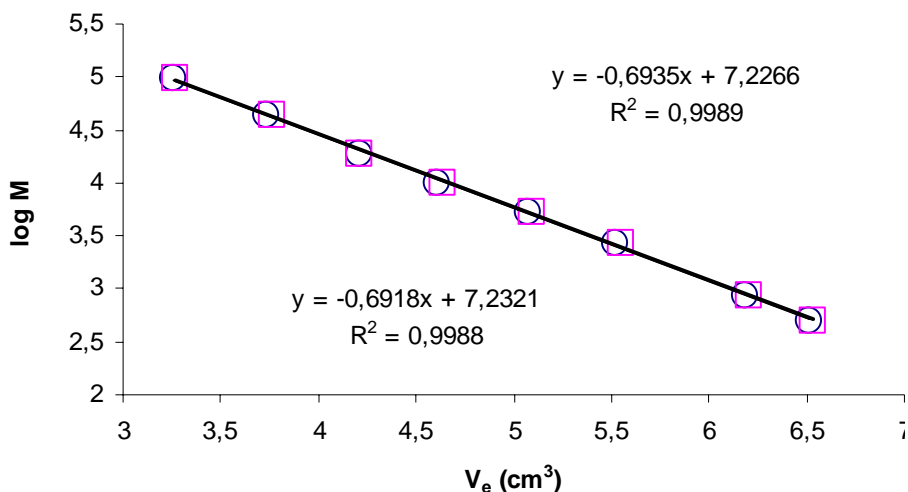
**Obr. 1 Úbytky na hmotnosti a výťažky TAPPI lignínu v smrekovom dreve v závislosti od teploty pôsobenia (%)**

**Fig. 1 Weight loss and yields of TAPPI lignin in spruce wood in dependence on loading temperature (%)**

Vzrast výťažkov TAPPI lignínu v našej práci je v súlade so všeobecne akceptovaným javom, že pri termickom aj hydrotermickom pôsobení na drevo dochádza k jeho nárastu vplyvom väčšej termickej stability v porovnaní so sacharidmi, ako aj v dôsledku jeho kondenzácie. Uvedený vzrast výťažku lignínu bol zistený pri rôznych spôsoboch ohrevu (NUOPPONEN *et al.* 2004, INARI *et al.* 2007, WINDEISEN *et al.* 2007), rozdiely sú však pri štruktúrnych zmenách lignínu vplyvom termického pôsobenia. Okrem kondenzačných reakcií podlieha lignín aj degradácii a to najmä za miernejších podmienok pôsobenia (KAČÍK *et al.* 2006, 2007a, b).

Výťažky dioxánových lignínov klesajú so vzrastajúcou teplotou pôsobenia na drevo. Ich pokles možno vysvetliť kondenzačnými reakciami, keďže kondenzované štruktúry lignínu majú menšiu rozpustnosť v organických rozpúšťadlách, napr. v dioxáne a väčšia časť lignínu preto zostáva v dreve.

Dioxánové ligníny boli analyzované metódou gélovej permeačnej chromatografie (GPC), ktorá umožňuje sledovanie degradačných aj kondenzačných reakcií. Pri tejto metóde sa sleduje závislosť elučného objemu od veľkosti molekúl a z nameraných údajov sa dajú vypočítať rôzne hodnoty mólových hmotností a polydisperzita lignínu. Kalibračná závislosť elučného objemu ( $V_e$ ) od logaritmu mólových hmotností ( $\log M$ ) pre štandardné látky (polystyrény s úzkym rozsahom mólových hmotností) je na obr. 2. Kalibračná závislosť bola nameraná pred analýzou vzoriek a aj po skončení analýzy, aby bola zabezpečená stabilita podmienok v priebehu celej analýzy.



**Obr. 2** Závislosť elučného objemu ( $V_e$ ) od logaritmu mólových hmotností ( $\log M$ ) štandardných látok (polystyrénov).

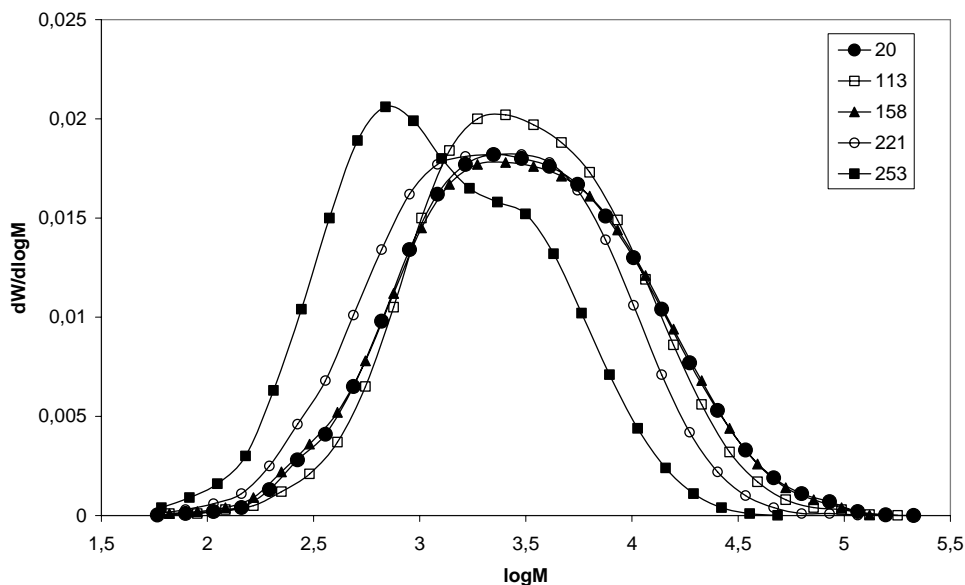
**Fig. 2** Dependence of elution volume ( $V_e$ ) on molecular weight logarithm ( $\log M$ ) of polystyrene standards.

Metódou GPC boli namerané chromatogramy a získané údaje boli použité na výpočet mólových hmotností a polydisperzity vzoriek dioxánových lignínov (tab. 2). Z chromatogramov boli zostrojené distribúcie mólových hmotností (MWD), ktoré sú na obr. 3 a 4.

Tab. 2 Molekulové hmotnosti ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a polydisperzita dioxánových lignínov smrekového dreva ( $M_p$  = mólová hmotnosť (m.h.) v maxime píku,  $M_n$  = číselná m.h.,  $M_w$  = hmotnostná m.h.,  $M_z$  = z-tová m.h.,  $M_{z+1}$  = z+1 m.h.,  $M_v$  = viskozitná m.h., PD (polydisperzita) =  $M_w/M_n$ )

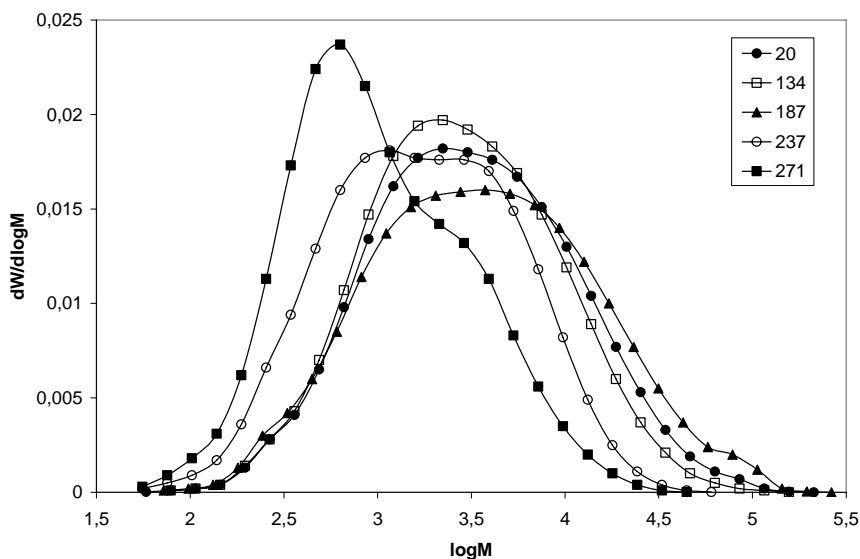
Tab. 2 Molecular weights ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and polydispersity of dioxane lignins ( $M_p$  = molecular weight (m.w.) at peak maximum,  $M_n$  = m.w. number average,  $M_w$  = m.w. weight average,  $M_z$  = m.w. z average,  $M_{z+1}$  = m.w. z+1 average,  $M_v$  = m.w. viscosity average, PD (polydispersity) =  $M_w/M_n$ )

Vzorka	$M_p$	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_{z+1}$	$M_v$	PD
20	2318	1572	6661	23201	49841	5365	4,24
113	2220	1708	5827	18002	41795	4851	3,41
134	2035	1490	5335	16679	36253	4405	3,58
158	2318	1571	6863	23866	50717	5518	4,37
187	3737	1562	8923	35024	69165	6915	5,71
221	1866	1133	4193	11923	25529	3498	3,70
237	1061	881	3164	8347	15336	2655	3,59
253	718	692	2360	6726	12811	1962	3,41
271	578	595	1918	5960	12082	1582	3,22



Obr. 3 Distribúcia mólových hmotností dioxánových lignínov (teplota pôsobenia 20, 113, 158, 221, 253 °C, trvanie pôsobenia 90 minút)

Fig. 3 Molecular weight distribution of dioxane lignins (temperature of treatment 20, 113, 158, 221, 253 °C, time of treatment 90 minutes)



**Obr. 4** Distribúcia mólových hmotností dioxánových lignínov (teplota pôsobenia 20, 134, 187, 237, 271 °C, trvanie pôsobenia 90 minút)  
**Fig. 4** Molecular weight distribution of dioxane lignins (temperature of treatment 20, 134, 187, 237, 271 °C, time of treatment 90 minutes)

Z výsledkov získaných gélovou chromatografiou vyplýva, že pri nižších teplotách pôsobenia (113 a 134 °C) hodnoty  $M_w$  klesajú a to v dôsledku depolymerizačných reakcií. Štiepia sa väzby v ligníne a podiel vysokomolekulových frakcií v ligníne klesá. Od teploty 158 °C v ligníne prebiehajú aj kondenzačné reakcie, hodnota  $M_w$  aj polydisperzity je podobná ako v termicky neupravenej vzorke. Pri teplote 187 °C dosahujú hodnoty  $M_w$  aj polydisperzity maximum a na obr. 4 je zreteľný posun k podielom s vyššími hodnotami  $M_w$  a vznik kondenzovaného podielu.

Podľa viacerých autorov (TJEERDSMA *et al.* 1998, SIVONEN *et al.* 2002 WEILAND, GUYONNET 2003, WIKBERG, MAUNU 2004) pri termickom pôsobení na drevo dochádza k degradačným aj kondenzačným reakciám. Podľa našich predchádzajúcich prác pri miernejších podmienkach prevládajú degradačné reakcie, pri ktorých sa štiepia väzby v ligníne, čím vznikajú reaktívne miesta, ktoré podliehajú pri vyšších teplotách kondenzačným reakciám a to buď medzi fragmentmi lignínu alebo aj s degradačnými produktmi sacharidov (napr. 2-furaldehyd, formaldehyd ap.).

V tejto práci sme zistili, že pri teplotách nad 200 °C (221, 237, 258 a 271 °C) klesajú hodnoty  $M_w$  aj polydisperzity v izolovaných lignínoch a to napriek predpokladu, že pri kondenzačných reakciách sa bude mólová hmotnosť lignínu zvyšovať. Tento jav je možné vysvetliť tým, že skondenzovaná časť makromolekuly lignínu nie je rozpustná v dioxáne a pri izolácii dioxánového lignínu sa vyextrahuje len neskondenzovaná časť lignínu z termicky upraveného dreva. Potvrdzujú to aj výsledky stanovenia TAPPI lignínu (vzrastajú pri uvedených teplotách pôsobenia) a pokles výťažkov dioxánových lignínov. Z grafov distribúcie mólových hmotností (obr. 3 a 4) vidno degradáciu vysokomolekulových podielov a vznik frakcií s nižšími hodnotami mólových hmotností. Pri experimente, kde sa na smrekové drevo pôsobilo pri podobných teplotách, ale kratší časový interval (KAČÍKOVÁ *et al.* 2008) sa zistili podobné zmeny ako pri tejto práci ale pri podobných teplotách mala na priebeh degradačných aj kondenzačných reakcií veľký vplyv dĺžka termického pôsobenia. SHABAKA *et al.* (1990) termicky upravovali lignín pri rôznych teplotách a časových intervaloch a zistili,

že kondenzačné reakcie vzrastajú pri vyšších teplotách a pri predĺženom intervale pôsobenia, čo je v súlade s našimi výsledkami.

## ZÁVER

Zo získaných výsledkov po termickej degradácii smrekového dreva v oblasti teplôt 110–270 °C vyplýva:

- úbytok na hmotnosti značne stúpa po dosiahnutí teploty 200 °C,
- zvyšovanie teploty spôsobuje nárast množstva látok extrahovaných zmesou benzén-  
etanol,
- výťažok TAPPI lignínu sa zvyšuje najmä nad teplotou 200 °C, výťažky dioxánového  
lignínu sa znižovali,
- mólová hmotnosť dioxánového lignínu klesá pri nižších teplotách, neskôr vzrastá  
v dôsledku kondenzačných reakcií,
- pri teplotách nad 200 °C prebiehajú kondenzačné aj degradačné reakcie a extrahovaná  
časť dioxánového lignínu má nižšiu mólovú hmotnosť ako pôvodný dioxánový lignín  
z termicky neupraveného dreva.

## LITERATÚRA

- BUBENÍKOVÁ, T, VEĽKOVÁ, V. 2007. Prchavé produkty termickej degradácie dreva. In *Delta*, 1(2): 18–20.
- BUČKO, J., KLAUDOVÁ, A., KAČÍK, F. 1994. Vakuumtrocknung des Laub und Nadelholzes. In *Theorie und Praxis der Vakuum-Schnittholz-trocknung*, Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 96–104.
- FENGEL, D., PRZYKLENK, M. 1970. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C - Fünfte Mitteilung : Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz. In *Holz Roh- Werkstoff*, 28(7): 254–263.
- GOSSELINK, R. J. A., KROSSE, A. M., VAN DER PUTTEN, J.C., VAN DER KOLK, J. C., DE KLERK-ENGELS, B., VAN DAM, J. E. G. 2004. Wood preservation by low-temperature carbonisation. In *Ind Crops Prod.*, 9: 3–12.
- HAKKOU, M., PETRISSANS, M., ZOULALIAN, A., GERARDIN, P. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polym Degrad Stab.*, 89: 1–5.
- HORBAJ, P. 1997. Model of the kinetics of biomass pyrolysis. In *Drevársky výskum*, 42: 15–23.
- INARI, G. N., MOUNGUENGUI, S., DUMARCAÏ, S., MATHIEU, P., GERARDIN, P. 2007. Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. In *Polymer Degradation and Stability*, 92: 997–1002.
- KAČÍK, F., SOLÁR, R., BALOGHOVÁ, D. 1995. Analysis of lignin nitrobenzene oxidation products by high performance liquid chromatography (HPLC). In *Drevársky výskum*, 40: 13–20.
- KAČÍK, F., MARKOVÁ, I., OSVALD, A. 1999: The changes of lignin in burning process of spruce wood. In *Cellulose Chemistry and Technology*, 33(3–4): 267–275.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., GIERTLOVÁ, Z. 2000: Chemical and physico-chemical changes of lignin, cellulose, and hemicelluloses during thermal degradation of wood. In *Wood and Fire Safety 2000*, s. 143–150.
- KAČÍK, F., GIERTLOVÁ, Z., MARKOVÁ, I., OSVALD, A., ČUNDERLÍK, I. 2001: *Vplyv horenia na chemické a mikroskopické zmeny smrekového dreva*. Vedecké štúdie 2/2001/B. Zvolen: TU vo Zvolene, 85 s. ISBN 80-228-1034-7.
- KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KAČÍKOVÁ, D. 2007a: Zmeny štruktúry lignínu pri termickom pôsobení na smrekové drevo (Alterations of lignin structure at thermal loading of spruce wood). In *Acta Facultatis – Xylogogiae*, XLIX(1): 35–43.
- KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KAČÍKOVÁ, D. 2007b: Spruce wood lignin alteration after infrared heating at different wood moistures. In *Cellulose Chem. Technol.*, 40(8): 643–648.

- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2008. Vplyv termického pôsobenia na lignín smrekového dreva. In *Acta Facultatis Xylogiae*, L(1): 65–72.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KOŠÍKOVÁ, B. 2008. Influence of fire on spruce wood lignin changes. In *Wood Research*, 53(4): 95–103.
- KAMDEM, D. P., PIZZI, A., JERMANNAUD, A. 2002. Durability of heat-treated wood. In *Holz Roh Werkst.*, 60: 1–6.
- LAUROVÁ, M., KUČEROVÁ, V. 2004a. Parciálna hydrolyza bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) varením. Časť I. Zmeny hlavných zložiek dreva. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*, s. 71–75.
- LAUROVÁ, M., KUČEROVÁ, V. 2004b. Parciálna hydrolyza bukového dreva (*Fagus sylvatica* L.) varením. Časť II. Tvorba deštruktívnych produktov sacharidov a lignínu. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva*, s. 76–81.
- METSÄ-KORTELAINEEN, S., ANTIKAINEN, T., VITTANIEMI, P. 2006. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170 °C, 190 °C, 210 °C and 230 °C. In *Holz Roh Werkst.*, 64: 192–197.
- NAKANO, T., MIYAZAKI, J. 2003. Surface fractal dimensionality and hygroscopicity for heated wood. In *Holzforchung*, 57: 289–294.
- NUOPPONEN, M., VUORINEN, T., JAMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. In *J. Wood Chem. Technol.* 24: 13–26.
- REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. *Termodrevo – príprava, vlastnosti a aplikácie*. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6.
- SANTOS, J. A. 2000. Mechanical behaviour of eucalyptus wood modified by heat. In *Wood Sci Technol.*, 34: 39–43.
- SHABAKA, A. A., NADA, A. M. A., FADLY, M. 1990. Infrared spectroscopic study of thermally treated lignin. In *Journal of Materilas Science*, 25: 2925–2928.
- SIVONEN, H., MAUNU, S. L., SUNDHOLM, F., JÄMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2002. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. In *Holzforchung*, 56: 648–654.
- TJEERDSMA, B. F., BOONSTRA, M., PIZZI, A., TEKELY, P., MILITZ, H. 1998. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. In *Holz Roh Werkst.*, 56: 149–153.
- WEILAND, J. J., GUYONNET, R. 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. In *Holz Roh Werkst.*, 61: 216–220.
- WIKBERG, H., MAUNU, S. L. 2004. Characterization of thermally modified hard and softwoods by CP/MAS <sup>13</sup>C NMR. In *Carbohydr Polym.*, 58: 461–466.
- WINDEISEN, E., STROBEL, C., WEGENER, G. 2007. Chemical changes during production of thermo-treated beech wood. In *Wood Sci. Technol.*, 41: 523–536.
- YILDIZ, S., GEZER, E. D., YILDIZ, U. C. 2006. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. In *Build Environ.*, 41: 1762–1766.

#### Pod'akovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (granty 1/0436/09, 1/0490/09).

#### Adresa autorov

doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.  
 Katedra protipožiarnej ochrany, Drevárska fakulta  
 Technická univerzita vo Zvolene  
 T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika  
 kacikova@vsld.tuzvo.sk

prof. RNDr. František Kačík, PhD.,  
 Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta  
 Technická univerzita vo Zvolene  
 T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika