

Vpliv toplotne obdelave na sorpcijske lastnosti lesa

Effect of thermal treatment on sorption characteristic of wood

avtorji **Željko GORIŠEK, Aleš STRAŽE, Robert JENE**, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

izvleček/Abstract

Delovanje lesa v nihajočih klimatskih razmerah je odvisno tudi od njegovih sorpcijskih lastnosti, ki se med predelavo in obdelavo lesa lahko spreminjajo. S simulacijo termične obdelave lesa pri treh temperaturah ($T_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $T_3 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) in z dvema trajanjema pregrevanja ($t_1 = 5\text{ min.}$ in $t_2 = 10\text{ min.}$) smo proučevali njihov vpliv na sorpcijske karakteristike, kot se odražajo v doseganju ravnovesnih vlažnosti v postopkih desorpcije in adsorpcije na petih stopnjah relativne zračne vlažnosti ($\varphi_1 = 20\%$, $\varphi_2 = 33\%$, $\varphi_3 = 44\%$, $\varphi_4 = 65\%$ in $\varphi_5 = 88\%$). Poleg razlik med adsorpcijo in desorpcijo se je kot statistično značilni dejavnik na celotnem higroskopskem območju izkazala še temperatura, pri visokih vlažnostih pa tudi čas, začetna vlažnost in nekatere interakcije. Sorpcijske izoterme so bile prilagojene tudi matematičnemu modelu (Dent, BET, GAB).

Shrinkage and swelling of wood in changing climate conditions depends on their sorption characteristics. This can be changed during different processes and treatments. As thermal treatment is one of the most effective the influence of temperature ($T_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

in $T_3 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) and time ($t_1 = 5\text{ min.}$ in $t_2 = 10\text{ min.}$) of treatment on equilibrium moisture content (EMC) of wood during desorption and adsorption process at five level of relative humidity ($\varphi_1 = 20\%$, $\varphi_2 = 33\%$, $\varphi_3 = 44\%$, $\varphi_4 = 65\%$ in $\varphi_5 = 88\%$) were examined. Sorption capacity decreased as temperature increased in all humidity range and at the higher level of humidity also other parameters were statistically significant. Dent model of sorption isotherms was fitted to experimental data.

Ključne besede: ravnovesna vlažnost lesa, sorpcijske izoterma in histereza, toplotna obdelava, modeli sorpcije

Keywords: equilibrium moisture content, sorption isotherms and hysteresis, thermal treatment, sorption models

UVOD

Les je zaradi svoje specifične kemične zgradbe in velike notranje površine sten higroskopov, zato v nihajočih klimatskih spremembah niha tudi lesna vlažnost. V stabilnih razmerah doseže les higroskopsko ravnovesje oziroma lesno ravnovesno vlažnost (u_r). Vsebnost higroskopne oz. vezane vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki jih lahko zasedejo vodne molekule. Odvisnost ravnovesne vlažnosti od relativne zračne vlažnosti izražamo s sorpcijskimi krivuljami, ki jih dobimo s postopnim uravnovešanjem v padajočih (sušenje - desorpcija) oz. v naraščajočih (navlaževanje - adsorpcija) relativnih zračnih vlažnostih. Pri konstantni temperaturi so sorpcijske izoterme sigmoidne in tvorijo histerezo zanko. Razlike v higroskopnosti in v sorpcijskih izotermah so posledica variabilne kemične zgradbe lesa, deleža mikro-razpok v celični steni, gostote, morebitnih predhodnih hidrotermičnih postopkov in napetostnih stanj.

V lesnopredelovalni industriji se srečujemo z vrsto postopkov, ki vplivajo na sorpcijske karakteristike. Najpogosteje se pri tem omenjajo hidrotermične obdelave lesa pred krivljenjem

ali sušenjem, vendar se z učinkovanjem visokih temperatur srečamo tudi v nadaljnji predelavi (visokotemperaturno lepljenje, sušenje premaznih sredstev ipd.), ki ravno tako vpliva na kasnejše ravnovesno stanje oziroma vlažnost.

S simulacijo uporabe visokih temperatur v lesni predelavi smo skušali na celotnem higroskopskem območju ovrednotiti vpliv temperature, časa tretiranja in vlažnosti lesa med obdelavo na ravnovesno vlažnost, sorpcijsko histerezo in dimenzijsko stabilnost lesa.

IZHODIŠČE

Higroskopski potencial posameznih komponent lesa je odvisen od razpoložljivih sorpcijskih mest, ki jih predstavljajo predvsem proste hidroksilne skupine. Teh je največ pri drevesasto razvejanih hemicelulozah, medtem ko so pri celulozi dostopne le skupine na površini kristalitov in skupine v prehodnih amorfnih področjih. Zaradi največjega deleža prispeva k celotni sorpciji še vedno največ celuloza (pribl. 47 %), nato sicer najbolj higroskopske hemiceluloze 37 % in najmanj lignin 16 % (CHRISTENSEN IN KELSEY, 1959). Na zgornjem higroskopskem območju na sorpcijske lastnosti vplivajo tudi nizkomolekularne jedrovinške snovi - polifenoli (flavonoidi, lignani, tanini), ki se inkrustrirajo v celično steno in "zasedejo" prostor vezani vodi (WANGAARD IN GRANADOS, 1967, CHOONG IN ACHMADI, 1991). Posledica tega je nižja ravnovesna vlažnost jedrovine. Nekatere jedrovinške snovi se pri višjih temperaturah raztopijo v adsorbirani vodi in tako prispevajo k večji higroskopsnosti lesa. Nekoliko večjo higroskopsnost izkazuje parenhimsko tkivo, ki ima večji delež pektina.

Načelno razdelimo sorpcijske izoterme v tri območja:

- V območju nizkih vlažnosti sprejme vsako sorpcijsko mesto po eno vodno molekulo - prevladuje mehanizem monomolekularne (kemi-) sorpcije (od absolutne suhosti do ravnovesja z relativno zračno vlažnostjo (od 20 do 30 %) (NIEMZ, 1993). Hitrost spremembe ravnovesne vlažnosti z vlažnostjo pada.
- Pri nekoliko višjih vlažnostih se molekule vode vežejo tudi v več plasteh (kvazilinearno območje). Molekule vode reagirajo druga z drugo in medsebojno tvorijo skupine (HAO IN AVRAMIDIS, 2000) ter prehajajo v dinamično ravnovesje, ko se vezalna energija med sorpcijskimi mesti izenači. Hitrost sprememb ravnovesne vlažnosti je konstantna.
- V zgornjem higroskopskem območju prihaja do zapolnjevanja mikrorazpok v celični steni (LOSKUTOV, 2000) in tudi do kapilarne kondenzacije (KOLLMANN IN SCHNEIDER 1963, SIMPSON, 1973). Vodne molekule se združujejo v večje skupine - grozde ("clusters"), hkrati slabi vez med hidroksilno skupino in prvo vezano vodno molekulo, zato se skupine vodnih molekul premeščajo kot celote (HARTLY IN AVRAMIDIS, 1993, KHALI IN RAWAT, 2000).

Mnogi modeli sorpcije se dopolnjujejo in prepletajo (SIMPSON, 1973, SKAAR, 1988, BALL ET AL., 2001, NAKANO, 2003).

Za neskladje med ravnovesno vlažnostjo, dobljeno v procesu adsorpcije in desorpcije (razmerje u_A/u_D), je več vzrokov. Zaradi počasne prerazporeditve vodnih molekul, ki jim nasprotuje še nabrekovalni tlak, je uravnotežanje dolgotrajno, klimatske razmere pa se pogosto spremenijo še pred dose-

ženim popolnim ravnovesjem (SKAAR, 1972). Pri postopnem uravnovešanju na več sorpcijskih intervalih je doseženo večje histerezo razmerje (PRICHANADA, 1966). Neskladje pripisujemo tudi polarnim hidroksilnim skupinam, ki se med sušenjem približajo in medsebojno tvorijo vodikove vezi. Pri navlaževanju tako niso takoj dostopne vodnim molekulam, zato je ravnovesna vlažnost adsorpcije nižja. Razlog za pojav histereze je tudi v energijskih izgubah zaradi plastičnega preoblikovanja pri spremembi vlažnosti (BARKAS, 1949 iz SKAARA, 1988)) in v območju visokih vlažnostih tudi v kapilarni kondenzaciji (SKAAR, 1988, SHMULSKY ET AL., 2001).

Histerezo zanka je zaključena, najbolj odprta pa je v območju najpogostejših klimatskih nihanj, t.j. v sredini higroskopskega območja ($\varphi = 60$ do 80 %); pri listavcih je $u_A/u_D = 0,770$ do $0,849$, pri iglavcih med $0,785$ in $0,844$, pri holocelulozi $0,86$ in pri ligninu $0,78$ (STAMM, 1964). Pri poviševani temperaturi se ravnovesna vlažnost znižuje (OKOH IN SKAAR, 1980, LENTH IN KAMKE 2001), gibljivost vezane vode se povečuje, močnejše začne nihati celulozna kristalna rešetka, poveča se plastičnost, vezi med sosednjimi celuloznimi molekulami pa slabijo, zato se razlike v vezavi med adsorpcijo in desorpcijo zmanjšujejo. Zaradi termične dilatacije se razširi prostor v celični steni kar omogoča večjo gibljivost vezane vode, zmanjša pa se tudi diferencialna sorpcijska toplota (SKAAR, 1972).

Temperatura ima na vlažnostno ravnovesje trenutni in trajni učinek. Trenutni vpliv se kaže na povišani aktivnosti vezane vode, kar povzroči pri nespremenjeni relativni zračni vlažnosti zmanjšanje higroskopsnosti lesa. Pri temperaturah nad 100 °C ravnovesna

vlažnost pada še hitreje, ker se hitro znižuje relativna zračna vlažnost.

Trajni učinek pojasnjujemo s hidrolizo v blagem kislem mediju, kjer nastane depolimerizacija lesnih komponent in formiranje nizkomolekularnih topnih snovi. Spremembe so v svežem lesu v primerjavi z osušenim nekajkrat hitrejše. Prav tako razgradnja hitro narašča z naraščajočo temperaturo (HILLIS, 1984). Zmanjšanje deleža ogljikovih hidratov je veliko večje pri termični obdelavi lesa pod vodo kot pri segrevanju v zraku (KÜRSCHNER IN MALCEROVA, 1965). FENGEL IN WEGENER (1984) pripisujeta prve kemične spremembe pri temperaturi 100 °C termični razgradnji 4-O-metilglukoronoksilana. Hidrolizo katalizirajo kationi, ki nastajajo med disociacijo organskih kislin (mravljične in očetne) (MALCER, 1976), ki izvirajo iz polioznih acetilnih skupin (KUBINSKY IN IFJU 1973, CONNER, 1984). BURMESTER (1975) predvideva, da razgradni produkti izhlapijo ali difundirajo iz celične stene, kar sta potrdila tudi POBLETE IN ROFAEL (1985). Stabilnejše komponente zaprejo nastale odprtine in gradijo med seboj močnejše kemične vezi, les pa je zato manj higroskopnen in je stabilnejši.

V lesu poteka več vzporednih, zaporednih in prepletajočih kemičnih reakcij razgradnje višjih sladkorjev, pektinov in poliglukuronskih kislin v polimere z nižjo stopnjo polimerizacije in delno celo v monomerne sladkorne enote. Razgradnja je najbolj opazna v srednji lameli in zunanem sloju sekundarne stene, vendar pa je skozi lumne zelo izpostavljen tudi notranji sloj sekundarne sten in bradavičasti sloj (KUBINSKY, 1971), ki nabrekata v celične lumne.

Rezultat termične razgradnje so tudi masne izgube in večji volumenski skrček (GORIŠEK, 1987) ter povečanje

tlačnih napetosti v celični steni in večje število razpok (KUBINSKY, 1971). Razpoke nastanejo med zunanjim in srednjim slojem sekundarne stene, najbolj izrazito na konceh celic, kjer je izrazitejša tudi krčenje. Dolgotrajnejši vplivi visokih temperatur povzročijo tudi zmanjšanje večine fizikalnih ter mehanskih lastnosti.

MATERIAL in METODA

Vpliv postopkov termične obdelave na sorpcijske karakteristike smo proučevali na bukovini, znani po dobro izraženih sorpcijskih karakteristikah ($s = 0,21 \%$) in dimenzijski nestabilnosti ($q_T = 0,41 \%$, $q_R = 0,21 \%$, $h_T = 0,073 \%$, $h_R = 0,043 \%$). Motečemu vplivu predhodnih hidrotermičnih postopkov (npr. sušenju) smo se izognili s previdnim sušenjem lesa na prostem. Zaradi predvidenega učinka tudi začetne lesne vlažnosti smo vzorce uravnovesili na višjo ($u \approx 15,4 \%$) in nižjo ($u \approx 8,5 \%$) vlažnost. Od petih vzporednih vzorcev (dim. 6(R) x 60(T) x 120(L) mm) je eden ostal kot kontrolni netretiran (P1), drugi štirje pa so bili izpostavljeni različnim postopkom termične obdelave (pregl. 1). Vsak postopek smo izvedli v 20 ponovitvah, 10 za kasnejši postopek desorpcije (s_D) in 10 za adsorpcijo (s_A). Raziskava je bila zasnovana kot mešani faktorski poskus s štirimi proučevanimi dejavniki (T - temperatura termične obdelave, t - čas termične obdelave, u_z - začetna vlažnosti in s - smer uravnovešanja).

Simulacijo toplotne obdelave smo izvedli v hidravlični stiskalnici (s tlakom 0,5 N/mm²) pri treh temperaturah ($T_1 = 20 \text{ °C}$, $T_2 = 100 \text{ °C}$ in $T_3 = 180 \text{ °C}$) in z dvema trajanjema pregrevanja oziroma stiskanja ($t_1 = 5 \text{ min}$ in $t_2 = 10 \text{ min}$).

Po obdelavi smo vzorce pri temperaturi $20 \pm 1 \text{ °C}$ postopoma uravnovešali na petih relativnih zračnih vlaž-

□ **Preglednica 1.** Temperature in trajanje obdelave bukovih vzorcev posameznih termičnih postopkov.

Table 1. Temperature and time of thermal treatment of beech wood samples.

Postopek	Temperatura obdelave	Čas obdelave
P1	20 °C	5 min.
P2	100 °C	5 min.
P3	100 °C	10 min.
P4	180 °C	5 min.
P5	180 °C	10 min.

nostih, doseženimi z nasičenimi solnimi raztopinami ($\text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow \varphi = 20 \pm 1 \%$; $\text{MgCl}_2 \rightarrow \varphi = 33 \pm 1 \%$; $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \varphi = 44 \pm 1 \%$; $\text{NaNO}_2 \rightarrow \varphi = 65 \pm 1 \%$ in $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \varphi = 88 \pm 1 \%$). Ravnovesna stanja smo določali v postopku desorpcije in adsorpcije.

Izmerjene ravnovesne vlažnosti desorpcije in adsorpcije smo prilagodili matematičnemu modelu po Dentu (SKAAR, 1988) (en 1), ki smo ga prevedli v kvadratno zvezo (en 2),

$$u = \frac{u_0 \cdot b_1 \cdot h}{(1 - b_2 \cdot h)(1 - b_2 \cdot h + b_1 \cdot h)} \quad (\text{en 1})$$

$$\frac{h}{u} = A + B \cdot h - C \cdot h^2, \quad (\text{en 2})$$

kjer se koeficienti A, B in C izražajo:

$$A = \frac{1}{u_0 b_1}, B = \frac{(b_1 - b_2)}{u_0 b_1}, C = \frac{(b_1 b_2 - b_2^2)}{u_0 b_1} \quad (\text{en 3a, b, c})$$

Konstanta vlažnosti monomolekularne sorpcije (u_0) in konstanti ravnotežja (b_1 in b_2) pa se tako izražajo:

$$u_0 = \frac{1}{A b_1}, b_1 = 2b_2 + \frac{B}{A}, b_2 = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A}, \dots \quad (\text{en 4a, b, c})$$

V zgornjih enačbah so A, B in C koeficienti kvadratne enačbe, u_0 , b_1 in b_2

konstante Dentovega modela, u vlažnost lesa in h vodna aktivnost ali relativna zračna vlažnost.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Povprečne ravnovesne vlažnosti po vseh postopkih termične obdelave so sledile sorpcijski histerezi, višja ($u_{z1} = 8,5 \%$, KV 2,09 %) (pregl. 2) in nižja ($u_{z2} = 15,4 \%$, KV 7,25 %) (pregl. 3) začetna vlažnost pa nista značilno vplivali na ravnovesna stanja. Največje razlike med ravnovesnimi vlažnostmi adsorpcije in desorpcije so bile v sredini higroskopskega območja pri "normalni" relativni zračni vlažnosti ($\varphi = 65 \%$; st. vpliv $\approx +60$) (sl. 7). V bolj suhem ($\varphi = 20 \%$) (sl. 4) in vlažnem ($\varphi = 88 \%$) (sl. 8) območju so se razlike zmanjšale (st. vpliv $\approx +20$) in nakazujejo zaključeno histerezno zanko, kot to navajata tudi OKOH IN SKAAR (1980). Tudi prilagoditveni Dentovi modeli sorpcijskih izoterm kažejo na največje razlike v kvazilenearnem delu krivulje pri vseh temperaturah obdelavah (sl. 1 do 3).

Od proučevanih dejavnikov je imela temperatura termične obdelave v celotnem higroskopskem območju največji vpliv na doseženo ravnovesno vlažnost lesa. Tako v postopkih desorpcije kot tudi adsorpcije so se ravnovesne vlažnosti pri višjih temperaturah obdelave zniževale. Znižanje pripisujemo trajnemu učinku delne razgradnje (FENGEL IN WEGENER 1984; HILLIS, 1984) in izpiranju ali izhlapevanju najbolj higroskopskih komponent iz lesa (BURMESTER 1975). Pri višjih vlažnostih je vpliv močnejši, saj se je standardiziran vpliv temperature iz povprečnih -30 (sl. 4 do 7) pri $\varphi = 88 \%$ povečal na -50 (sl. 8). Kratki postopki termične obdelave, kot smo jih simulirali v našem primeru, so presegli vpliva sorpcijske histereze le pri visokih vlažnostih. Tako je ravnovesna

□ **Preglednica 2.** Povprečne ravnovesne vlažnosti (u_r) kontrolnih vzorcev (P1) in termično obdelanih (P2 do P5) pri nižji začetni vlažnosti ($u_{z1} = 8,5 \%$) v postopku desorpcije (s_D) in adsorpcije (s_A) dosežene pri petih relativnih zračnih vlažnostih ($\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Table 2. Average EMC untreated (P1) and treated (P2 do P5) samples with lower initial moisture content ($u_{z1} = 8,5 \%$) during desorption (s_D) and adsorption (s_A) attained at five level of relative humidity ($\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% , $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Postopek	Sorpcija	$\varphi = 20 \%$	$\varphi = 33 \%$	$\varphi = 44 \%$	$\varphi = 65 \%$	$\varphi = 88 \%$
		$u_r(\text{se}=0,027)$	$u_r(\text{se}=0,029)$	$u_r(\text{se}=0,033)$	$u_r(\text{se}=0,039)$	$u_r(\text{se}=0,053)$
P1	s_A	6,1	7,0	8,6	11,0	16,4
	s_D	6,6	7,9	10,1	13,3	17,6
P2	s_A	5,8	6,7	8,0	9,7	15,1
	s_D	6,5	7,8	9,7	12,4	16,3
P3	s_A	5,6	6,5	7,9	9,6	15,0
	s_D	6,5	7,7	9,6	12,2	15,5
P4	s_A	3,6	4,6	6,1	8,6	14,7
	s_D	6,1	7,2	9,2	12,0	15,4
P5	s_A	3,6	4,4	6,1	8,5	14,3
	s_D	6,0	7,1	9,1	11,7	14,9

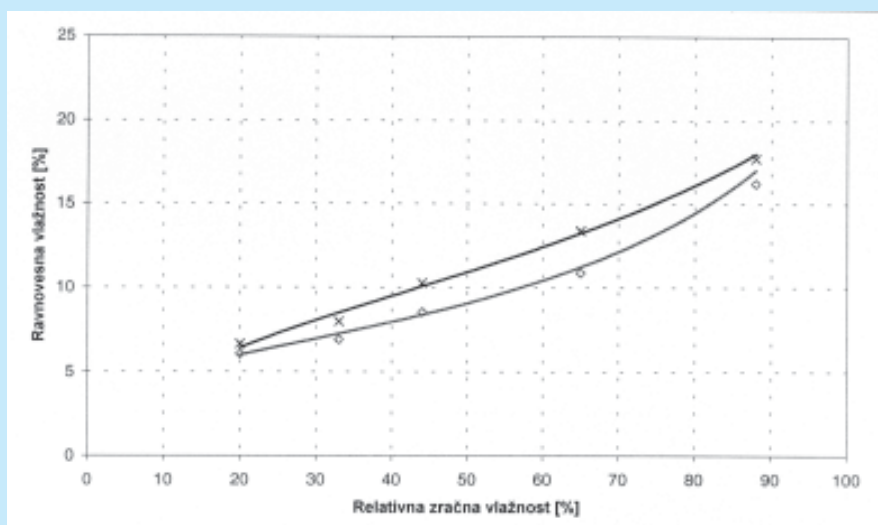
*standardni odklon

□ **Preglednica 3.** Povprečne ravnovesne vlažnosti (u_r) kontrolnih vzorcev (P1) in termično obdelanih (P2 do P5) pri nižji začetni vlažnosti ($u_{z1} = 15,4 \%$) v postopku desorpcije (s_D) in adsorpcije (s_A) dosežene pri petih relativnih zračnih vlažnostih ($\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

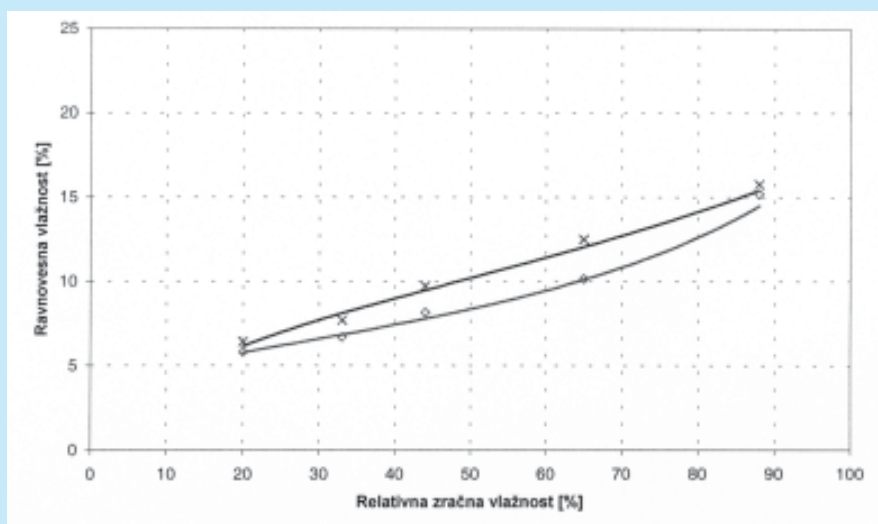
Table 3. Average EMC untreated (P1) and treated (P2 do P5) samples with higher initial moisture content ($u_{z2} = 15,4 \%$) during desorption (s_D) and adsorption (s_A) attained at five level of relative humidity ($\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Postopek	Sorpcija	$\varphi = 20 \%$	$\varphi = 33 \%$	$\varphi = 44 \%$	$\varphi = 65 \%$	$\varphi = 88 \%$
		$u_r(\text{se}=0,025)$	$u_r(\text{se}=0,026)$	$u_r(\text{se}=0,029)$	$u_r(\text{se}=0,040)$	$u_r(\text{se}=0,069)$
P1	s_A	6,0	6,8	8,5	10,8	16,0
	s_D	6,7	8,0	10,4	13,5	17,9
P2	s_A	5,9	6,8	8,3	10,6	15,5
	s_D	6,4	7,7	9,9	12,8	16,0
P3	s_A	5,9	6,8	8,4	10,7	15,2
	s_D	6,3	7,5	9,7	12,6	15,3
P4	s_A	3,6	4,5	6,0	8,3	14,4
	s_D	6,0	7,0	9,1	11,7	14,7
P5	s_A	3,5	4,4	5,8	8,1	14,1
	s_D	5,8	6,8	8,9	11,5	14,4

*standard odklon



- **Slika 1.** Povprečne ravnovesne vlažnosti pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri $\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% za kontrolnih vzorcev (P1) ter izravnava s sorpcijskimi izotermami po Dentovem modelu za desorpcijo in adsorpcijo. **Figure 1.** Average EMC at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\varphi = 20, 33, 44, 65$ and 88% for untreated simples (P1) and fitted curves after Dent model for adsorption and desorption.



- **Slika 2.** Povprečne ravnovesne vlažnosti pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri $\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% za termično obdelane vzorcev pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P2 in P3) ter izravnava s sorpcijskimi izotermami po Dentovem modelu za desorpcijo in adsorpcijo. **Figure 2.** Average EMC at $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\varphi = 20, 33, 44, 65$ and 88% for treated simples at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P2 and P3) and fitted curves after Dent model for adsorption and desorption.

vlažnost procesa desorpcije najdrastičnejšega postopka ($T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $t = 10\text{ min.}$) nižja od ravnovesne vlažnosti adsorpcije neobdelanega vzorca le pri relativni zračni vlažnosti 88% (sl. 8). Interakcija temperature in smeri navlaževanja (ad- in desorpcija), ki je med vsemi pari poskusnih dejavnikov največja, na večjem delu higroskopskega območja vpliva na ravnovesno vlažnost pozitivno ($+5 \leq \text{st. vpliv} \leq +15$; sl. 4 do 7), pri najvišji vlažnosti ($\varphi = 88\%$) pa je njun učinek negativen (sl. 8). Obdelovanje lesa z višjimi temperaturami ima večji vpliv na ravnovesno vlažnosti, dosežene v postopkih navlaževanja (adsorpcija) kot pa sušenja (desorpcije).

Kljub za hidrotermične postopke uporabljenim kratkim časom obdelave je tudi trajanje statistično značilno vplivalo na ravnovesno vlažnost, vendar pa le z bistveno manjšim učinkom kot temperatura. Trajanje je negativno vplivalo na doseženo ravnovesno vlažnost, najizraziteje pri relativnih zračnih vlažnostih 33% , 65% in 88% (sl. 5, 7 in 8). Očitno trajanje povečuje stopnjo razgradnje nestabilnih komponent, kar se kaže tudi na izgubi mase, povečanem sušilničnem skrčku in večji nominalni gostoti termično obdelanega lesa, kajti volumenski skrček je izrazitejši od zmanjšanja mase (GORIŠEK, 1987). Trajno zmanjšanje higroskopsnosti je najočitnejše pri visokih vlažnostih. Znižanje ravnovesnih vlažnosti lahko ustrezno pojasnimo tudi s trditvami SCHMIDTA (1982), da se po termični obdelavi nekoliko poveča delež bolj hidrofobnega lignina, verjetno le na račun izluženih polioz, hkrati pa se zblížajo mikrofibrile in tvorijo medsebojne vezi ter tako zmanjšajo število prostih polarnih skupin.

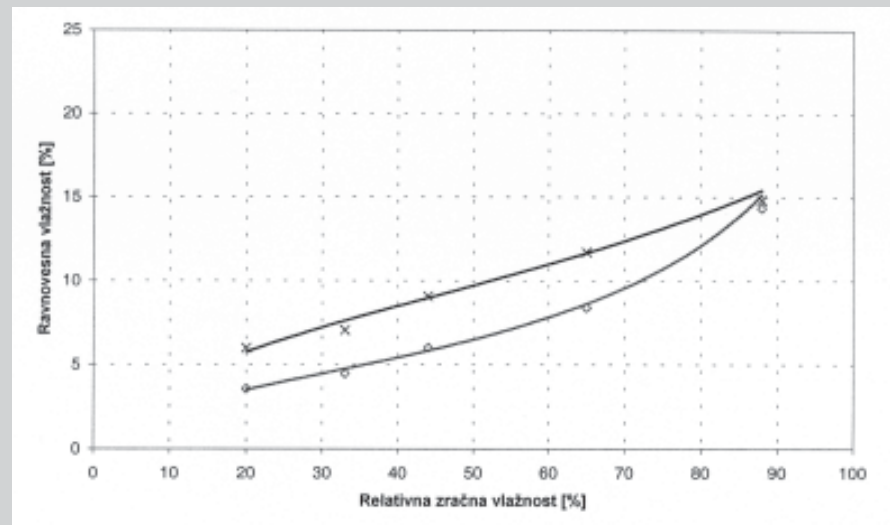
Čprav so povprečne vrednosti ravnovesnih vlažnosti lesa, ki je imel med postopki termične obdelave višjo za-

četno vlažnost, so se izkazale kot statistično značilne le pri uravnotežanju pri najvišji relativni zračni vlažnosti ($\varphi = 88\%$) (sl. 8). Manjši vpliv vlažnosti lesa med termičnim postopkom si razlagamo z neizrazito razliko začetnih vlažnosti, ki je bila povprečno le 6,9 %, obe začetni vlažnosti pa sta bili v sredini higroskopskega območja. Tako med postopkom ni nastala izrazitejša razgradnja higroskopskih komponent.

Vzajemni učinek temperature in trajanja pojasnjujemo s stopnjo razgradnje, ki se z intenzivnostjo postopka, to pa je z višjo temperaturo in daljšim trajanjem, povečuje. Naraščanje temperature in podaljševanje postopka se izkaže za statistično značilno le v zgornjem higroskopskem območju ($\varphi > 65\%$) (sl. 7 in 8). Znižanje ravnovesne vlažnosti je tu občutnejše.

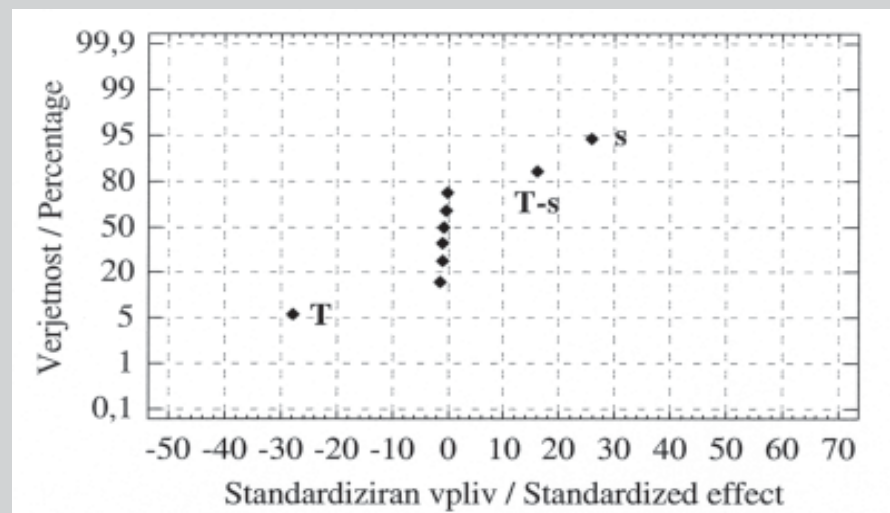
SKLEP

Očitno je trajni učinek termične obdelave lesa na ravnovesne vlažnosti odvisen od intenzivnosti postopka, kot ga definirata temperatura in trajanje. Pri višjih temperaturah in daljših časih obdelave je moč zaznati tudi vpliv vlažnosti lesa (še posebno višjih), pri kateri se postopek izvaja. V finalni predelavi, ko les ni izpostavljen intenzivnejšim postopkom hidrotérmične obdelave, se je kot prevladujoč izkazal učinek temperature. Verjetno zaradi krajših časov obdelave tudi ta ni presegel razlik, kakršne so sicer razlike med ravnovesnima vlažnostma desorpcije in adsorpcije. Krajše, do 10-minutno segrevanje lesa ima statistično značilen učinek le pri višjih ravnovesnih stanjih. Največji vpliv večine poskusnih dejavnikov in njihovih interakcij je bil pri najvišji ravnovesni vlažnosti (pri $\varphi = 88\%$). Zmanjšanje števila sorpcijskih mest naj bi vplivalo na znižanje ravnovesnih vlažnosti v celotnem higroskopskem območju,

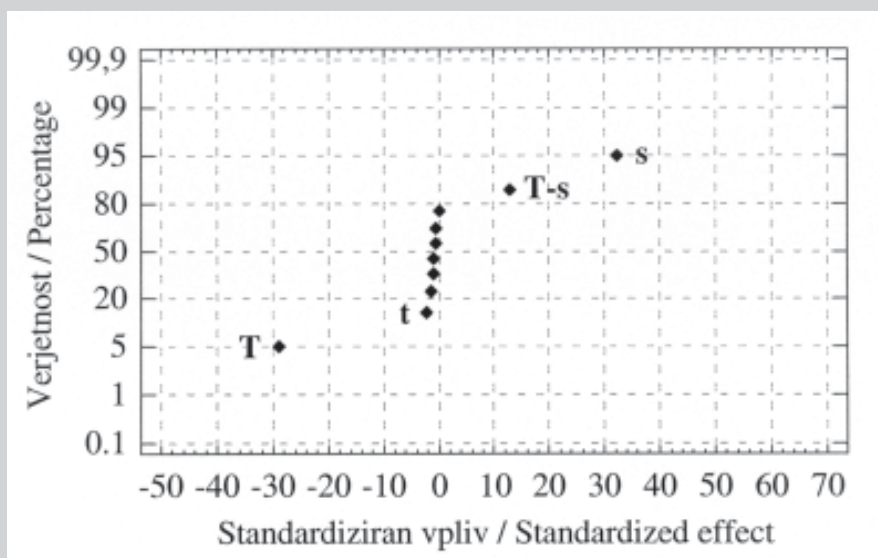


- **Slika 3.** Povprečne ravnovesne vlažnosti pri $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in pri $\varphi = 20, 33, 44, 65$ in 88% za termično obdelane vzorcev pri $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P2 in P3) ter izravnava s sorpcijskimi izotermami po Dentovem modelu za desorpcijo in adsorpcijo.

Figure 3. Average EMC at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\varphi = 20, 33, 44, 65$ and 88% for treated samples at $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (P2 and P3) and fitted curves after Dent model for adsorption and desorption.

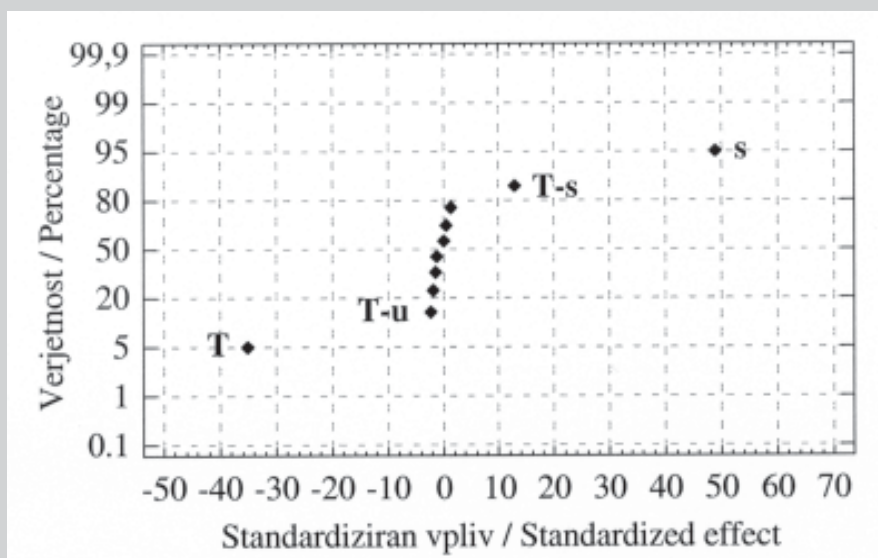


- **Slika 4.** Velikost in delež učinka proučevanih dejavnikov na ravnovesno vlažnost lesa pri 20% relativni zračni vlažnosti. Statistično značilen je vpliv sorpcije s , temperature T in njune interakcije $T-s$. **Figure 4.** Percentage and standardized effect of examined parameters on EMC at 20% relative humidity. Statistically significant are the effect of sorption s , temperature T and its interaction $T-s$.



□ Slika 5. Velikost in delež učinka proučevanih dejavnikov na ravnovesno vlažnost lesa pri 33 % relativni zračni vlažnosti. Statistično značilen je vpliv sorpcije s, temperature T, njune interakcije T-s in časa termične obdelave t.

Figure 5. Percentage and standardized effect of examined parameters on EMC at 33 % relative humidity. Statistically significant are the effect of time t; sorption s, temperature T and interaction of temperature and sorption T-s.



□ Slika 6. Velikost in delež učinka proučevanih dejavnikov na ravnovesno vlažnost lesa pri 44 % relativni zračni vlažnosti. Statistično značilen je vpliv sorpcije s, temperature T in interakcije temperature s sorpcijo T-s in začetno vlažnostjo lesa T-u.

Figure 6. Percentage and standardized effect of examined parameters on EMC at 44 % relative humidity. Statistically significant are the effect of sorption s, temperature T and interaction of temperature with sorption T-s and also with initial moisture content T-u.

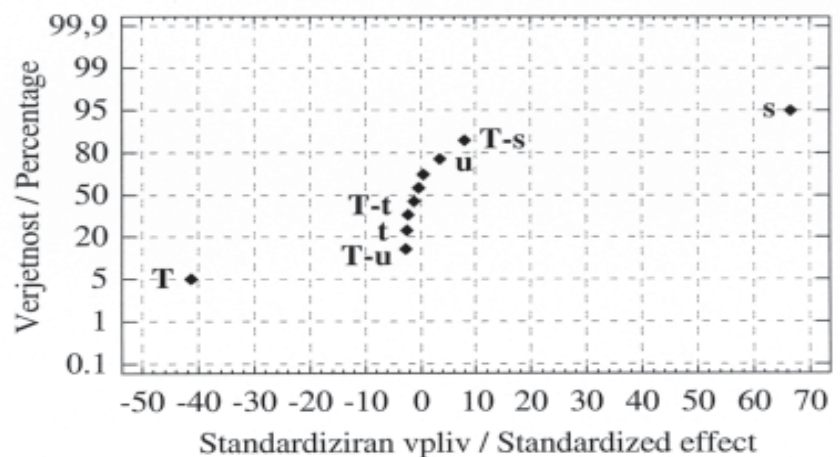
temu pa se v zgornjem delu pridruži še večja togost celične stene in manjše možnosti nabrekanja kot posledica tvorjenja vezi med zbližanimi mikro-fibrilami.

Manjša sorpcijska kapaciteta termično obdelanega lesa nekoliko poveča tudi njegovo dimenzijsko stabilnost, vendar pa ni zanemarljivo večje krčenje med postopkom toplotne obdelave, ki sovpada še z zmanjšanjem trdnostnih lastnosti. □

literatura

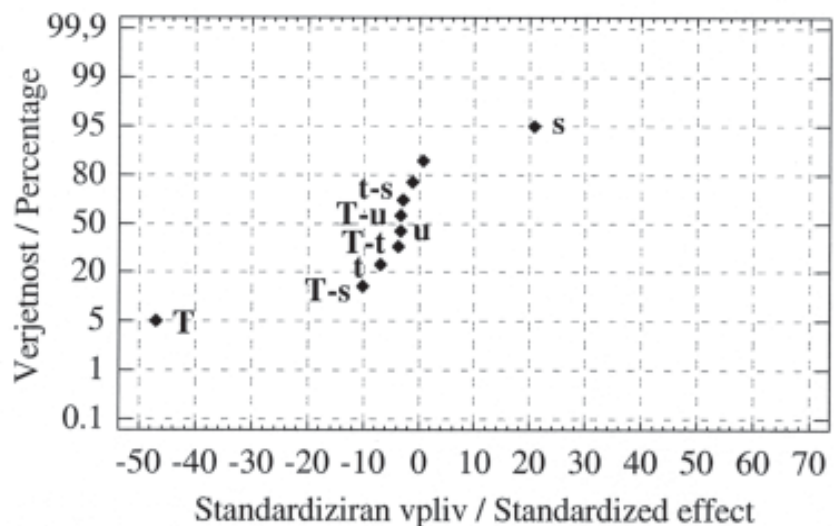
1. Ball, R. D.; Simpson, I. G.; Pang, S. 2001. Measurement, modelling and prediction of equilibrium moisture content in *Pinus radiata* heartwood and sapwood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 59, 457-462.
2. Barkas, W. W. 1949. The swelling of wood under stress. *Dep. Sci. Ind. Res. For. Prod. Res. GB*. 99 str. (iz Skaar 1988).
3. Burmester, A. 1975. Zur Dimensionsstabilisierung von Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 33 (8) : 333-335.
4. Christensen, Kelsey 1959. The sorption of water vapor by the constituents of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 17 (5):189-204.
5. Choong, Achmadi, 1991. Effect of extractives on moisture sorption and shrinkage in tropical woods. *Wood and Fiber Science*. 23 (2) : 185-196.
6. Conner, A. H. 1984. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part 1. Xylen removal by water prehydrolysis. *Wood and Fiber Science* 16 (2) : 268-277.
7. Dent R. W. 1977. A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas. *Textil Research Journal* 47 145-152.
8. Fengel, D.; Wegener, G. 1984. *Wood - Chemistry. Ultrastructure, Reactions.* Walter deGruyter. Berlin. 613 str.
9. Hao, B., Avramidis, S. 2000. Wood sorption fractality in the hygroscopic range. Evaluation of a modified classic BET model. *Wood and Fiber Science*, 33 (1) : 119-125.
10. Hartly, I. D.; Avramidis, S. 1993. Analysis of the wood sorption asotherm using clustering theory. *Holzforchung* 47 : 163-167.
11. Hillis, W. E. 1985. High temperature and chemical effect on wood stability. *Wood Science and Technology*. 18 (4) : 281-293.
12. Gorišek, Ž. 1987. Vpliv parjenja na fizikalne in obdelavnostne lastnosti bukovine. *Mag. Ljubljana*. 105 str.
13. Kollmann, F.; Schneider, A. 1963. Über das Sorptionsverhalten Wärmebehandelter Hölzer. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 21 (3) : 77-85.
14. Khali, D. P.; Rawat, S. P. S. 2000. Clustering of water molecules during adsorption of water in brown rot decayed and undecayed wood blocks of *Pinus sylvestris*. *Holz als Roh- und Werkstoff* 58: 340-341.
15. Kubinsky, E. 1971. Der Einfluss des Dämpfens auf die Holzeigenschaften. *Holzforchung und Holzverwertung*, 23 (1) : 1-11.
16. Kubinsky, E.; Ifju, G. 1973. Influence of steaming on the properties of red oak. *Structural and chemical changes.* *Wood Science*. 6 (1) : 87-94.

17. Kürschner, K.; Malcerova, A. 1965. Über die chemischen Veränderung des Buchenholzes bei termischer Behandlung, Holzforschung, 19 (6): 161-178.
18. Lenth, CA; Kamke, FA; 2001. Equilibrium moisture content of wood in high temperature pressurized environments. Wood-and-Fiber-Science, 33: (1)104-118.
19. Loskutov, S. R. 2000. Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling. Holzforschung 54, 301-304.
20. Niemez, P. 1993. Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. DRW Verlag Tübingen, 243 p.
21. Malcer, A. 1976. Chemische und Physikalisch-chemische Veränderung bei hydrotermisch vorbehandeltem Laubholz der Zerr-Eiche und Stiel-Eiche. Cell. Chem. Technol. 10 (5) : 617-625.
22. Nakano, T. 2003. Effects of cell structure on water sorption for wood. Holzforschung, 57 :312-218.
23. Okoh, K. I. A.; Skaar, C. 1980. Moisture sorption isotherms of the wood and inner bark of ten southern US hardwoods. Wood Fiber 12: 98-111.
24. Prichanada, C. 1966. A study of some effects of moisture sorption dynamics in wood. Syracuse, New York, 153 str.
25. Poblete, H.; Roffael, E. 1985. Über chemische Veränderung bei der Herstellung von Harnstoff-Formaldehydharz-gebundenen Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff. 43 (2) : 57-62.
26. Skaar, C. 1972. Water in wood. Syracuse University Press. New York. 218 str.
27. Skaar, C. 1988. Wood water relations. Springer-Verlag, Berlin 283. str.
28. Simpson, W. T. 1973. Predicting equilibrium moisture content of wood by mathematican models. Wood and Fiber. 5(1):41-49.
29. Shmulsky, R; Kadir, K; Erickson, R. 2001. Effect of sample geometry on EMC and moisture hysteresis of red oak (Quercus sp). Wood-and-Fiber-Science, 33: 4, 662-666;
30. Stamm, 1964. Wood and cellulose science. Roland press, New York. 549 s.
31. Wangaard, F. F; Granados, L. A. 1967. The effect of extractives on water-vapor sorption of wood. Wood Science and Technology, 1(4):253-277.



□ Slika 7. Velikost in delež učinka proučevanih dejavnikov na ravno-vesno vlažnost lesa pri 65 % relativni zračni vlažnosti. Statistično značilen je vpliv vseh posameznih dejavnikov: sorpcije s, temperature T, časa t in začetne vlažnosti u ter vseh interakcij temperature; s sorpcijo T-s, s časom T-t in začetno vlažnostjo lesa T-u.

Figure 7. Percentage and standardized effect of examined parameters on EMC at 65 % relative humidity. Statistically significant are the effect of sorption s, temperature T and time t and all interaction of temperature; with sorption T-s, with time T-t and with initial moisture content T-u.



□ Slika 8. Velikost in delež učinka proučevanih dejavnikov na ravno-vesno vlažnost lesa pri 88 % relativni zračni vlažnosti. Statistično značilen je vpliv vseh posameznih dejavnikov: sorpcije s, temperature T, časa t in začetne vlažnosti u, vseh interakcij temperature; s sorpcijo T-s, s časom T-t in začetno vlažnostjo lesa T-u ter interakcija časa in sorpcije t-s.

Figure 8. Percentage and standardized effect of examined parameters on EMC at 88 % relative humidity. Statistically significant are the effect of sorption s, temperature T and time t and also initial moisture content u. Statistically significant are also interaction of temperature with sorption T-s, with time T-t and with initial moisture content T-u and interaction of time with sorption t-s.