

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Matjaž PAVLIČ

**LASTNOSTI POVRŠINSKIH PREMAZOV V
ODVISNOSTI OD NJIHOVIH INTERAKCIJ S
TERMIČNO MODIFICIRANIM LESOM**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Matjaž PAVLIČ

**LASTNOSTI POVRŠINSKIH PREMAZOV V ODVISNOSTI OD NJIHOVIH
INTERAKCIJ S TERMIČNO MODIFICIRANIM LESOM**

DOKTORSKA DISERTACIJA

**PROPERTIES OF SURFACE COATINGS IN RELATION TO THEIR
INTERACTIONS WITH THERMALLY MODIFIED WOOD**

DOCTORAL DISSERTATION

Ljubljana, 2009

Doktorska disertacija je zaključek doktorskega podiplomskega študija bioloških in biotehniških znanosti na znanstvenem področju lesarstva na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani.

Eksperimentalno delo je bilo opravljeno v:

- Laboratorijih Katedre za pohištvo in Katedre za patologijo in zaščito lesa, Oddelek za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani
- Laboratorijih LERMAB, Universite Henri Poincare, Faculte des Sciences, Nancy, Francija
- Laboratoriju podjetja JUB, kemična industrija, d.o.o. iz Dola pri Ljubljani

Senat Univerze v Ljubljani je na svoji seji dne 16. decembra 2003, po odločitvi Senata Biotehniške fakultete in Senata Oddelka za lesarstvo, odobril naslov doktorske disertacije in imenoval prof. dr. Marka Petriča za mentorja.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: Prof. dr. Franc POHLEVEN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: Prof. dr. Marko PETRIČ
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo

Član: Prof. dr. Vlatka JIROUŠ-RAJKOVIĆ
Šumarski fakultet, Zagreb

Datum zagovora: 9. junij 2009

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Doktorand:

Matjaž PAVLIČ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dd
DK	UDK 630*829.1:630*813
KG	površinski premazi/modificiran les/termična modifikacija z oljem/eksterier/naravno staranje
AV	PAVLIČ, Matjaž, univ. dipl. inž. les.
SA	PETRIČ, Marko (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Podiplomski študij bioloških in biotehniških znanosti
LI	2009
IN	LASTNOSTI POVRŠINSKIH PREMAZOV V ODVISNOSTI OD NJIHOVIH INTERAKCIJ S TERMIČNO MODIFICIRANIM LESOM
TD	Doktorska disertacija
OP	XVI, 155 str., 41 pregl., 67 sl., 1 pril., 155 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	V Evropi so se razvili različni postopki termične modifikacije, za katere je značilno, da povečajo dimenzijsko stabilnost in biološko odpornost lesa. Odpornost termično modificiranega lesa proti fotodegradaciji pa ostaja bolj ali manj nespremenjena in površinska obdelava takega lesa je še vedno potrebna. V raziskavi smo proučili kompatibilnost devetih različnih premazov s termično modificiranim lesom rdečega bora (<i>Pinus sylvestris</i> L.). Z enoletnim staranjem v naravnih razmerah smo ugotovili, da se trajnost filmov premazov poveča, če so premazi naneseni na termično modificiran les. Ugotovili smo, da je razlog za to v spremenjenih lastnostih termično modificiranega lesa. Ta ima nižjo ravnovesno vlažnost, zmanjšano sposobnost absorpcije tekoče vode, povečano dimenzijsko stabilnost, boljšo UV-obstojnost in biološko odpornost, kot tudi boljše omakanje s premazi in globljo penetracijo premazov. Prav tako smo ugotovili, da so se sistemi s premazi na vodni osnovi po enoletnem staranju slabše izkazali kot sistemi s premazi na osnovi organskih topil, saj so bolj plesneli, filmi premazov pa bolj pokali. Dodajanje fotostabilizatorjev transparentnim premazom se je odrazilo v zmanjšanju luščenja in pokanja filmov premazov. Pigmentirani sistemi so bili v primerjavi s transparentnimi sistemi odpornejši. Rezultati večje trajnosti premaznih sistemov na termično modificiranem lesu so pokazali, da prilagoditev obstoječih premazov za les za uporabo na termično modificiranem lesu ni potrebna.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dd
DC UDC 630*829.1:630*813
CX surface coatings/modified wood/oil heat treatment/exterior/natural weathering
AU PAVLIČ, Matjaž
AA PETRIČ, Marko (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Postgraduate Study Program of Biological and Biotechnical Sciences
PY 2009
TI PROPERTIES OF SURFACE COATINGS IN RELATION TO THEIR INTERACTIONS WITH THERMALLY MODIFIED WOOD
DT Doctoral Dissertation
NO XVI, 155 p., 41 tab., 67 fig., 1 ann., 155 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Various heat treatment processes for wood modification have been developed in Europe, resulting in increase of dimensional stability and resistance to biological attack of wood. However, resistance of thermally modified wood against photodegradation remains almost the same and surface finishing of modified wood is still needed. The aim of research was to study compatibility of nine different coatings with thermally modified Scotch pine wood (*Pinus sylvestris* L.). One-year natural weathering test showed that the durability of coatings was increased when applied on thermally modified wood. This finding was explained by the changed characteristics of thermally modified wood, which, in comparison with unmodified wood, showed lower equilibrium moisture content, lower liquid water permeability, increased dimensional stability, better UV stability and resistance to blue stain fungi. Better wetting of thermally modified wood with coatings and deeper penetration of coatings into modified wood were observed as well. It was also established that after one year of weathering the systems with waterborne coatings showed inferior performance compared to the systems with solventborne finishes, exhibited by film cracking and moulding of the whole system. The addition of photostabilizers into the transparent coating formulation resulted in a decrease of flaking and cracking of the coating. Compared to the transparent systems, the pigmented systems proved as superior. The results of better performance of the systems thermally modified wood – coating compared to the systems unmodified wood – coating showed that adjustment of existing commercial coatings for use on thermally modified wood is not needed.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO PREGLEDNIC	IX
KAZALO SLIK	XII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	XV
1 UVOD	1
2 PREGLED OBJAV IN TEORETIČNIH OSNOV	3
2.1 DEGRADACIJA LESA	3
2.1.1 Vlaga	3
2.1.2 Svetloba	4
2.1.3 Glive in insekti	4
2.2 VLOGA ZAŠČITE LESA.....	5
2.3 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA.....	6
2.3.1 Lastnosti termično modificiranega lesa	7
2.4 PREMAZNA SREDSTVA.....	9
2.4.1 Lastnosti premazov	11
2.5 SISTEM MODIFICIRAN LES – PREMAZ	13
3 MATERIALI IN METODE	15
3.1 MATERIALI	15
3.1.1 Izbira lesa	15
3.1.2 Modifikacija lesnih vzorcev	15
3.1.3 Premazna sredstva	16
3.2 METODE.....	20
3.2.1 Proučevanje lastnosti tekočih premazov	20
3.2.1.1 Določanje viskoznosti	20
3.2.1.2 Določanje deleža nehlapnih snovi.....	22
3.2.1.3 Določanje gostote.....	22
3.2.1.4 Določanje površinske napetosti	24
3.2.1.5 Določanje velikosti delcev.....	24
3.2.1.6 Določanje pH-vrednosti	25
3.2.2 Proučevanje lastnosti utrjenih premazov	26
3.2.2.1 Določanje trdote premazov in njena odvisnost od UV obsevanja	26
3.2.3 Proučevanje lastnosti termično modificiranega lesa	28
3.2.3.1 Določanje gostote lesa.....	28
3.2.3.2 Določanje dimenzijske stabilnosti in ravnovesne vlažnosti	28
3.2.3.3 Določanje trdote lesa.....	30

3.2.3.4	Določanje pH-vrednosti	32
3.2.3.5	Določanje proste površinske energije	32
3.2.3.6	Ugotavljanje fungicidne učinkovitosti termične modifikacije proti glivam modrivkam.....	35
3.2.4	Proučevanje lastnosti sistema termično modificiran les – tekoč premaz	37
3.2.4.1	Določanje stičnega kota.....	37
3.2.4.2	Določanje globine penetracije	39
3.2.4.3	Proučevanje hitrosti navzema premazov	41
3.2.5	Proučevanje lastnosti sistema termično modificiran les – utrjen premaz.....	42
3.2.5.1	Nanašanje premazov	42
3.2.5.2	Sušenje in klimatizacija.....	43
3.2.5.3	Debelina suhega filma.....	43
3.2.5.4	Ugotavljanje odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam.....	43
3.2.5.5	Določanje odpornosti proti razenju	45
3.2.5.6	Določanje suhe in mokre oprijemnosti.....	46
3.2.5.7	Določanje prepustnosti za tekočo vodo.....	48
3.2.6	Preskus s staranjem v naravnih razmerah.....	49
3.2.6.1	Priprava vzorcev	50
3.2.6.2	Izpostavitve vzorcev.....	51
3.2.6.3	Pogoji izpostavljenosti	52
3.2.6.4	Ocenjevanje vzorcev	53
3.2.6.5	Določanje oprijemnosti s križnim zarezovanjem.....	54
3.2.6.6	Določanje sijaja in sprememb sijaja.....	55
3.2.6.7	Določanje barve in barvnih sprememb.....	56
3.2.7	Statistična analiza rezultatov	58
4	REZULTATI.....	60
4.1	LASTNOSTI TEKOČIH PREMAZOV.....	60
4.1.1	Viskoznost.....	60
4.1.2	Delež nehlapnih snovi.....	62
4.1.3	Gostota.....	62
4.1.4	Površinska napetost.....	63
4.1.5	Velikost delcev	64
4.1.6	pH-vrednost.....	65
4.2	LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV	66
4.2.1	Trdota premazov in njena odvisnost od UV-obsevanja.....	66
4.3	LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	67
4.3.1	Gostota lesa.....	67
4.3.2	Ravnovesna vlažnost in dimenzijska stabilnost	68
4.3.2.1	Ravnovesna vlažnost.....	68
4.3.2.2	Dimenzijska stabilnost	69
4.3.3	Trdota lesa.....	70

4.3.4	pH-vrednost	70
4.3.5	Prosta površinska energija	71
4.3.6	Fungicidna učinkovitost termične modifikacije proti glivam modrivkam	72
4.4	LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – TEKOČ PREMAZ.....	73
4.4.1	Stični kot	73
4.4.2	Hitrost navzema premazov	75
4.4.3	Globina penetracije	80
4.5	LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ.....	86
4.5.1	Mokri nanos in debelina suhega filma	86
4.5.2	Ugotavljanje odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam	88
4.5.3	Odpornost proti razenju	91
4.5.4	Suha in mokra oprijemnost	95
4.5.5	Prepustnost za tekočo vodo	101
4.6	PRESKUS S STARANJEM V NARAVNIH RAZMERAH	103
4.6.1	Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah	103
4.6.2	Ocene poškodb po enoletnem staranju	107
4.6.3	Oprijemnost določena s križnim zarezovanjem	114
4.6.4	Sijaj	116
4.6.5	Barva	117
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	122
5.1	LASTNOSTI TEKOČIH PREMAZOV.....	122
5.2	LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV	124
5.3	LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA	125
5.3.1	Gostota	125
5.3.2	Trdota	125
5.3.3	Prosta površinska energija, pH-vrednost , higroskopnost in dimenzijska stabilnost	126
5.3.4	Biološka odpornost	128
5.4	LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – TEKOČ PREMAZ.....	128
5.4.1	Stični kot	128
5.4.2	Navzem in globina penetracije	129
5.5	LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ.....	131
5.5.1	Odpornost sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam in njegova prepustnost za tekočo vodo	131
5.5.2	Odpornost proti razenju	132
5.5.3	Suha in mokra oprijemnost	132

5.6	STARANJE V NARAVNIH RAZMERAH.....	133
5.6.1	Vremenski pogoji	133
5.6.2	Poškodbe in oprijemnost premazov po enoletnem staranju	133
5.6.3	Sijaj in barva	135
5.6.4	Splošna ocena trajnosti sistemov	136
5.7	SKLEPI.....	137
6	POVZETEK	139
7	SUMMARY	142
8	VIRI.....	145
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Pregled uporabljenih premazov	17
Preglednica 2: Sestava premaza 1	17
Preglednica 3: Sestava premaza 2	18
Preglednica 4: Sestava premaza 3	18
Preglednica 5: Sestava premaza 4	18
Preglednica 6: Sestava premaza 5	19
Preglednica 7: Sestava premaza 6	19
Preglednica 8: Sestava premaza 7	19
Preglednica 9: Sestava premaza 8	20
Preglednica 10: Sestava premaza 9	20
Preglednica 11: Povprečni iztočni časi in izračunane kinematične viskoznosti premazov	60
Preglednica 12: Dinamične viskoznosti (η) premazov pri različnih parametrih merjenja	61
Preglednica 13: Povprečne vrednosti deleža nehlapnih snovi (NV)	62
Preglednica 14: Povprečne vrednosti gostote premazov, določene s piknometrom in tenziometrom, s statistično analizo podatkov (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)	63
Preglednica 15: Povprečne vrednosti površinskih napetosti	64
Preglednica 16: Povprečna velikost delcev v pigmentiranih premazih	65
Preglednica 17: Povprečne pH-vrednosti premazov	65
Preglednica 18: Povprečne vrednosti trdote premazov pred obsevanjem z UV-svetlobo in po njem	66
Preglednica 19: Protikrčitvena učinkovitost termične modifikacije pri krčenju lesa do absolutno suhega stanja v radialni (ASE_R) in tangencialni (ASE_T) smeri	70
Preglednica 20: Povprečne vrednosti Brinellove trdote s statistično analizo podatkov (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)	70
Preglednica 21: Povprečne vrednosti sprednjega stičnega kota (θ_a) na nemodificiranem (C) in termično modificiranem lesu rdečega bora	71
Preglednica 22: Lifshitz-van der Waals kislinsko-bazne komponente proste površinske energije (γ) nemodificiranega (C) in termično modificiranega lesa (OHT) rdečega bora (disperzijski (γ^{LW}), kislinsko-bazni (γ^{AB}), elektron-akceptorski (γ^+) in elektron-donorski (γ^-) del)	72

Preglednica 23: Povprečne vrednosti stičnega kota premazov in vode s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)	74
Preglednica 24: Povprečne vrednosti navzemov premazov in vode po 200 s pri nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu	76
Preglednica 25: Povprečne vrednosti maksimalne globine penetracije premazov s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu).....	80
Preglednica 26: Korelacijski koeficienti med viskoznostjo, nehlapnimi snovmi, površinsko napetostjo, gostoto, velikostjo delcev, pH, stičnim kotom, navzemom in penetracijo na nemodificiranem lesu	85
Preglednica 27: Korelacijski koeficienti med viskoznostjo, nehlapnimi snovmi, površinsko napetostjo, gostoto, velikostjo delcev, pH, stičnim kotom, navzemom in penetracijo na termično modificiranem lesu	86
Preglednica 28: Povprečne vrednosti nanosov in debeline suhega filma premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	87
Preglednica 29: Stopnje pomodrelosti površin in globine prodora hif po 6-tedenski izpostavljenosti vzorcev glivam modrivkam po obrnjeni metodi (nemodificiran (C) in termično modificiran (OHT) les)	89
Preglednica 30: Odpornost proti razenju lesa in sistemov les – utrjen premaz (nemodificiran (C) in termično modificiran (OHT) les)	92
Preglednica 31: Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti premazov in deleža kohezijskega loma podlage (KLP), s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu).....	97
Preglednica 32: Povprečne vrednosti mokre oprijemnosti premazov in deleža kohezijskega loma podlage (KLP) s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu).....	100
Preglednica 33: Povprečne vrednosti absorpcije vode v 72 h (S – premaz za zatesnjevanje, C – nemodificiran les, OHT – termično modificiran les).....	103
Preglednica 34: Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah med 14. 4. 2004 in 13. 4. 2005 (ARSO, 2005)	104
Preglednica 35: Povprečne vrednosti luščenja premazov po izpostavljenosti na dveh lokacijah	109
Preglednica 36: Povprečne ocene pokanja na dveh lokacijah.....	112

Preglednica 37: Povprečne ocene plesnenja na dveh lokacijah.....	113
Preglednica 38: Povprečne vrednosti oprijemnosti premazov na dveh lokacijah	115
Preglednica 39: Povprečne vrednosti sprememb sijaja na dveh lokacijah.....	117
Preglednica 40: Povprečne vrednosti spremembe barve ΔE^* vzorcev iz Ljubljane	119
Preglednica 41: Povprečne vrednosti spremembe barve ΔE^* vzorcev iz Rateč	121

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Temperatura olja in lesa med procesom termične modifikacije	16
Slika 2: Rotacijski viskozimeter BROOKFIELD viscometer DV-II+ Pro	21
Slika 3: Tenzionometer KRÜSS K100MK2 (levo) z modulom za določanje gostote (desno)	24
Slika 4: Grindometer z nanesenim premazom 5	25
Slika 5: Določanje pH s pH-metrom METROHM 827 pH lab	26
Slika 6: Naprava za določanje trdote z dušenjem nihanja Königovega nihala	27
Slika 7: Komora z UV-žarnico Osram ULTRA VITALUX 300 W	28
Slika 8: Napravi Amsler 120/179 (levo) in Zwick Z100 (desno) za določanje trdote po SIST EN 1534:2003	30
Slika 9: Vzorci za določanje trdote po Brinellu	31
Slika 10: Stični kot (θ) kapljice (γ_{sl} – prosta površinska energija na meji med substratom in tekočino, γ_{sv} – prosta površinska energija na meji med substratom in plinom, γ_{lv} – prosta površinska energija na meji med tekočino in plinom, d – širina meje med substratom in tekočino, h – višina kapljice)	33
Slika 11: Shematska ponazoritev sprednjega (θ_a) in zadnjega stičnega kota (θ_a) kapljice tekočine na nagnjenem substratu	34
Slika 12: Določanje sprednjega stičnega kota (θ_a) destilirane vode na termično modificiranem lesu s tenzionetrom KRÜSS K100MK2	35
Slika 13: Vzorec termično modificiranega (levo) in nemodificiranega lesa (desno) izpostavljenega glivam modrivkam po standardu SIST EN 152-1:1996	37
Slika 14: Stereomikroskop Olympus SZH z računalniškim zajemom slike stičnega kota	38
Slika 15: Pomakanje čelnih površin vzorcev z izbranimi premazi	39
Slika 16: Impregnacijska komora	40
Slika 17: Mikrotom z radialno orientiranim vzorcem	41
Slika 18: Proučevanje hitrosti navzema premaza 5 pri termično modificiranemu lesu s tenzionetrom KRÜSS K100MK2	42
Slika 19: Vzorec termično modificiranega lesa, izpostavljenega glivam modrikam po obrnjeni metodi	45
Slika 20: Vzmetni svinčnik za določanje odpornosti proti razenju	46
Slika 21: Močenje podlage za določanje mokre oprijemnosti	47
Slika 22: <i>Defelsko PosiTect AT Adhesion Tester</i> za določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov	47
Slika 23: Plavajoči vzorci s testno površino obrnjeno navzdol	49
Slika 24: Z leve in desne strani zatesnjen vzorec za naravno staranje po standardu SIST EN 927-3:2001, sistema termično modificiran les – premaz 7	51

Slika 25: Izpostavljeni vzorci v Ljubljani (levo) in Ratečah (desno) po standardu ISO/DIS 2810:1997	52
Slika 26: Nož s šestimi rezili za križno zarezovanje z razmikom 2 mm	54
Slika 27: Ocenjevanje oprijemnosti po standardu SIST EN ISO 2409:1997	55
Slika 28: Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI	56
Slika 29: Spektrofotometer X-Rite SP 62	57
Slika 30: CIELAB-sistem	58
Slika 31: Trdota premazov v odvisnosti od UV obsevanja	67
Slika 32: Gostota nemodificiranega (C) in termično modificiranega lesa (OHT) rdečega bora	68
Slika 33: Desorpcija nemodificiranega (C) in termično modificiranega (OHT) lesa rdečega bora	69
Slika 34: Vzorca nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po preskusu SIST EN 152-1:1996	72
Slika 35: Prečni prerezi vzorcev nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po 6-tedenski izpostavljenosti glivam modrivkam po metodi SIST EN 152-1:1996	73
Slika 36: Stični koti premazov (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 in 9) in vode (V) na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu	75
Slika 37: Navzem vode (V) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	77
Slika 38: Navzem premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	77
Slika 39: Navzemanje premazov na vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	78
Slika 40: Navzemanje premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) in vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri nemodificiranem (C) lesu	79
Slika 41: Navzemanje premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) in vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri termično modificiranem (OHT) lesu	79
Slika 42: Globina penetracije premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	81
Slika 43: Globina penetracije premaza 4 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)	82
Slika 44: Globina penetracije premaza 1 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)	83
Slika 45: Globina penetracije premaza 8 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)	83
Slika 46: Prečni prerezi vzorcev nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po 6-tedenski izpostavljenosti glivam modrivkam po obrnjeni metodi	90

Slika 47: Prodiranje hife glive modrivke prek utrjenega filma premaza 3 v nemodificiran les	91
Slika 48: Luknjičavost v utrjenem filmu premaza 3	91
Slika 49: Poškodba nemodificiranega lesa pri razenju s silo 1 N (15-kratna povečava)	93
Slika 50: Poškodba termično modificiranega lesa pri razenju s silo 1 N (15-kratna povečava)	93
Slika 51: Poškodba sistema nemodificiran les – utrjen premaz 2 pri razenju s silo 2 N (15-kratna povečava)	94
Slika 52: Poškodba sistema nemodificiran les – utrjen premaz 4 pri razenju s silo 3 N (15-kratna povečava)	94
Slika 53: Poškodba sistema termično modificiran les – utrjen premaz 6 pri razenju s silo 3 N (15-kratna povečava)	95
Slika 54: Adhezijski lom med nemodificiranim lesom in premazom 5	96
Slika 55: Kohezijski lom termično modificiranega lesa pod premazom 5	96
Slika 56: Suha oprijemnost premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	98
Slika 57: Mokra oprijemnost premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu	101
Slika 58: Povprečna dnevna temperatura zraka v Ljubljani in Ratečah	105
Slika 59: Povprečna dnevna relativna zračna vlažnost v Ljubljani in Ratečah	106
Slika 60: Izračunana povprečna dnevna ravnovesna vlažnost lesa v Ljubljani in Ratečah	107
Slika 61: Luščenje premaza 7 na nemodificiranem lesu po naravnem staranju v Ratečah	109
Slika 62: Površina nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani	111
Slika 63: Rast plesni na površini sistema nemodificiran les – premaz 7 po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani	114
Slika 64: Vlakna termično modificiranega lesa na odtrganem filmu premaza 9	116
Slika 65: Vzorec nemodificiranega lesa pred staranjem v Ljubljani (zgoraj) in po njem (spodaj)	118
Slika 66: Vzorec termično modificiranega lesa pred staranjem v Ljubljani (zgoraj) in po njem (spodaj)	118
Slika 67: Oblika deformacije po določanju trdote modificiranega lesa z napravo Amsler 120/179 (temno obarvana deformacija) in napravo Zwick Z100 (neobarvana deformacija)	126

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Oznaka	Opis
ICP	Premaz s standardno recepturo po SIST EN 927-3:2001
Premaz 1	ICP (<i>Internal Comparison Product alkyd stain</i>)
Premaz 2	Poltransparenten rjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
Premaz 3	Poltransparenten rjavo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
Premaz 4	Prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
Premaz 5	Prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
Premaz 6	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil, brez fotostabilizatorjev
Premaz 7	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi, brez fotostabilizatorjev
Premaz 8	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil, s fotostabilizatorji
Premaz 9	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi, s fotostabilizatorji
S	Premaz za zatesnjevanje – EPOLOR HB, dvokomponentni epoksidni premaz proizvajalca COLOR Medvode
V	Voda
C ali C0	Nemodificiran les rdečega bora
C1	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 1
C2	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 2
C3	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 3
C4	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 4
C5	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 5
C6	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 6
C7	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 7
C8	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 8
C9	Sistem nemodificiran les rdečega bora – premaz 9
CV	Sistem nemodificiran les rdečega bora – voda
OHT ali OHT0	Termično modificiran les rdečega bora
OHT1	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 1
OHT2	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 2
OHT3	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 3
OHT4	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 4
OHT5	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 5
OHT6	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 6

OHT7	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 7
OHT8	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 8
OHT9	Sistem termično modificiran les rdečega bora – premaz 9
OHTV	Sistem termično modificiran les rdečega bora – voda
ν	Kinematična viskoznost (mm^2/s)
t	Iztočni čas (s)
η	Dinamična viskoznost ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
NV	Delež nehlapnih snovi (%)
ρ	Gostota premaza (g/ml)
ρ_o	Gostota lesa v absolutno suhem stanju (kg/m^3)
ASE	Protikrčitvena učinkovitost (%)
β	Krčenje vzorca (%)
u_r	Ravnovesna vlažnost lesa (%)
HB	Trdota po Brinellu (N/mm^2)
d	Povprečni premer vtisa jeklene kroglice premera 10 mm (mm)
θ	Stični kot ($^\circ$)
θ_a	Sprednji stični kot ($^\circ$)
θ_r	Zadnji stični kot ($^\circ$)
σ	Površinska napetost (mN/m)
γ ali γ_{sl}	Prosta površinska energija na meji med substratom in tekočino ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ_{sv}	Prosta površinska energija na meji med substratom in plinom ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ_{lv}	Prosta površinska energija na meji med tekočino in plinom ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ^{LW}	Nepolarni, disperzijski del proste površinske energije ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ^{AB}	Polarni, kislinsko-bazni del proste površinske energije ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ^+	Elektron-akceptorska komponenta kislinsko-baznega dela proste površinske energije ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
γ^-	Elektron-donorska komponenta kislinsko-baznega dela proste površinske energije ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
M	Izračunana povprečna ravnovesna vlažnost lesa (%)
CI	Klimatski indeks
$CIELAB$	Sistem za numerično vrednotenje barve Mednarodne komisije za svetlobo CIE (<i>Commission Internationale d'Eclairage</i>)
L^*	Svetlost barve po CIELAB sistemu
a^*	Lega barve na rdeče(+)-zeleni(-) osi CIELAB sistema
b^*	Lega barve na rumeno(+)-modri(-) osi CIELAB sistema
ΔE^*	Sprememba barve po CIELAB sistemu
KLP	Kohezijski lom podlage
\bar{x}	Povprečna vrednost spremenljivke x
KV	Koeficient variacije (%)
r_{xy}	Pearsonov koeficient korelacije linearne povezanosti spremenljivk x in y

1 UVOD

Trajnost površinskih premazov na lesu, ki je v uporabi na prostem in izpostavljen vremenskim vplivom, je relativno slaba. Zaradi tega je potrebno pogosto obnavljanje, kar pa zmanjšuje konkurenčnost stavbnega pohištva iz lesa v primerjavi z izdelki iz sintetičnih polimernih materialov ali aluminija. Uporaba okoljsko najprimernejšega, naravnega materiala – lesa za izdelavo stavbnega pohištva, različnih opažev, oblog, ograj, ipd. bi lokalno in globalno zelo pozitivno vplivala na zmanjševanje onesnaževanja okolja in obenem pripomogla k blažitvi podnebnih sprememb. Po vsej verjetnosti bi se potrošniki v mnogo večji meri odločali za uporabo lesenih izdelkov, če bi se intervali med potrebnimi obnavljanji premazov za les podaljšali.

Industrija barv in premazov je sposobna izdelati kvalitetne površinske zaščitne prevleke, ki dolgotrajno kljubujejo pogostim temperaturnim in vlažnostnim spremembam ter obsevanju z ultravijoličnimi žarki. Problem pa je v substratu – lesu, katerega najbolj neugodna lastnost je dimenzijska nestabilnost. Zaradi uravnovešanja vlažnosti se les krči in razteza, kar povzroča napetosti v lesu, na spoju med lesom in površinskim premazom in v samem filmu premaza. Posledično začnejo površinski premazi pokati in padavinska voda vdre pod plast utrjenega filma. Pojavijo se mehurji in premaz se začne luščiti. Zaradi delovanja gliv modrivk in pravih razkrojevalk začne les pod poškodovano prevleko modreti in propadati.

V preteklosti so proizvajalci les evropskih drevesnih vrst s še posebej izrazito neugodno dimenzijsko nestabilnostjo in slabo naravno odpornostjo pred biološkimi škodljivci nadomeščali z lesom eksotičnih vrst. Posledica je hitro krčenje tropskih deževnih gozdov oz. degradacija okolja v tropskih deželah kar tudi pomembno prispeva h globalnemu segrevanju ozračja. Prav zaradi tega in vedno večje okoljske osveščenosti evropskih potrošnikov se v uporabo vračajo domače vrste, npr. smreka, bor, bukev ali celo topolovina. Dimenzijsko stabilnost tega lesa je mogoče izboljšati s postopki toplotne ali kemijske modifikacije. S temi postopki spremenimo kemijsko sestavo lesa tako, da je sorpcija vode v naravne polimere lesa, predvsem na celulozo, hemiceluloze in lignin, močno otežena ali celo onemogočena. Poleg tega biološki škodljivci (bakterije, glive in insekti) lesa kot hrane več ne prepoznajo in zato je trajnost modificiranega lesa bistveno daljša od trajnosti običajnega masivnega lesa.

Žal pa odpornost modificiranega lesa pred UV-žarki po doslej znanih podatkih ostaja enaka kot pri naravnem lesu. Zato je uporaba površinskih premazov na modificiranem lesu tako iz zaščitnih kot tudi dekorativnih razlogov še vedno nujno potrebna. Termično modificiran les z vročim oljem je relativno nov material. Kljub temu je že kar dobro raziskan. Posebej so raziskane njegove sorpcijske in dimenzijske lastnosti ter njegova odpornost proti glivam in insektom (Rapp in Sailer, 2001). Zelo malo pa vemo o premazih na lesu, termično modificiranem z vročim oljem, oz. o lastnostih sistemov modificiran les – površinski premaz. Prve raziskave so pokazale, da je trajnost sistema modificiran les –

premaz v primerjavi s klasičnimi sistemi z naravnim lesom med večletno izpostavljenostjo na prostem dokaj izboljšana. Verjetni vzrok je izboljšana dimenzijska stabilnost substrata, kar pa ni dokazano. Iz skopih literaturnih podatkov je razvidno, da nekatere bistvene lastnosti še niso znane, npr. procesi fotodegradacije in barvna stabilnost modificiranega lesa kakor tudi sistema modificiran les – premaz, vpliv spremenjene površinske energije modificiranega substrata na penetracijo komercialnih premazov za les in njihovo oprijemnost, kemijske in fizikalne interakcije na spoju les – premaz. Aktualno je tudi vprašanje, ali so za modificiran les obstoječi komercialni premazi najprimernejši ali pa bi s prilagoditvijo premazov za modificiran les lahko dosegli boljše rezultate.

Predvidevamo, da toplotna modifikacija z olji močno vpliva na površinske kot tudi na ostale lastnosti lesne podlage. V okviru doktorske naloge bomo določili nekatere pomembne lastnosti termično modificiranega lesa z olji, kot so gostota, dimenzijska stabilnost, ravnovesna vlažnost, trdota, pH-vrednost in odpornost proti glivam modrivkam. Menimo, da imajo osnovne, izhodiščne lastnosti tekočega premaza, kot so viskoznost, delež nehlapnih snovi, gostota, površinska napetost, velikost delcev in pH-vrednost, skupaj s spremenjenimi lastnostmi podlage ključno vlogo pri obnašanju sistema les – tekoči premaz (stični kot, globina penetracije, hitrost navzema), kar bomo skušali tudi dokazati. In še pomembneje, skušali bomo preveriti ali spremenjene lastnosti podlage neposredno ali posredno vplivajo na lastnosti sistema les – utrjen premaz. Tako bomo raziskali, kakšna je odpornost novega sistema proti glivam modrivkam in kako je z njegovo odpornostjo proti razenju, prepustnostjo za tekočo vodo, suho in mokro oprijemnostjo premazov ter njegovo trajnostjo z izvedbo najzahtevnejšega preskusa s staranjem v naravnih razmerah.

2 PREGLED OBJAV IN TEORETIČNIH OSNOV

Zaradi nihanja podnebnih razmer in vremenskih vplivov, kot so sonce, dež, veter, sneg, onesnažen zrak in podobno, začne les hitro propadati. Poškodbe se najprej pojavijo na površini. Spremeni se barva lesa, površina sčasoma postaja čedalje bolj reliefna, pojavijo se številne razpoke in distorzije (izkrivljenost).

Da bi preprečili ali vsaj ublažili te nezaželene spremembe lesa, ga zaščitimo z različnimi površinskimi premaznimi sredstvi. Tako lesu podaljšamo njegovo trajnost, obenem pa poudarimo njegove dekorativne lastnosti. Kvaliteta zaščite lesa, izpostavljenega vremenskim vplivom, je odvisna od izbire ustreznega sistema glede na namen uporabe izdelka in vzporedno od uporabe ustreznih konstrukcijskih rešitev, s katerimi bistveno pripomoremo k daljši trajnosti izdelka.

2.1 DEGRADACIJA LESA

Lesene konstrukcije (ograje, opaži, vrtno pohištvo, stavbno pohištvo), izpostavljene vremenskim vplivom, so podvržene številnim uničujočim dejavnikom. Najpomembnejši med njimi so vlaga, svetloba (vidna, UV, IR) ter glive in insekti.

2.1.1 Vlaga

Les zaradi svoje higroskopski sprejema in oddaja vodo glede na klimatske razmere v katerih se nahaja, kar se kaže tudi v spreminjanju njegovih dimenzij. Lahko rečemo, da sta higroskopsko krčenje in nabrekanje, ki sta posledica oddajanja in sprejemanja vezane ali higroskopske vode v tako imenovanem higroskopskem območju (od absolutne suhosti do točke nasičenja celičnih sten oz. vlaken), ena izmed najneugodnejših lastnosti lesa (Torelli in Čufar, 1983). Zaradi vlažnostnega gradienta in anizotropne narave lesa prihaja pri procesu sušenja in navlaževanja lesa do napetosti katere, ki ob prekoračitvi trdnosti lesa povzročajo razpoke in distorzije (Gorišek in sod., 1994).

Razlike v higroskopski se kažejo v različni ravnovesni vlažnosti, krčenju in nabrekanju ter točki oz. območju nasičenja celičnih sten (vlaken). Izhajajo iz variabilnosti zgradbe lesne (stenske) substance, higroskopskega potenciala, anatomske zgradbe, sorpcijske zgodovine, gostote lesa in predhodnih dogajanj v lesu (napetostna stanja, hidrotermični postopki obdelave, modifikacije lesa) (Torelli in Čufar, 1983; Skaar, 1988). Higroskopske lastnosti lesa se realizirajo v procesu sorpcije. Izraz sorpcija uporabljamo, ko želimo celovito označiti kombinirana procesa adsorpcije in desorpcije, oz. takrat, ko ne želimo razlikovati sprejemanja in oddajanja adsorbata. Desorpcijske in adsorpcijske krivulje za les, ki jih dobimo s postopnim uravnovešanjem v padajočih oz. naraščajočih relativnih zračnih vlažnostih pri konstantni temperaturi, so sigmoidne in izkazujejo histerezo.

Ravnovesna vlažnost, vzpostavljena v procesu adsorpcije, je vselej nižja od tiste v desorpciji (Gorišek, 1992). Sorpcijsko histerezo najlepše prikažemo z razmerjem med ravnovesno vlažnostjo lesa v procesu navlaževanja in sušenja kot funkcijo relativne zračne vlažnosti. Lahko pa tudi planimetriramo površini pod adsorpcijsko in desorpcijsko krivuljo in ju delimo (Torelli in Čufar, 1983).

Volumsko krčenje in nabrekanje lesa sta količinsko enaka volumnu oddane oz. sprejete higroskopne vode, pri čemer upoštevamo njeno zgostitev v celični steni (Kollmann in Cote, 1984; Stamm, 1936, cit. po Gorišek, 1992). Zaradi izrazite anatomske, kemične in fizikalne anizotropije na makroskopskem, mikroskopskem, submikroskopskem in makromolekularnem nivoju sta tudi krčenje in nabrekanje glede na anatomske smeri različna. V grobem je razmerje med longitudinalnim, radialnim in tangencialnim krčenjem 1 : 10 : 20.

2.1.2 Svetloba

Les je odličen absorber sončne svetlobe (Hon in sod., 1980). Zaradi tega so njegove površine ob izpostavljenosti sončni svetlobi podvržene fizikalni in kemični fotodegradaciji, ki odpirata pot v njegovo notranjost. Fotodegradacijo lesa povzroča svetloba z valovno dolžino pod 600 nm, ki prodre v les do globine 200 μm (Feist in Hon, 1984; MacLeod in sod., 1995). Največji vpliv ima UV-svetloba, ki lahko prodre v les do globine 75 μm (Hon, 1991). Vse glavne sestavine lesa (lignin, celuloza, hemiceluloza, ekstraktivi) so občutljive na UV-svetlobo, še najbolj občutljiv pa je lignin, saj absorbira od 80 % do 95 % UV-svetlobe (Hon, 1991).

Kljub temu da je foto-razgradnja lesa površinski fenomen, predstavlja velik problem, saj vodi do diskoloracije, tvorbe prostih radikalov in kemične razgradnje v nizkomolekularne produkte, ki se zlahka izpirajo s površine lesa (Jirouš-Rajković in sod., 1997). Diskoloracija lesa nastane zaradi modifikacije kromofornih skupin, ki jih vsebuje lignin, ko absorbirajo UV-svetlobo valovne dolžine od 300 nm do 400 nm. Adsorpcija UV-svetlobe v ligninu povzroči nastanek prostih radikalov, ki sprožijo depolimerizacijo lignina in holoceluloze. Prisotnost kisika še olajša tvorjenje prostih radikalov, kot so hidroksilni, ogljikovi in peroksidni radikali (Hon in Chang, 1984).

2.1.3 Glive in insekti

Les kot organski material je izpostavljen biološkemu razkroju, ki ga povzročajo ksilofagni insekti in različne vrste gliv. Ksilofagni insekti živijo v lesu, ki zadovoljuje vse njihove življenjske potrebe. Les je zanje hrana in bivališče, ki jih varuje pred zunanjimi vplivi. Beljava lesa je v primerjavi z jedrovino veliko bolj privlačna za insekte, saj vsebuje bistveno večji delež hranilnih snovi, kot so beljakovine, škrob in sladkorji (Kervina-Hamović, 1989). Vlažnost lesa, izpostavljenega padavinam, je večkrat nad 20 %, kar

predstavlja veliko nevarnost za okužbo in razkroj z glivami, ki lahko les popolnoma uničijo. Plesni in glive modrivke pa povzročijo predvsem barvne spremembe lesa (Pohleven, 1998).

2.2 VLOGA ZAŠČITE LESA

Da bi povečali trajnost izdelkov, moramo izvajati številne ukrepe. Poskrbeti moramo za pravilno ravnanje z lesom pred in med njegovo predelavo, obdelavo ter uporabo. Leseni izdelki bodo vremenskim vplivom kljubovali le, če so primerno zaščiteni. Ločimo: (Mihevc, 1999):

- konstrukcijsko,
- kemično,
- površinsko zaščito.

Najpomembnejše pravilo konstrukcijske zaščite lesa je, zagotoviti vodi prost odtok. Poskrbeti moramo za ustrezno nagnjenost vodoravnih profilov. Spoji morajo biti pravilno oblikovani (profili za odtekanje vode), robovi ustrezno zaobljeni (zagotavljanje enakomernosti nanosa premaznega sistema) in površina kvalitetno mehansko obdelana (skobljanje, brušenje). S konstrukcijo moramo zagotoviti zračenje hrbtnih delov. Celotna konstrukcija izdelka naj bo taka, da ne bo prihajalo do mehanskih poškodb niti pri vgrajevanju, kakor tudi ne pri poznejši uporabi (Mihevc, 1999). Absorpcija vode skozi prečne prereze je še posebej izrazita in nevarna. Zato si pomagamo, kjer je to mogoče, s poševnim prirezovanjem. Še najbolje pa je, da prečne prereze z ustreznim premazom zatesnimo (Pečenko, 1987). Pri vgraditvi lesa mora biti lesna vlažnost čim bližje ravnovesni vlažnosti, ki ustreza povprečnim klimatskim razmeram na mestu vgraditve. Tako se izognemo dodatnim deformacijam, ki že nastajajo zaradi nihanja klime (Gorišek in Knehtl, 1992).

O kemični zaščiti lesa govorimo takrat, ko v les vnesemo določeno količino biocidov, ki so strupeni za posamezne lesne škodljivce. Tako les umetno konzerviramo in mu podaljšamo trajnost. Z vnosom zaščitnih sredstev v les ta postane za škodljivce strupen ali vsaj odbijajoč (Kervina-Hamović, 1990). Kemično sredstvo, s katerim zaščitimo les, je ponavadi v obliki raztopine, ki je sestavljena iz aktivne komponente in topila. Biocid vnesemo v les s pomočjo različnih postopkov premazovanja, potapljanja ali oblivanja. Topilo pozneje izpari, aktivna komponenta pa ostane v lesu. Kot aktivno komponento lahko uporabimo različne anorganske in organske biocide. Topilo je lahko organsko ali voda, ki je okoljsko najbolj sprejemljiva in dobiva vse večji pomen.

Kemična zaščita lesa že kar nekaj časa doživlja korenite spremembe in je čedalje bolj izpostavljena poostrenemu nadzoru okoljevarstvenikov, saj predstavlja nevarnost za okolje na več nivojih, in sicer pri proizvodnji, transportu in distribuciji, postopkih zaščite lesa,

uporabi zaščitenege lesa in odlaganju odpadnega zaščitenege lesa. Zato les zaščitimo s kemičnimi sredstvi le tam, kjer je to nujno potrebno (Pohleven in Petrič, 1992; Bravery in Carey, 1995).

Vse bolj pa se klasično kemično zaščito lesa nadomešča z modifikacijo lesa, ki jo lahko izvajamo na več načinov. Modifikacijo lesa lahko delimo glede na njeno obsežnost (površinska, stensko površinska, celotna). Najučinkovitejša je prav gotovo tista, s katero modificiramo celotno lesno substanco. To lahko dosežemo z različnimi postopki kemične in termične modifikacije (Homan in sod., 2000). Raziskave postopkov modifikacije lesa so v Evropi tako napredovale, da v nekaterih državah izdelujejo modificiran les že v industrijskem merilu. Največjo stopnjo komercializacije so dosegli ravno postopki termične modifikacije.

Površinska zaščita lesa ima poleg zaščitne tudi dekorativno vlogo. Lahko sledi predhodnima dvema zaščitama ali pa nastopa popolnoma samostojno. Trajnost premaza, ki les ščiti pred vremenskimi vplivi, je odvisna od lastnosti in priprave lesa, ustrezne izbire premaznega sredstva glede na namen uporabe izdelka, načina in kvalitete nanašanja, uporabe konstrukcijske zaščite in vplivov okolja, v katerem se premazan izdelek nahaja (Pavlič in Mihevc, 2001). Učinkovitost površinske zaščite ni odvisna samo od premaza samega, temveč tudi od sinergije med uporabljenim premaznim sistemom (sestavljen iz enega ali večih slojev istega ali različnih premazov) in lesno podlago. To dvojje skupaj tvori tako imenovan površinski sistem (sistem les – tekoč premaz ali sistem les – utrjen premaz) (Pavlič in sod., 2003).

2.3 TERMIČNA MODIFIKACIJA LESA

V Evropi so se razvili štirje najpomembnejši postopki termične modifikacije: finski – *Thermowood*, nizozemski – *Plato Wood*, francoski – *Retification* in nemški – *Oil Heat Treatment*. Vsem postopkom termične modifikacije je skupno to, da je les za nekaj ur izpostavljen temperaturam blizu ali nad 200 °C v atmosferi z nizko vsebnostjo kisika.

Postopek *Thermowood* (Jämsä in Viitaniemi, 2001; Syrjänen in Oy, 2001) temelji na segrevanju lesa pri temperaturah od 180 °C do 215 °C in uporabi vodne pare. Sestavljen je iz treh faz: 1. faza – do 48 h začetnega segrevanja na temperaturo od 100 °C do 150 °C, 2. faza – segrevanje na temperaturo od 180 °C do 240 °C in vzdrževanje izbrane temperature modifikacije do štiri ure, 3. faza – hlajenje in kondicioniranje do 24 h. Parametri postopka se nastavljajo glede na izbrano drevesno vrsto, njeno začetno vlažnost in želeno stopnjo modifikacije.

Postopek *Plato* je sestavljen iz petih faz (Militz in Tjeerdsma, 2001). V prvi fazi les najprej posušijo na približno 10 % vlažnosti. Sledi 2. faza, hidrotermična obdelava pri povišanem

tlaku in vodni pari, kjer se les segreje na temperaturo od 160 °C do 190 °C (štiri do pet ur). Nato se les ponovno posuši (3. faza, tri do pet dni). Sledi 4. faza, segrevanje lesa v suhih pogojih na temperaturo od 170 °C do 190 °C (14 h do 16 h). V zadnji, 5. fazi se les kondicionira in posuši na zeleno končno vlažnost (dva do tri dni).

Pri postopku Retification (Vernois, 2001) uporabljajo najvišje temperature modifikacije, in sicer od 210 °C pa tja do 240 °C. Njegova posebnost je uporaba dušikove atmosfere med modifikacijo, s katero zagotavljajo manj kot 2 % kisika. Pred postopkom modifikacije les posušijo na približno 12 % vlažnosti. V Franciji so razvili še en postopek, ki je nekoliko manj v uporabi. To je tako imenovan »Le Bois Perdure«, ki se od prej navedenega razlikuje v tem, da se uporabi svež les, namesto dušikove atmosfere pa se les izpostavi vodni pari.

Od vseh postopkov termične obdelave lesa se je postopek termične modifikacije z vročimi olji (postopek Oil heat treatment) izkazal za najučinkovitejšega, saj segreto olje toploto prenaša najenakomernejše in v procesu modifikacije v celoti prepreči stik kisika s substratom. Les se segreva v oljni kopeli na temperaturo od 180 °C do 220 °C. Ko se doseže zelena temperatura znotraj lesa, se le-ta vzdržuje od 2 h do 4 h. Sledi proces ohlajanja in vakuumskega odstranjevanja olja. Pri procesu uporabljajo različne vrste rastlinskih olj, najpogosteje repično olje (Rapp, 2001).

Tudi v Sloveniji se je razvil svojevrsten način termične modifikacije lesa v vakuumu (Rep in sod., 2004). Les se predhodno osuši in namesti v komoro za toplotno obdelavo. Za tem se v komori vzpostavi podtlak z manj kot 0,1 bar. Sledi segrevanje lesa in ko dosežemo zeleno temperaturo (med 170 °C in 210 °C), se jo vzdržuje od 4 h do 6 h. Nato se izločene pline in hlapne snovi izsesa, čemur sledi počasno ohlajanje.

2.3.1 Lastnosti termično modificiranega lesa

Pri postopku termične modifikacije se spremenita struktura in kemična sestava lesa. Lesni polimeri, kot so celuloza, hemiceluloza in lignin se delno zamrežijo, zmanjša se njihovo število hidroksilnih (OH) skupin, prihaja pa tudi do nezaželenega cepljenja polimernih verig. Nekatere mehanske lastnosti tako modificiranega lesa se poslabšajo, dimenzijska stabilnost in biološka odpornost pa se brez dodatka raznih kemikalij in/ali biocidov povečata (Homan in sod., 2000; Rapp in Sailer, 2001; Rapp in Sailer, 2001a; Rep in Pohleven, 2001; Rep in sod., 2004; Hill, 2006; Yildiz in sod., 2006).

Stopnja modifikacije, ki se običajno kaže v izgubi mase lesa, je odvisna od temperature in časa trajanja postopka. Z večjo stopnjo modifikacije se biološka odpornost in dimenzijska stabilnost lesa običajno povečujeta, mehanske lastnosti pa zmanjšujejo (Rapp in Sailer, 2001; Korkut in sod., 2008).

Izguba mase je bolj izrazita pri temperaturah modifikacije nad 200 °C, ko prihaja do intenzivnejšega izparevanja ekstraktivov in razkroja nekaterih komponent lesa (Hakkou in sod., 2005). Z izgubo mase je povezana gostota modificiranega lesa, ki se s povečevanjem temperature modifikacije niža v primerjavi z nemodificiranim lesom (Mayes in Oksanen, 2003). Z višanjem temperature modifikacije se zmanjšuje tudi elastičnost lesa, povečuje pa se njegova krhkost (Rep in Pohleven, 2001; Poncsák in sod., 2007). To lahko povežemo s cepitvijo dolgih molekul hemiceluloz in amorfnega dela celuloze ter hkratnim naraščanjem stopnje kristaliničnosti celuloznih molekul (Hakkou in sod., 2005). S temperaturo modifikacije je povezana tudi barva modificiranega lesa. Večja kot je stopnja modifikacije, bolj temno rjava je barva termično modificiranega lesa (Rapp in Sailer, 2001; Mayes in Oksanen, 2003). Kljub temnejšemu odtenku pa površina modificiranega lesa ni odporna proti fotodegradaciji. Mayes in Oksanen (2003) sta poročala, da pri izpostavljenosti lesa direktni svetlobi prihaja do močnih barvnih sprememb iz prvotne rjave v sivo pepelnato barvo, na površini se pojavijo majhne razpoke. Ugotovila pa sta, da se termično obdelan les dobro obnese pri direktni izpostavljenosti dežju.

Z naraščanjem stopnje modifikacije se povečuje hidrofobnost površine modificiranega lesa. Gerardin in sod. (2007) so ugotovili, da je hidrofoben značaj termično modificiranega lesa povezan z zmanjševanjem polarnosti površine. Že pri temperaturi 60 °C, ki sovpada s temperaturo steklastega prehoda lignina, pride do občutnega povečanja hidrofobnosti. To spremembo prav tako pripisujejo povečanju polarnosti površine zaradi migracije snovi (ekstraktivi, smola, voski, maščobe) iz notranjosti in/ali reorientaciji makromolekul (Hakkou in sod., 2005). Povečanje hidrofobnega značaja povezujejo tudi s spremembo proste površinske energije lesa, ki se po postopku termične modifikacije nekoliko zniža (Gunnells in sod., 1994; Gerardin in sod., 2007).

S termično obdelavo lesa se zniža njegova pH-vrednost. Weiland in sod. (1998) so ugotovili, da temperatura modifikacije med 200 °C in 260 °C povzroča močno degradacijo hemiceluloz, pri čemer pride do sproščanja etanojske kisline. Znižan pH in visoke temperature pa so pogoji, ki lahko privedejo do hidrolize polisaharidov in lignina ter tako do dodatnega sproščanja kislin in aldehydov (Tjeerdsma in sod., 1998; Podgorski in sod., 2000).

Termično modificiranemu lesu se znižata ravnovesna vlažnost (Metsa-Kortelainen, 2006) in higroskopsnost, kar poveča njegovo dimenzijsko stabilnost. Rapp s sod. (2008) ugotavlja, da je znižana higroskopsnost verjetno tudi eden od glavnih razlogov za povečano biološko odpornost termično modificiranega lesa.

2.4 PREMAZNA SREDSTVA

V literaturi se pojavljajo različne razvrstitve sredstev za zaščito lesa pred vremenskimi vplivi (Miller, 1980; Pečenko, 1987; Feist, 1996; Feist, 1997; Mihevc 1999; SIST EN 927-1:1997). Tuji avtorji za enaka sredstva uporabljajo različne razdelitve in izraze. Za mnoge izraze v slovenščini ne najdemo ustreznega prevoda.

Pri nas se je še najbolj uveljavila razvrstitev (Pečenko, 1987), ki premazna sredstva razdeli z vidika materialov, primernih za zaščito lesa pred vremenskimi vplivi, na naslednje štiri tipe:

- biocidna sredstva za zaščito lesa,
- lak emajle,
- lazure,
- lake.

Biocidna sredstva se pri površinski zaščiti navajajo zato, ker jih nanašamo na površino z namenom zaščite pred biotskimi dejavniki.

Lak emajli (opleski) so filmotvorna debeloslojna premazna zaščitna sredstva, s katerimi popolnoma prekrijemo lesno teksturo in tako tudi eventualne možne napake lesa. Vsebujejo veliko količino pigmentov, zaradi česar jih je na trgu možno dobiti v raznih barvnih odtenkih (Feist, 1997). Njihovi poglobitni prednosti sta dobra vodoodbojnost in nizka paroprepustnost, ki sta obenem tudi njihovi največji pomanjkljivosti. Ob izpostavljenosti izdelkov vremenskim vplivom prihaja do erozije premaza in difuzije vlage skozi film v les. Prihaja do "gibanja" lesa in tako do mikro razpok v filmu premaza. Absorbirana vlaga v lesu se tako akumulira, kar povzroča mehurjenje in odstopanje (luščenje) premaznega filma (Miller, 1980; Pečenko, 1987; Feist, 1997). Pri ponovnem premazovanju moramo odstraniti celoten predhodni premaz mehansko s struganjem z lopatico, pri čemer je treba lak predhodno omehčati s plamenom, vročim zrakom ali kemičnim odstranjevalcem (lavo) (Pečenko, 1987; Mihevc, 1999).

Laki so v bistvu lak emajli brez pigmentov in so jih tradicionalno uporabljali pri lesu na prostem, kadar so želeli obdržati čim bolj naraven videz lesa. Pri uporabi lakov prihaja do podobnih težav kot pri lak emajlih. S kvalitetnim lakom, nanesenim na korektno pripravljeno površino, je možno doseči dobre rezultate, vendar ne smemo zanemariti dejstva, da je les mogoče zaščititi pred delovanjem sončne svetlobe le s pigmenti (Pečenko, 1987). Uporaba lakov za vremensko zaščito torej ni priporočljiva, razen če je zagotovljeno redno vzdrževanje, ki pa je relativno drago.

Lazure so na naše tržišče prišle iz zahodne oziroma severne Evrope in so v relativno kratkem času popolnoma osvojile potrošnike. Uporabljajo se v industriji stavbnega

pohištva, predvsem v proizvodnji oken in vrat, za površinsko obdelavo lesenih konstrukcij, lesenih ograj, opažev ter vseh ostalih izdelkov, ki so izpostavljeni vremenskim vplivom (Kričej, 1976). Enostavna površinska obdelava, videz in enostavno obnavljanje so faktorji, ki so pripomogli k vse večji uporabi teh premazov. Za razliko od lak emajlov so lazure manj pigmentirani premazi, ki na lesu tvorijo tanek film in površino lesa obarvajo transparentno, in sicer tako, da je vidna njegova tekstura. Količina ustreznih pigmentov močno vpliva na obstojnost lazur. Splošno velja, da z večjo količino pigmentov v lazuri dosegamo daljše vzdrževalne intervale. Osnovna funkcija lazur je odbijanje tekoče vode, saj imajo izrazito vodoodbojno površino. Zaradi svoje velike permeabilnosti omogočajo lesu "dihanje", kar pa ima tudi svojo slabo stran; vlažnost lesa niha mnogo bolj kot pri neprepustnih ali malo prepustnih premazih, vendar se vlaga v lesu ne akumulira. Lazure pod vremenskimi vplivi počasi erodirajo, debelina filma se tanjša. Debelejši sloji, kot so filmi lak emajlov in lakov, pa postajajo krhki, pokajo in se luščijo. Nedvomna prednost lazur je enostavnost njihovega obnavljanja, saj površino pred ponovnim nanosom običajno samo skrtamo in obrišemo. Z enim ali dvema nanosoma pa jo osvežimo (Pečenko, 1987).

V preteklosti so bile najbolj poznane alkidne in akrilne lazure na osnovi organskih topil. Danes jih imenujemo konvencionalne lazure. Njihova uporaba se zaradi okoljske osveščenosti močno zmanjšuje, saj vsebujejo velik delež organskih topil oz. hlapnih organskih snovi (HOS). Vse bolj pa se uveljavljajo premazi z visoko vsebnostjo suhe snovi (High solid stains) in lazure, ki uporabljajo kot topilo vodo (waterborne stains) (Martin, 1996; Dongen in sod., 1998). Z uporabo lazur z visoko vsebnostjo suhe snovi lahko v primerjavi s konvencionalnimi zmanjšamo emisijo hlapnih organskih komponent za 60 %, z lazurami na vodni osnovi pa še za dodatnih 10 % (Dongen in sod., 1998).

Lazure se med sabo razlikujejo po več lastnostih. Najbolj tipična je debelina suhega filma. Nekatere tvorijo na lesu zaprt, lepo definiran sloj, druge pa v les penetrirajo. Tako Miller (1980) deli lazurne premaze na:

- impregnacijske,
- tankoslojne,
- debeloslojne,
- prekrivne lazure.

Proizvajalci pri poimenovanju premaznih sredstev vse pogosteje uporabljajo standard SIST EN 927-1:1997, ki premaze ali premazne sisteme za površinsko zaščito lesa v eksterieru razvršča po določenih lastnostih, in sicer glede na:

- kategorijo uporabe,
- izgled,
- pogoje izpostavitve.

Znotraj posameznih kategorij uporabe standard SIST EN 927-1:1997 loči:

- nestabilno področje (dilatacija podlage je dovoljena, npr. za zunanje fasadne prekrivajoče se lesene obloge, ograje, vrtno lope),
- srednje stabilno področje (dovoljena je majhna dilatacija podlage, npr. za zunanje fasadne lesene obloge na utor in pero, lesene hiše in lope, vrtno pohištvo ...),
- stabilno področje (dovoljena je le minimalna dilatacija podlage, npr. za stavbno pohištvo).

Po izgledu standard premaze ali premazne sisteme za površinsko zaščito lesa v eksterieru razvršča glede na njihovo:

- slojnost (minimalno slojen: debelina suhega filma manj kot 5 μm , tankoslojen: debelina suhega filma od 5 μm do 20 μm , sredneslojen: debelina suhega filma večja kot 20 μm in manjša ali enaka 60 μm , debeloslojen: debelina suhega filma večja kot 60 μm),
- prekrivnost ali pokrivnost, tudi kritnost (prekriven ali pokriven, poltransparenten, transparenten),
- sijaj (mat: sijaj manjši od 10, polmat: sijaj večji kot 10 in manjši ali enak 35, porsijajen: sijaj večji kot 35 in manjši ali enak 60, sijajen: sijaj večji kot 60 in manjši ali enak 80, visokosijajen: sijaj večji kot 80).

Pogoje izpostavitve standard definira glede na vremenske pogoje in izvedbo konstrukcije in tako loči blage, srednje težke in težke pogoje izpostavitve. Tako lahko po standardu SIST EN 927-1:1997 glede na različno kombinacijo razvrstitev dobimo kar 540 različnih poimenovanih premazov ali premaznih sistemov za površinsko zaščito lesa v eksterieru.

2.4.1 Lastnosti premazov

Premazi na lesu so neprestano izpostavljeni spremenljivim vremenskim razmeram, zato se jim morajo s svojimi fizikalnimi lastnostmi stalno prilagajati. Tako pričakujemo, da so odporni proti UV-sevanju in predstavljajo zaščito pred fotodegradacijo podlage; da imajo majhen temperaturni razteznostni koeficient; da so elastični in sledijo delovanju lesa; da dobro penetrirajo v les in se tako nanj dobro oprimejo; da so primerno permeabilni za prehajanje vlage; da so enostavni za uporabo itd. Vse to pa seveda ni odvisno samo od premaza, temveč tudi od podlage, s katero skupaj tvorita površinski sistem (Pavlič in sod., 2003), o čemer smo že govorili v poglavju 2.2.

Če so premazi dovolj prožni oz. elastični, se lahko prilagajajo večjim dilatacijam lesa v zunanji uporabi. Prožnost je dejansko lastnost premaza, s katero povezujemo tudi njegovo trajnost. S staranjem pa filmi premazov postajajo čedalje bolj trdi in krhki. Vzrok za to je v porastu stopnje zamreženja polimera pod vplivom staranja in UV-sevanja, pri čemer narašča tudi temperatura steklastega prehoda (Ljuljka, 1990). UV-sevanje povzroča tudi

barvne spremembe na premazih, saj ti postajajo bolj rumenkasti in motni (Ambrosi in Offredi, 1996).

Če je temperatura steklastega prehoda premaza pod temperaturo, pri kateri premaz uporabljamo, je premaz mehkejši, prožnejši in ima povečano absorpcijo vlage ter večji nabrek. Če je temperatura steklastega prehoda nad temperaturo, pri kateri ga uporabljamo, je premaz trši, vendar tudi krhkejši, ima nižjo adsorpcijo vlage in manjši nabrek (Zorll, 2000). Temperatura steklastega prehoda je odvisna od sestave premaza in od načina utrjevanja. Alkidnim premazom zaradi vpliva staranja temperatura steklastega prehoda narašča hitreje kot akrilnim. To pomeni, da so alkidni premazi v zimskem času pri nizkih temperaturah manj zmožni slediti dilatacijam podlage in posledično lahko prej razpokajo ter se odluščijo kot akrilni (Jaić, 2000).

Prepustnost premaza je že vrsto let predmet številnih raziskav (Sell, 1975; Graystone, 1998). Kljub obsežnemu raziskovalnemu delu pa vprašanje o optimalni prepustnosti oz. permeabilnosti še vedno ostaja neodgovorjeno. Malo prepustni premazi zagotavljajo dobro zaščito proti zunanji vlagi, vendar nevarnost vdora skozi poškodbe filma, ki se slej ko prej pojavijo, še vedno ostaja (Janotta, 1974; De Meijer, 1999; Derbyshire, 1999). Ta vlaga pa se ob sušnem obdobju in segrevanju površin oz. filma laka lahko akumulira pod površino filma ter povzroča mehurjenje premaza, pozneje tudi luščenje. Po drugi strani pa zelo prepustni premazi ne prispevajo k večji dimenzijski stabilnosti podlage, zaradi katere bi lahko bile že omenjene napetosti oz. obremenitve dosti manjše. Tako moramo biti pri izbiri premaza zelo previdni, izbor pa naj bo tak, da bo čim bolj ustrezal namenu uporabe izdelka, ki ga nameravamo zaščititi, in pogojem, ki jim bo ta izdelek izpostavljen (Feist in sod., 1985; Arnold, 1999).

Transport vode skozi premaz v substrat lahko obrazložimo s tremi različnimi mehanizmi: transportom tekoče vode skozi premaz v les (absorpcija vode), transportom vodne pare skozi premaz v substrat (absorpcija vodne pare) in transportom vodne pare iz substrata skozi premaz (desorpcija vodne pare) (Ekstedt, 2001). Prepustnost utrjenega filma je tako odvisna od številnih dejavnikov, kot npr. število nanosov in njihova količina, stopnja in vrsta pigmentacije ter drugih dodatkov, tip veziva in topila (De Meijer, 1999; Van der Wel in Adan, 1999). Splošno je znano, da imajo akrilni premazi večjo prepustnost kot alkidni; prav tako imajo premazi na vodni osnovi večjo prepustnost kot premazi istega veziva na osnovi organskih topil (De Meijer, 1999). Permeabilnost premaza se lahko zaradi staranja zmanjša ali poveča (Derbyshire in Miller, 1996; Mihevc in sod., 1995). Mnogi dodatki, ki so za premaz esencialnega pomena, lahko vsebujejo hidrofilne dele, zaradi katerih se poveča higroskopnost premaza (Van der Wel in Adan, 1999).

2.5 SISTEM MODIFICIRAN LES – PREMAZ

Trajnost površinsko obdelanega lesa oz. sistema les – utrjen premaz je odvisna tako od lastnosti premaza kot tudi substrata. Dopolnjevanje lastnosti premaza in substrata pa se začne že pri nanosu premaza, ko tvorimo tako imenovan sistem les – tekoč premaz.

Jämsä in sod. (1999) so proučevali obnašanje različnih premazov na površini toplotno modificiranega lesa po postopku Thermowood. Z meritvami hitrosti razlivanja so ugotovili, da je penetracija v termično modificiran les dobra. Nepremazane in premazane modificirane in nemodificirane vzorce so za pet let izpostavili vremenskim razmeram ter spremljali spremembe, ki so pri tem nastale. Razpoke so se pojavile na vseh vzorcih, tako premazanih kot nepremazanih, modificiranih ter nemodificiranih. Pri modificiranih vzorcih so izmerili nižjo lesno vlažnost, kar pa ni preprečilo nastanka razpok. Nepremazani modificirani vzorci so tudi posiveli, kar je še dodaten razlog za površinsko obdelavo modificiranega lesa, za kar naj bi bili primerni obstoječi komercialni premazi. Navkljub znanemu dejstvu, da toplotno modificiran les počasneje vpija vodo, ta lastnost ni vplivala na premazovanje s premazi, kjer je topilo voda. Navajajo še, da bodo za zmanjšanje pokanja premazov na termično modificiranem lesu v uporabi potrebne nadaljnje raziskave.

Jämsä in Viitaniemi (2001) v poznejših raziskavah navajata, da toplotno obdelan les po postopku Thermowood ne predstavlja nobene ovire pri običajnih načinih nanosa premaza. Težava pa se pojavi pri elektrostatskem nanosu, saj se električna prevodnost lesa zaradi modifikacije zmanjša za 10 % do 30 %, kar zahteva dodatno močenje modificiranega lesa pred obdelavo.

Vernois (2001) v svojih raziskavah poroča o splošnem problemu kompatibilnosti premazov z tako imenovanim retificiranim lesom. Zaradi toplotne obdelave se močno spremeni prosta površinska energija lesa, zato nekateri premazi, ki so trenutno na trgu, za površinsko obdelavo modificiranih substratov niso primerni. Meni, da bi bilo neustrezne premaze možno prilagoditi, verjetno z dodatki za uravnavanje njihove površinske napetosti, tako da bi bili uporabni tudi na modificiranih podlagah.

Premazovanje lesa, termično modificiranega z vročimi olji, z akrilnimi barvami na vodni osnovi kot tudi s sistemi z alkidnimi smolami v organskih topilih, je imelo po dvoletni izpostavljenosti vremenskim učinkom zelo dobre rezultate. Rapp in Sailer (2001) še navajata, da je bila oprijemnost premazov na lesu, termično modificiranem z olji, po dveh letih boljša kot pri lesu, termično modificiranem v vročem zraku.

Podgorski in Roux (1999) nista mogli potrditi izboljšanja odpornosti proti naravnemu staranju alkidnih in akrilnih premazov na toplotno in kemično modificirani borovini.

Ugotovili sta celo poslabšano oprijemnost, kar pripisujeta slabšemu omakanju premazov zaradi kemijske oz. toplotne modifikacije substrata.

Rast plesni na petih različnih površinsko obdelanih modificiranih sistemih so proučevali pri staranju v naravnih razmerah. Podlage iz lesa različnih drevesnih vrst, modificiranih z različnimi postopki termične in kemične modifikacije, so premazali z dvema komercialnima premaznima sistemoma (prekriven belo pigmentiran in poltransparenten rjavo pigmentiran premazni sistem) in standardnim premazom po SIST EN 927-3:2001. Ugotovili so, da je stopnja plesnenja variirala v odvisnosti od časa in predvsem od tipa premaznega sistema. Sistemi, premazani s poltransparentnim rjavo pigmentiranim akrilnim premaznim sistemom na vodni osnovi, so imeli po enem, dveh in pol ter treh in pol letih naravne izpostavljenosti najmanjšo obsežnost okuženosti s plesnimi. Na vseh površinah premazov pa so se pojavili podobni vzorci plesnenja. Glede na obsežnost plesnenja se je po treh letih in pol naravne izpostavljenosti za najboljšega izkazal furfuraliran les rdečega bora, za najslabšega pa acetaliran modificiran les, prav tako rdečega bora (Gobaken in Westin, 2008).

Podobno kot pri termično modificiranih sistemih raziskovalci, katerih ugotovitve je v svoji doktorski disertaciji obravnaval Tomažič (2006), ugotavljajo tudi pri površinsko obdelanih sistemih kemično modificiranega lesa.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Izbira lesa

Za raziskave smo uporabili les beljave rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.). Pri izbiri lesa smo upoštevali naslednje:

- les je bil brez grč, razpok in vidnih ostankov smole;
- bil je normalne rasti (tri do osem branik na 10 mm), s čim bolj vzporednim potekom branik;
- inklinacija branik je bila med 5° in 45°;
- les ni bil okužen ali kako drugače poškodovan z lesnimi glivami.

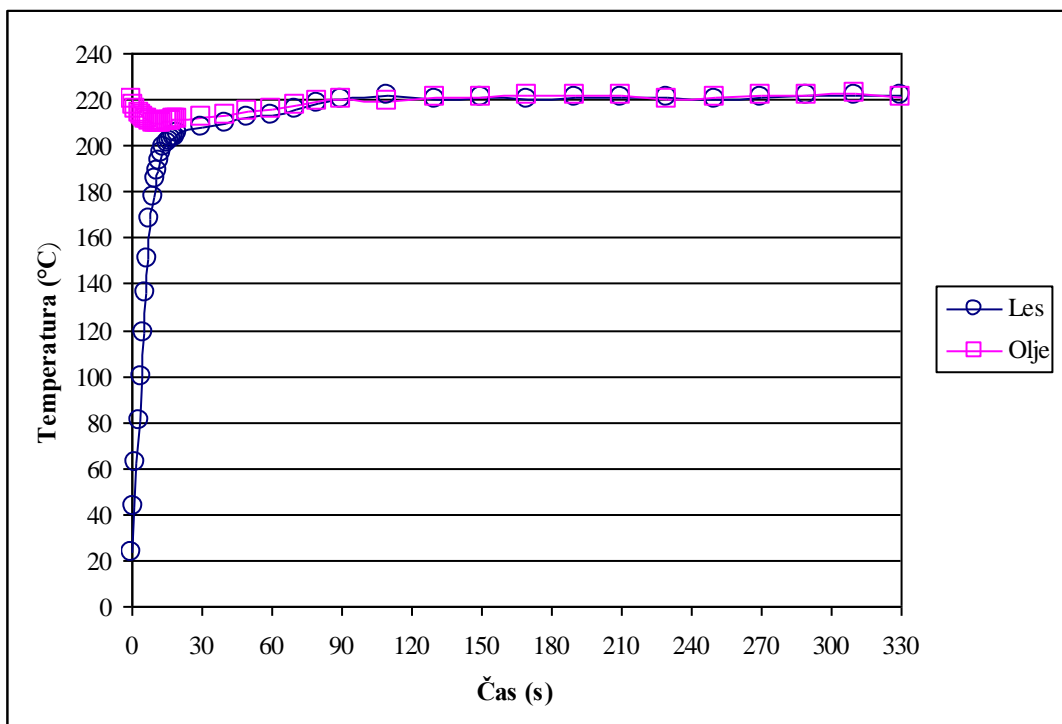
Tako izbran les smo uporabili tudi za termično modifikacijo. V nadaljevanju smo iz modificiranega in nemodificiranega lesa za različne preskuse pripravili vzorce različnih dimenzij, kar je pri vsaki metodi tudi navedeno.

3.1.2 Modifikacija lesnih vzorcev

Termična modifikacija borovega lesa z olji je bila opravljena v Nemčiji, na BfH Hamburg (*Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, Institut für Holzbiologie und Holzschutz*). Sam proces modifikacije ni bil vključen v naše raziskave.

Les so najprej za 24 ur izpostavili temperaturi 103 °C. Nato so ga potopili v segreto repično olje, ki je imelo temperaturo 220 °C. Ko je sredina vzorcev dosegla to temperaturo, so postopek nadaljevali še štiri ure. Proces termične modifikacije lesa je potekal v olju brez prisotnosti kisika. Na koncu so les zavili v papir in ga ponovno za 24 ur izpostavili temperaturi 103 °C. Dinamiko temperature olja in lesa med procesom modifikacije prikazuje slika 1.

Termično modificiran les smo po končanem procesu modifikacije poskobljali in tako odstranili dele lesa, ki so bili med procesom modifikacije v direktnem stiku z oljem ali bili z njim prepojeni.



Slika 1: Temperatura olja in lesa med procesom termične modifikacije

Figure 1: Temperature of oil and wood during oil-heat treatment

3.1.3 Premazna sredstva

V raziskavi smo uporabili devet premazov za zunanjo uporabo. Ti so se med sabo razlikovali po vrsti veziva, vrsti topila, vsebnosti pigmentov in vsebnosti fotostabilizatorjev (preglednica 1). Zaradi lažjega iskanja interakcij med substratom in premazom nismo uporabili komercialnih premazov, temveč tiste, ki jih je za našo raziskavo posebej pripravilo podjetje Helios iz Količevega. Z njimi nismo tvorili realnih premaznih sistemov (večkratni nanos različnih premaznih sredstev), saj smo jih ustvarili z večkratnim nanosom istega premaza.

Premaz 1 (ICP – *Internal Comparison Product alkyd stain*) je bil pripravljen po recepturi, ki jo natančno definira standard SIST EN 927-3:2001 (preglednica 2). Ta premaz se v omenjenem standardu uporablja za primerjavo rezultatov z drugimi sistemi v preskušanju in prav tako za primerjavo pogojev vremenske izpostavljenosti med različnimi lokacijami.

Preglednica 1: Pregled uporabljenih premazov

Table 1: List of the used coatings

Oznaka	Opis
Premaz 1	ICP – <i>Internal Comparison Product alkyd stain</i>
Premaz 2	Poltransparenten rjava pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
Premaz 3	Poltransparenten rjava pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
Premaz 4	Prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
Premaz 5	Prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
Premaz 6	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil brez fotostabilizatorjev
Premaz 7	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi brez fotostabilizatorjev
Premaz 8	Transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil s fotostabilizatorji
Premaz 9	Transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi s fotostabilizatorji

Ostale premaze smo izbrali tako, da smo zajeli najpogostejše barvne nianse, ki se uporabljajo (dva bela, dva rjava in štiri brezbarvni premazi), in da bi lahko ugotavljali eventualne razlike med premazi in njihovimi interakcijami s podlago zaradi namensko različne sestave (alkidno – akrilno vezivo, organska topila – voda, vsebnost in odsotnost fotostabilizatorjev). Sestavo teh premazov (podatki proizvajalca) prikazujejo preglednice 3 do 10.

Preglednica 2: Sestava premaza 1

Table 2: Formulation of the coating 1

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Alkid	52,82 %
Pigment	Rdeč, rumen	6,93 %
Reološki dodatki	Ni podatka	0,60 %
Katalizatorji	Kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,44 %
Biocidi	Ni podatka	0,72 %
Lovilci prostih radikalov	HALS	0,45 %
Inhibitor	Metiletil ketoksim	0,20 %
Topilo	Ni podatka	34,84 %

Preglednica 3: Sestava premaza 2

Table 3: Formulation of the coating 2

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Alkid	45,00 %
Pigment	Transparenten železov oksid	3,00 %
Reološki dodatki	Ni podatka	2,00 %
Katalizatorji	Kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	Metiletil ketoksim	0,30 %
Topilo	Terpentin	37,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	8,90 %

Preglednica 4: Sestava premaza 3

Table 4: Formulation of the coating 3

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Akril	78,00 %
Pigment	Transparenten železov oksid	3,00 %
Koalescent	Butil glikol, butil diglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	Amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	Silikonski tip	0,50 %
Dodatek za omakanje	Silikonski tip	0,50 %
Topilo	Demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	1,00 %
Voski	Ni podatka	3,00 %

Preglednica 5: Sestava premaza 4

Table 5: Formulation of the coating 4

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Alkid	60,00 %
Pigment	Titanov dioksid	19,00 %
Reološki dodatki	Ni podatka	2,00 %
Katalizatorji	Kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	Metiletil ketoksim	0,30 %
Topilo	Terpentin	14,40 %
Razni dodatki	Ni podatka	1,00 %

Preglednica 6: Sestava premaza 5

Table 6: Formulation of the coating 5

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Akril	60,00 %
Pigment	Titanov dioksid	19,00 %
Koalescent	Propilen glikol, butil diglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	Amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	Silikonski tip	1,30 %
Dodatek za omakanje	Silikonski tip	0,70 %
Topilo	Demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	2,00 %
Voski	Ni podatka	3,00 %

Preglednica 7: Sestava premaza 6

Table 7: Formulation of the coating 6

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Poliuretan/alkid	65,00 %
Reološki dodatki	Ni podatka	2,00 %
Katalizatorji	Kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	Metiletil ketoksim	0,30 %
Topilo	Terpentin	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	16,90 %
Voski	Ni podatka	2,00 %

Preglednica 8: Sestava premaza 7

Table 8: Formulation of the coating 7

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Akril	78,00 %
Koalescent	Butil glikol, butil diglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	Amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	Silikonski tip	0,50 %
Dodatek za omakanje	Silikonski tip	0,50 %
Topilo	Demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	4,00 %
Voski	Ni podatka	3,00 %

Preglednica 9: Sestava premaza 8

Table 9: Formulation of the coating 8

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Poliuretan/alkid	65,00 %
Fotostabilizatorji	UV absorberji/HALS	3,00 %
Reološki dodatki	Ni podatka	2,00 %
Katalizatorji	Kalcij (Ca), kobalt (Co), cirkonij (Zr)	3,30 %
Inhibitor	Metiletil ketoksim	0,30 %
Topilo	Terpentin	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	13,90 %
Voski	Ni podatka	2,00 %

Preglednica 10: Sestava premaza 9

Table 10: Formulation of the coating 9

Snov	Vrsta	Količina
Vezivo	Akril	78,00 %
Fotostabilizatorji	UV absorberji/HALS	3,00 %
Koalescent	Butil glikol, butil diglikol	3,40 %
Nevtralizacijski dodatek	Amoniak	0,10 %
Odpenjevalec	Silikonski tip	0,50 %
Dodatek za omakanje	Silikonski tip	0,50 %
Topilo	Demineralizirana voda	10,50 %
Razni dodatki	Ni podatka	1,00 %
Voski	Ni podatka	3,00 %

3.2 METODE

3.2.1 Proučevanje lastnosti tekočih premazov

3.2.1.1 Določanje viskoznosti

Viskoznost premazov smo določali z dvema metodama, posredno z merjenjem iztočnega časa in izračunom kinematične viskoznosti ter neposredno z merjenjem dinamične viskoznosti z uporabo rotacijskega viskozimetra.

Merjenje iztočnega časa

Za merjenje iztočnega časa premazov smo uporabili standardno metodo po DIN 53 211:1978, z uporabo iztočne čaše s premerom iztočne odprtine 4 mm. Pred vsako

meritvijo smo premaz in čašo temperirali na zahtevano temperaturo ($23 \pm 0,5$) °C. Za vsak premaz smo izvedli po pet meritev. Kinematično viskoznost ν smo izračunali iz povprečij meritev iztočnih časov po naslednji enačbi (1) (DIN 53 211:1978):

$$\nu = 4,57 t - \frac{452}{t} \quad \dots (1)$$

ν – kinematična viskoznost (mm^2/s)
 t – iztočni čas (s)

Merjenje dinamične viskoznosti

Dinamično viskoznost η smo izmerili z rotacijskim viskozimetrom BROOKFIELD viscometer DV-II+ Pro (slika 2). Instrument je sestavljen iz pogonskega mehanizma, merilne glave in merilne osi, na katero lahko pripenjamo vretena različnih oblik. Merilna glava je mehansko-električni pretvornik vrtilnega momenta, ki je prisoten zaradi viskoznega trenja. V kolikor je obremenitev osi premajhna (vrtilni moment pod 10 %) ali prevelika (vrtilni moment nad 80 %), moramo to ustrezno korigirati s spremembo vrtilne hitrosti ali zamenjavo vretena. Zaradi tega smo meritve dinamične viskoznosti premazov izvedli z uporabo različnih vreten in pri različnih vrtilnih hitrostih. Meritve smo izvedli v laboratoriju podjetja JUB, kemična industrija, d. o. o. iz Dola pri Ljubljani.



Slika 2: Rotacijski viskozimeter BROOKFIELD viscometer DV-II+ Pro

Figure 2: Rotational viscosimeter BROOKFIELD viscometer DV-II+ Pro

3.2.1.2 Določanje deleža nehlapnih snovi

Delež nehlapnih snovi v premazih, poznan tudi kot delež suhe snovi, smo določali po standardu SIST EN ISO 3251:2003. Najprej smo stehali steklene petrijevke premera 75 mm in višine 7 mm in nato v njih zatehtali ($1 \pm 0,1$) g premaza ter ga čim bolj enakomerno porazdelili po dnu čaše. Da ne bi prišlo do zaskoritve, smo čaše z nanesenim premazom pustili za 15 min v laboratorijskih pogojih s temperaturo 23 °C in relativno zračno vlažnostjo 52 %. Po preteku tega časa smo čaše prestavili v sušilnik s temperaturo 105 °C in vsiljeno ventilacijo, kjer smo jih sušili 60 min. Po končanem sušenju smo jih prestavili v eksikator, da so se ohladile, in jih nato ponovno stehali. Delež nehlapnih snovi smo izračunali po naslednji enačbi (2) (SIST EN ISO 3251:2003):

$$NV = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \dots (2)$$

NV – delež nehlapnih snovi (%)

m_0 – masa petrijevke (g)

m_1 – masa petrijevke in nanesenega premaza (g)

m_2 – masa petrijevke in suhega ostanka premaza (g)

Za vsak premaz smo naredili po dve meritvi. Rezultat smo podali kot povprečje dveh meritev na 0,1 % natančno. V kolikor sta se rezultata glede na srednjo vrednost razlikovala za več kot 2 %, smo meritev ponovili.

3.2.1.3 Določanje gostote

Gostoto premazov smo določili z dvema metodama, s piknometrom po standardu SIST EN ISO 2811-1:2002 in na KRÜSS K100MK2 tenziometru z modulom za določanje gostote SW34.

Določanje gostote s piknometrom

Pred vsako meritvijo smo premaze in piknometer stemperirali na temperaturo 23 °C. Za določanje gostote smo uporabili 100-mililitrski kovinski piknometer, ki smo ga najprej stehali na 0,001 g natančno. Nato smo ga previdno napolnili s premazom in zaprli s konusnim pokrovčkom z iztočno odprtino. Prebitek premaza smo nato obrisali z bombažno krpo. Tako napolnjen piknometer smo nato ponovno stehali. Gostoto premaza smo izračunali po naslednji enačbi (3) (SIST EN ISO 2811-1:2002):

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_t} \quad \dots (3)$$

ρ – gostota premaza (g/ml)

m_1 – masa praznega piknometra (g)

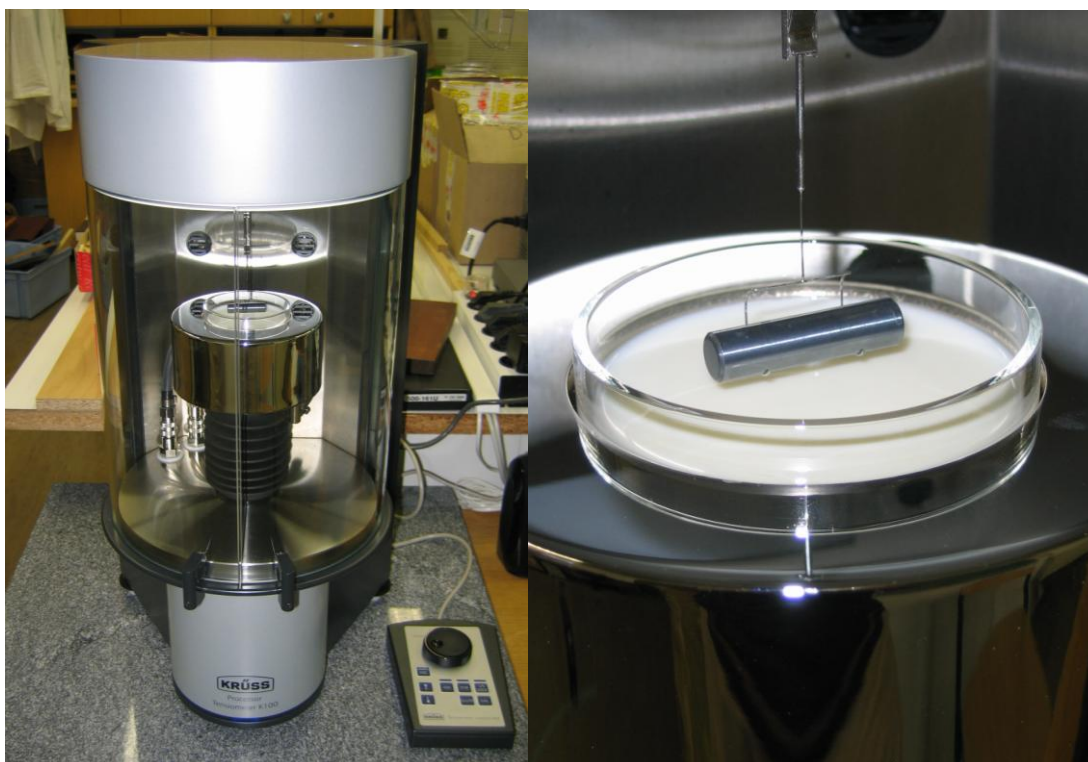
m_2 – masa polnega piknometra (g)

V_t – volumen piknometra (ml)

Za vsak premaz smo naredili po dve meritvi ter rezultat podali kot povprečje. Če sta se vrednosti gostote glede na srednjo vrednost razlikovali za več kot 0,001 g/ml, smo postopek ponovili.

Določanje gostote s tenziometrom

Določanje gostote na tenziometru KRÜSS K100MK2 smo izvedli s programskim modulom SW34. Metoda temelji na principu merjenja vzgona pri potapljanju telesa valjaste oblike (slika 3). Pri meritvah smo uporabili naslednje parametre: hitrost pred dotikom 12 mm/min, občutljivost dotika 0,001 g, hitrost potapljanja 5 mm/min in globina potopitve 16 mm. Za vsak premaz smo izvedli po 3 meritve in rezultat podali s povprečno vrednostjo v g/ml.



Slika 3: Tenziometer KRÜSS K100MK2 (levo) z modulom za določanje gostote (desno)

Figure 3: Tensiometer KRÜSS K100MK2 (left) with density determination module (right)

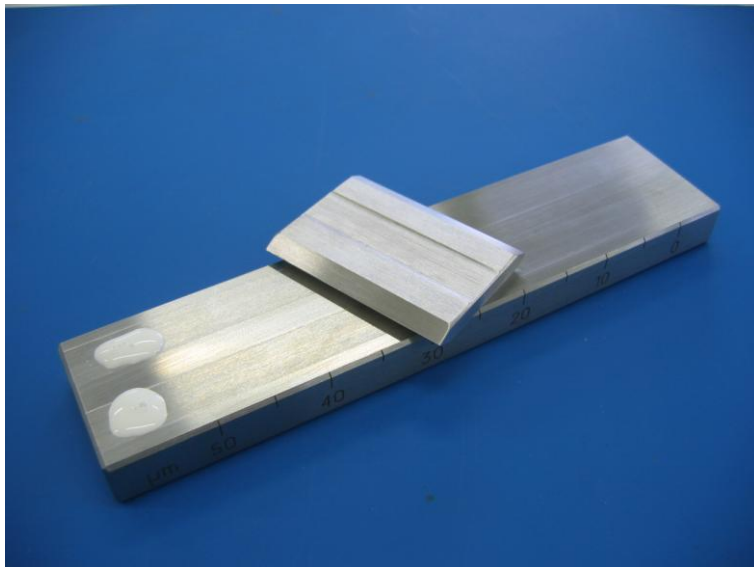
3.2.1.4 Določanje površinske napetosti

Vsem premazom smo izmerili površinsko napetost. Meritve smo izvedli v francoskih laboratorijih *LERMAB, Universite Henri Poincare, Faculte des Sciences, Nancy*. Za merjenje površinske napetosti smo uporabili Wilhelmyjevo metodo potapljanja prežarjene Pt-ploščice v premaz, po navodilih Magnusa in Ingvarja (2001). Površinsko napetost premazov smo izmerili z napravo Tensiometer Krüss K12 GmbH Hamburg Germany, pri čemer smo potapljali Pt-ploščico v premaz s hitrostjo 20 mm/min. Za vsak premaz smo naredili po tri meritve, rezultat merjenja pa smo podali kot povprečje treh meritev.

3.2.1.5 Določanje velikosti delcev

Velikost delcev oz. finost mletja smo določali vsem pigmentiranim premazom, in sicer po standardu SIST EN ISO 1524:2002. Premaz smo z viškom nalili v najgloblji del kanalov grindometra (slika 4) in ga nato z nožem postrgali po površini. Z nožem smo ga odstranili iz kanalov lahko le na mestih, kjer je bila globina kanala enaka ali manjša od velikosti delcev. To mesto smo določili tako, da smo v dolžini kanalov 3 mm našli le 5 do 10

delcev. Globino kanala smo odčitali s stranske merilne skale in tako določili velikost delcev v premazu. Kot rezultat smo podali povprečno vrednost treh ponovitev v μm .



Slika 4: Grindometer z nanesenim premazom 5

Figure 4: Grind gauge with the applied coating 5

3.2.1.6 Določanje pH-vrednosti

Za merjenje pH-vrednosti smo uporabili pH-meter METROHM 827 pH lab, ki s pomočjo sonde izmeri elektrodni potencial, ki je odvisen od koncentracije vodikovih ionov. Pred začetkom merjenja smo pH-meter najprej umerili, meritve pa smo izvajali tako, da smo sondo enostavno potopili v premaze (slika 5). Za vsak premaz smo izvedli po tri meritve. Vse premaze smo predhodno stemperirali na temperaturo 23 °C.



Slika 5: Določanje pH s pH-metrom METROHM 827 pH lab

Figure 5: Determination of pH with pH-meter METROHM 827 pH lab

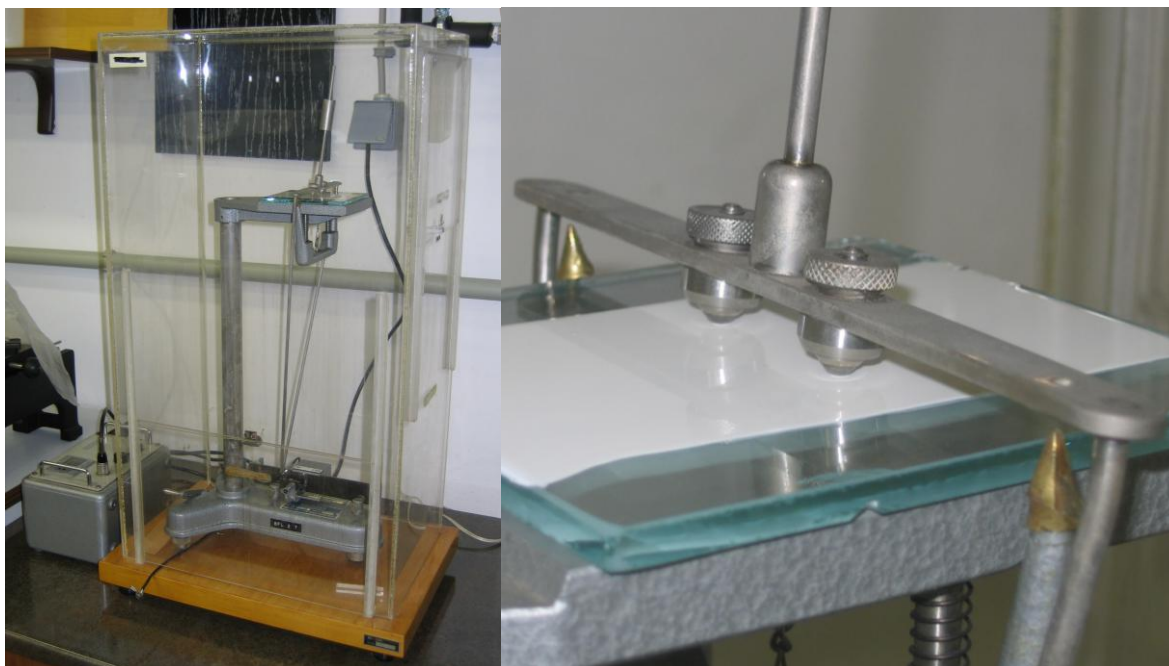
3.2.2 Proučevanje lastnosti utrjenih premazov

Lastnosti prostih filmov premazov 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 in 9 je v svoji diplomski nalogi proučeval Gorenšek (2007). Proučil je njihovo paroprepustnost, prožnost, higroskopnost in temperaturo steklastega prehoda. Filme je izpostavil tudi umetnemu pospešenemu staranju in tako raziskal še vpliv staranja na zgoraj omenjene lastnosti.

Da bi dobili še popolnejšo sliko o lastnostih utrjenih premazov, smo v naši nalogi določili še njihovo trdoto in njeno odvisnost od UV-obsevanja. Pri tem smo proučevali vse premaze, tudi premaz 2, ki ga Gorenšek (2007) s svojo diplomsko nalogo ni proučeval, saj z njim ni uspel ustvariti prostega filma.

3.2.2.1 Določanje trdote premazov in njena odvisnost od UV obsevanja

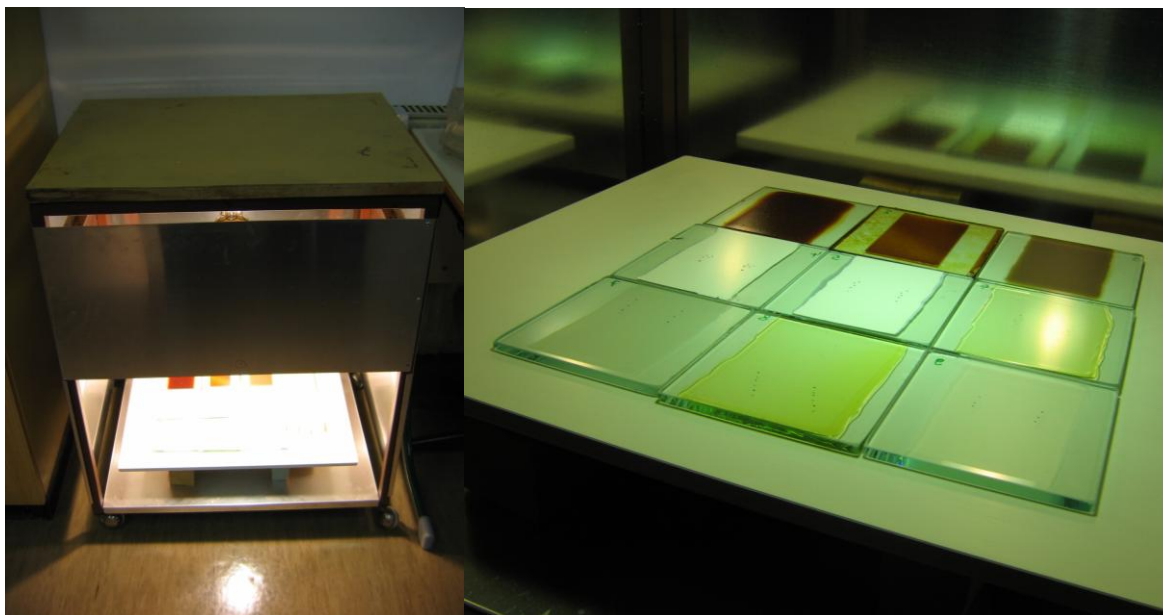
Za določanje trdote utrjenega premaza smo uporabili metodo z dušenjem nihanja Königovega nihala po SIST EN ISO 1522:2007. Vzorec, steklo z utrjenim filmom premaza, smo vstavili v napravo in nanj položili Königovo nihalo (slika 6), ki je na utrjen film premaza nalegalo v dveh poloblastih točkah premera 5 mm. Nihalo smo zamaknili za amplitudo nihanja 6° , sprostili in ob tem merili čas, ki je bil potreben, da se je nihalo iznihalo iz amplitude nihanja 6° na 3° . Bolj kot je bil premaz prožen, bolj se je nihanje dušilo in krajši je bil čas iznihanja. Za vsak vzorec smo izvedli po tri meritve.



Slika 6: Naprava za določanje trdote z dušenjem nihanja Königovega nihala

Figure 6: Pendulum dumping tester with the König pendulum

Vzorci smo pripravili tako, da smo premaze z ročnim nanašalcem nanesli na steklo. Po nanosu smo premaze sušili pet dni pri laboratorijskih pogojih s temperaturo 23 °C in relativno zračno vlažnostjo 52 %, kjer smo tudi izvajali vse meritve. Po petih dneh smo izvedli prvo določanje trdote. Sledilo je UV-obsevanje v komori z žarnico Osram ULTRA VITALUX 300 W (slika 7). Trdoto smo nato določili po 6, 12, 18, 24, 48, 72, 96, 120, 144 in 216 urah obsevanja. Pred vsakim merjenjem smo vzorce ohladili na 23 °C. Položaj vzorcev smo med staranjem spreminjali. Dinamiko spreminjanja trdote v odvisnosti od UV-obsevanja smo ponazorili grafično.



Slika 7: Komora z UV-žarnico Osram ULTRA VITALUX 300 W

Figure 7: Chamber with UV-lamp Osram ULTRA VITALUX 300 W

3.2.3 Proučevanje lastnosti termično modificiranega lesa

3.2.3.1 Določanje gostote lesa

Gostoto lesa v absolutno suhem stanju smo določali po standardu SIST ISO 3131:1998. Za vsako vrsto podlage smo pripravili po 15 vzorcev lesa dimenzije (350 × 70 × 20) mm, ki smo jih najprej posušili do konstantne mase v sušilniku pri temperaturi (103 ± 2) °C in jim nato ponovno izmerili dimenzije ter izračunali gostoto po naslednji enačbi (4) (SIST ISO 3131:1998):

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} \quad \dots (4)$$

ρ_0 – gostota lesa v absolutno suhem stanju (kg/m³)

m_0 – masa lesa v absolutno suhem stanju (kg)

V_0 – volumen lesa v absolutno suhem stanju (m³)

3.2.3.2 Določanje dimenzijske stabilnosti in ravnovesne vlažnosti

Določanje kazalnikov dimenzijske stabilnosti je zaradi uravnovešanja in anizotropnega značaja delovanja lesa zamudno, zato Noack s sod. (1973) ter Torelli in Čufar (1983)

predlagajo določanje le najvažnejših kazalcev stabilnosti lesa. Med njimi je zelo poznana in uporabljena tako imenovana protikrčitvena učinkovitost ASE , ki nam pove, za koliko je krčenje tretiranega materiala manjše od krčenja netretiranega oz. kontrolnega. Ocenjuje se med dvema ravnovesnima legama, pogosto tudi med sušilnično suhim in napojenim stanjem (Gorišek in Knehtl, 1997).

Za vsako podlago smo pripravili po 10 zaporednih pravilno orientiranih vzorčkov dimenzij $(25 \times 25 \times 25)$ mm, ki smo jih potopili v destilirano vodo in jih najprej vakuumirali 20 min pri podtlaku 0,95 bar in nato pustili potopljene pri normalnem zračnem tlaku še za nadaljnjih 72 h. Sledili so merjenje dimenzij in mase, sušenje do konstantne mase v sušilniku pri temperaturi (103 ± 2) °C in ponovno merjenje dimenzij. Nato smo izračunali radialno (β_R) in tangencialno (β_T) krčenje po naslednji enačbi (5) (Gorišek, 1992):

$$\beta_{R,T} = ((l_{v1} - l_o) / l_o) \times 100 \% \quad \dots (5)$$

l_{v1} – dolžina vzorca v začetnem absolutno napojenem stanju (mm)

l_o – dolžina vzorca v končnem absolutno suhem stanju (mm)

Iz tako izračunanega krčenja nemodificiranega in termično modificiranega lesa smo lahko izračunali (enačba 6) protikrčitveno učinkovitost termične modifikacije v radialni (ASE_R) in tangencialni (ASE_T) smeri (Gorišek in Knehtl, 1997):

$$ASE_{R,T} = ((\beta_C - \beta_{OHT}) / \beta_C) \times 100 \% \quad \dots (6)$$

β_C – povprečno krčenje nemodificiranih vzorcev (%)

β_{OHT} – povprečno krčenje termično modificiranih vzorcev (%)

Protikrčitvene učinkovitosti v longitudinalni smeri ASE_L nismo ugotavljali, ker je bilo krčenje nemodificiranih in termično modificiranih vzorcev v tej smeri zanemarljivo majhno.

Po enakem postopku smo pripravili še vzorce za določanje protikrčitvene učinkovitosti pri različnih klimatskih pogojih (temperatura 20 °C in relativna zračna vlažnost 88 %, 65 %, 44 % in 33 %). Vzorce smo najprej uravnovesili do konstantne mase pri klimi s temperaturo 20 °C in relativno zračno vlažnostjo 88 %, jih stehali in izmerili dimenzije ter nato predstavili v klimo z nižjo zračno vlažnostjo ter postopek ponovili.

Z vzporednim merjenjem mase pri določanju protikrčitvene učinkovitosti smo lahko izračunali še ravnovesne vlažnosti lesa (u_r) pri različnih klimah in v absolutno napojenem stanju, in sicer po naslednji enačbi (7) (Gorišek in Knehtl, 1997):

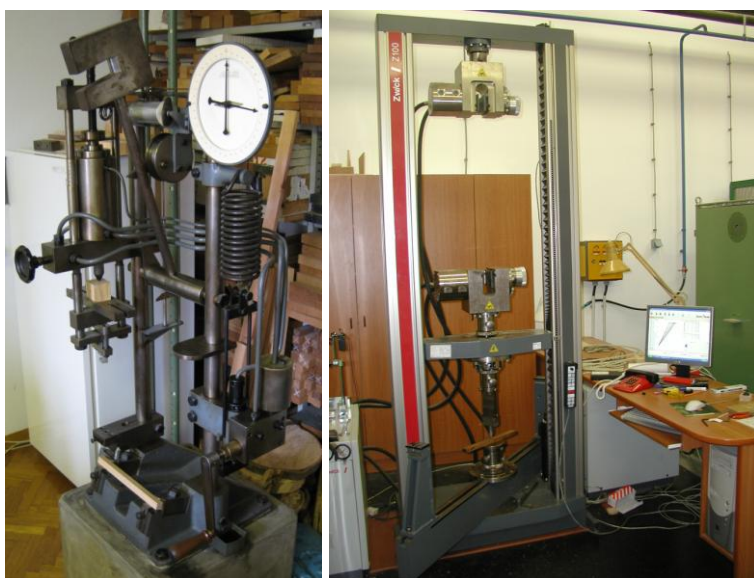
$$u_r = ((m_{vl} - m_o) / m_o) \times 100 \% \quad \dots (7)$$

m_{vl} – masa uravnovešenega vzorca (g)

m_o – masa absolutno suhega vzorca (g)

3.2.3.3 Določanje trdote lesa

Trdoto lesa smo določali po Brinellu, po standardu SIST EN 1534:2003, in sicer z napravama Amsler 120/179 in Zwick Z100 (slika 8). Za vsako vrsto podlage smo pripravili po 5 deščic dimenzije (500 × 40 × 20) mm z radialno orientacijo branik na širšo vzdolžno testno površino. Le-te smo nato klimatizirali 14 dni v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Po klimatizaciji smo na vsaki deščici na naključnih mestih opravili na vsaki napravi po 10 meritev (skupaj na vseh deščicah 50), in sicer tako, da smo v les vtiskali jekleno kroglico premera 10 mm (slika 9).



Slika 8: Napravi Amsler 120/179 (levo) in Zwick Z100 (desno) za določanje trdote po SIST EN 1534:2003

Figure 8: Devices Amsler 120/179 (left) and Zwick Z100 (right) for hardness determination according to SIST EN 1534:2003



Slika 9: Vzorci za določanje trdote po Brinellu

Figure 9: Samples for hardness determination according to Brinell

Pri določanje trdote z napravo Amsler 120/179 smo silo vtiskanja jeklene kroglice povečevali tako, da smo do zelene obremenitve 0,5 kN prišli po približno 15 s. Po tem smo to obremenitev vzdrževali še 25 s in nato vse skupaj razbremenili. Po 3 min od obremenitve je sledilo vzdolžno in prečno merjenje premera vtisa glede na potek lesnih vlaken. Iz dobljenih meritev smo izračunali povprečni premer vtisa d , trdoto po Brinellu (HB) pa smo izračunali po spodnji enačbi (8) (SIST EN 1534:2003):

$$HB = \frac{2 \times F}{\pi \times D \left(D - \left(D^2 - d^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right)} \quad \dots (8)$$

HB – trdota po Brinellu (N/mm^2)

F – sila obremenjevanja (N)

D – premer jeklene kroglice (mm)

d – povprečni premer vtisa (mm)

Postopek na napravi Zwick Z100 je bil zelo podoben. Namesto z 0,5 kN smo vzorce obremenili z 1 kN, kot je to predpisano. Premera deformacije pa nismo merili, ampak smo ga izračunali prek globine deformacije, ki smo jo zelo natančno zajeli s programsko opremo Zwick/Roell *testXpert*[®] II V2.1., po enačbi, ki smo jo sami izpeljali (9):

$$d = 2 \times \sqrt{r^2 - (r - dL)^2} \quad \dots (9)$$

d – povprečni premer vtisa (mm)

r – polmer jeklene kroglice (mm)

dL – globina deformacije (mm)

3.2.3.4 Določanje pH-vrednosti

Termično modificiranemu in nemodificiranemu lesu smo pH-vrednosti določili s pH-metrom METROHM 827 pH lab (enako kot premazom). Priprava je bila zahtevnejša.

Les smo najprej na drobno razžagali in ga nato zmleli v drobne iveri in prah. Nato smo 2 g iveri stresli v 50 ml vrele deionizirane vode in pustili vreti pet minut v erlenmajerici z refluksom. Zmes smo nato pustili stati pol ure, jo ohladili na 23 °C in prefiltrirali. S pH-metrom smo nato izmerili pH-vrednost ekstrakta lesa. Za vsako meritev smo izvedli po tri ponovitve in rezultat podali s povprečno vrednostjo.

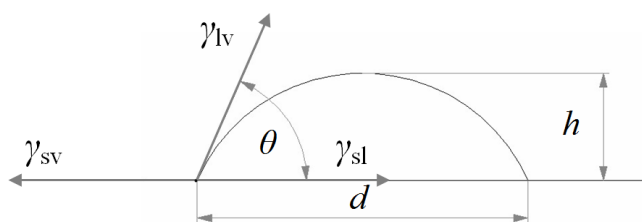
3.2.3.5 Določanje proste površinske energije

Les spada med materiale, ki imajo nizko prosto površinsko energijo, nekje med 30 mJ·m⁻² in 50 mJ·m⁻² (De Meijer in sod., 2000). Ta energija je sestavljena iz disperzijske (nepolarne) in polarne komponente (Nguyen in Johns, 1978; Shen in sod., 1998; De Meijer in sod., 2000, Gindl in sod., 2001). Najpogostejše metode za izračun površinske energije lesa so: Zismanov pristop, enačba mirovanja z uporabo ene tekočine (Neumann in sod., 1974), enačba harmonične sredine, enačba geometrijske sredine in kislinsko-bazna metoda (De Meijer in sod., 2000, Gindl in sod., 2001). Gindl in sod. (2001) so ugotovili, da daje največ informacij o kemijski sestavi lesa kislinsko-bazna metoda ter da je le-ta tudi najprimernejša za uporabo pri razlagi posameznih lastnosti premazov za les. Žal pa se proste površinske energije ne da direktno izmeriti. Izračunamo jo iz stičnih kotov preskusnih tekočin, ki imajo znane površinske napetosti (Mantanis in Young, 1997).

Če na površino lesa injiciramo kapljico tekočine, nastane med tekočino in površino lesa stični kot, ki je odvisen od energijskega ravnotežja na meji med substratom, tekočino in plinom. To energijsko ravnotežje lahko matematično zapišemo z Youngovo enačbo (10) (Liptáková in Kúdela, 1994) (slika 10):

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \dots (10)$$

kjer pomenijo: γ_{sl} – prosta površinska energija na meji med substratom in tekočino, γ_{sv} – prosta površinska energija na meji med substratom in plinom, γ_{lv} – prosta površinska energija na meji med tekočino in plinom.



Slika 10: Stični kot (θ) kapljice (γ_{sl} – prosta površinska energija na meji med substratom in tekočino, γ_{sv} – prosta površinska energija na meji med substratom in plinom, γ_{lv} – prosta površinska energija na meji med tekočino in plinom, d – širina meje med substratom in tekočino, h – višina kapljice)

Figure 10: Contact angle (θ) of sessile droplet (γ_{sl} – surface free energy between substrate and liquid, γ_{sv} – surface free energy between substrate and vapour, γ_{lv} – surface free energy between liquid and vapour, d – width of the boundary between the substrate and the liquid, h – height of the droplet)

Na podlagi znanega stičnega kota različnih tekočin in njihove površinske napetosti lahko s pomočjo Lifshitz-van der Waals kislinško-bazne metode (LW–AB) izračunamo (enačba 11) nepolarni disperzijski (γ^{LW}) in polarni kislinško-bazni (γ^{AB}) del proste površinske energije lesa (γ) (Gerardin in sod., 2007; Gindl in sod., 2001; de Meijer in sod., 2000):

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \dots (11)$$

Kislinško-bazni (γ^{AB}) del (enačba 12) lahko izrazimo z elektron-akceptorsko (γ^+) in elektron-donorsko (γ^-) komponento:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad \dots (12)$$

Disperzijski (γ_{sl}^{LW}) (enačba 13) in kislinško-bazni del (γ_{sl}^{AB}) (enačba 14) medfazne energije med substratom in tekočino lahko izračunamo po naslednjih dveh enačbah:

$$\gamma_{sl}^{LW} = \left(\sqrt{\gamma_{lv}^{LW}} - \sqrt{\gamma_{sv}^{LW}} \right)^2 \quad \dots (13)$$

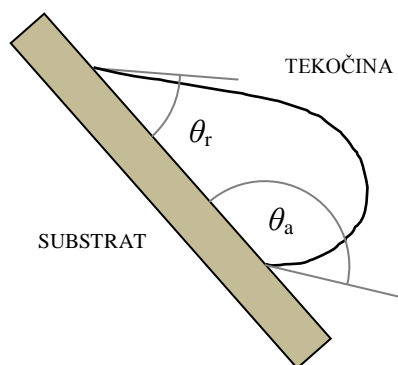
$$\gamma_{sl}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{sv}^-} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} - \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad \dots (14)$$

kjer indeks s pripada trdni, indeks l tekoči in indeks v plinski fazi.

S kombinacijo zgornjih enačb lahko izpeljemo naslednjo (enačba 15):

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{lv} = 2 \left(\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+} \right) \quad \dots (15)$$

Na podlagi znane površinske napetosti in meritev sprednjega stičnega kota na lesu (slika 11) ene polarne (deionizirana voda) in dveh nepolarnih tekočin (formamid, dijodometan) smo s pomočjo programske opreme KRÜSS Laboratory Desktop 3.1.1.2623 in modulom za določanje stičnih kotov lahko po Lifshitz-van der Waals kislinsko-bazni metodi (LW-AB) izračunali po sistemu treh enačb (15) nepolarni disperzijski (γ^{LW}) in polarni kislinsko-bazni (γ^{AB}) del proste površinske energije lesa (γ) ter elektron-akceptorsko (γ^+) in elektron-donorsko (γ^-) komponento kislinsko-baznega (γ^{AB}) dela proste površinske energije lesa (γ).



Slika 11: Shematska ponazoritev sprednjega (θ_a) in zadnjega stičnega kota (θ_r) kapljice tekočine na nagnjenem substratu

Figure 11: Schematic presentation of advancing (θ_a) and receding (θ_r) contact angle of the droplet of liquid on tilted surface

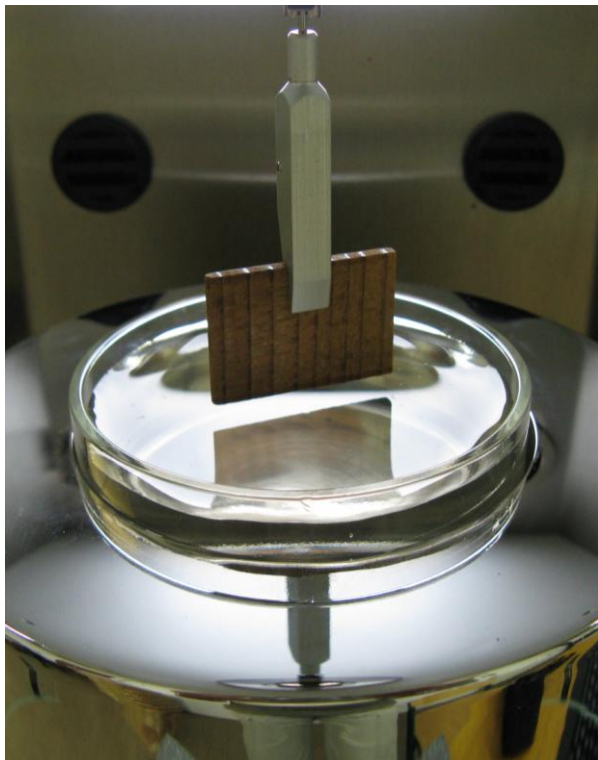
Določanje sprednjega stičnega kota

Za določanje sprednjega stičnega kota smo uporabili Wilhelmyjevo metodo, ki je v literaturi podrobno opisana (Pétrissans in sod., 2003; Walinder in Johansson, 2001; Walinder in Ström, 2001).

Za vsako vrsto podlage smo s skobljanjem pripravili 5 daljših in tankih letvic dimenzije (100 × 30 × 2) mm, ki smo jih nato razžagali na dolžino 20 mm, da smo dobili tri zaporedne testne vzorce dimenzij (20 × 30 × 2) mm v longitudinalni, radialni in tangencialni smeri rasti lesa. Prvega iz vsake letvice smo uporabili za merjenje sprednjega stičnega kota destilirane vode, drugega za merjenje sprednjega stičnega kota formamida (99,5+ %, Mallinckrodt Baker, ZDA) in tretjega za merjenje sprednjega stičnega kota dijodometana (99+ %, Acros organics, Belgija).

Tako pripravljene vzorce smo s pomakanjem s čela zatesnili z nitroceluloznim lakom in nato pred meritvami klimatizirali en dan v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Meritve sprednjega stičnega kota smo izvedli s potapljanjem vzorcev v longitudinalni smeri s tenziometrom KRÜSS K100MK2 (slika 12) pri naslednjih pogojih merjenja: hitrost pred dotikom 6 mm/min, občutljivost dotika 0,01 g, hitrost

merjenja 12 mm/min, globina potopitve pred merjenjem 2 mm in maksimalna globina potopitve 7 mm.



Slika 12: Določanje sprednjega stičnega kota (θ_a) destilirane vode na termično modificiranem lesu s tenziometrom KRÜSS K100MK2

Figure 12: Determination of advancing contact angle (θ_a) of distilled water on thermally modified wood with tensiometer KRÜSS K100MK2

3.2.3.6 Ugotavljanje fungicidne učinkovitosti termične modifikacije proti glivam modrivkam

Fungicidno učinkovitost termične modifikacije proti glivam modrivkam smo ugotavljali po standardni metodi SIST EN 152-1:1996, ki temelji na vizualnem ocenjevanju obarvanosti površine in je sicer namenjena ugotavljanju preventivnih varovalnih učinkov biocidnih sredstev proti glivam modrivkam.

Za preskus smo pripravili po pet vzorcev nemodificiranega in termično modificiranega lesa dimenzij ($90 \times 40 \times 10$) mm. Nato smo jih na sredini spodnje strani zažagali z 2 mm širokim in 4 mm globokim utorom. Robove zgornje površine smo zaoblili z radijem 2 mm. Čela vseh vzorcev smo zatesnili z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB

(proizvajalec COLOR Medvode, dva nanosa), ki je preprečeval prodiranje hif gliv modrivk s smeri čelnih površin, kot to zahteva standard.

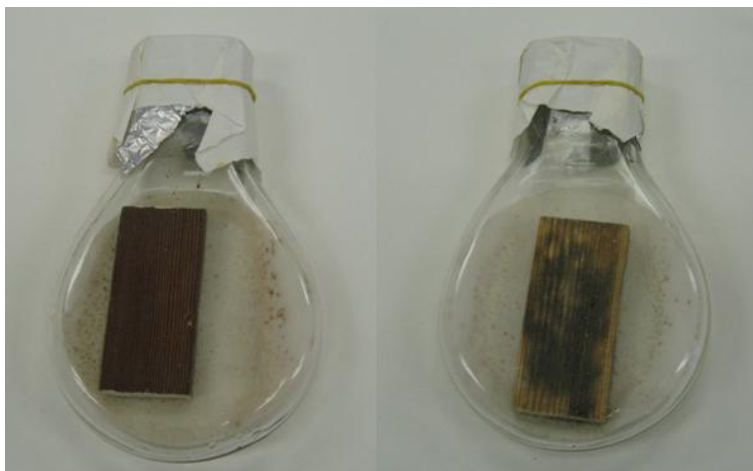
Najprej smo pripravili hranilni medij. Za 1000 ml hranilnega medija smo odtehtali 20 g koncentriranega sladnega ekstrakta (Malt Extract), ki smo mu dodali 12,5 g citronske kisline monohidrata in nato dolili 120 ml 1 M NaOH ter 390 ml 0,1 M HCl. Nato smo vse skupaj razredčili z destilirano vodo na 1000 ml. Tako pripravljeni raztopini smo izmerili pH. Raztopina mora imeti pH 4,2, v nasprotnem primeru ga moramo korigirati bodisi z dodajanjem raztopine NaOH ali raztopine HCl. Ker je pripravljena raztopina imela nekoliko nižji pH od zahtevanega, smo ga korigirali z dodajanjem raztopine NaOH. Po korekciji pH-ja smo raztopino raztočili v 500 ml erlenmajerice, v vsako po 150 ml. Erlenmajerice z raztopino smo sterilizirali v avtoklavu 30 minut pri temperaturi 121 °C. Po ohladitvi medija smo v polovico erlenmajeric cepili kulturo glive *Aureobasidium pullulans* (de Barry) Arnaud, v drugo polovico pa kulturo glive *Sclerophoma pithyophila* (Corda) Hohn. Površina cepičev, cepljenih v posamezno erlenmajerico, je bila približno 1 cm², v treh kosih. Delo je potekalo v sterilnih pogojih v laminariju, kar je preprečilo možnost okužbe s sporami iz zraka. Po cepljenju smo erlenmajerice zaprli z aluminijasto folijo in papirjem ter nato zatesnili z gubicami in jih namestili na stresalnik. Glivi sta preraščali štiri dni ob stalnem stresanju z 80 obratov/minuto. Temperatura v prostoru je bila 26 °C, kar je ugodno vplivalo na rast gliv. Po preraščanju smo raztopine prefiltrirali skozi sterilno gazo in vse skupaj zmešali. Tako smo dobili suspenzijo spor testnih gliv.

S folijo in papirjem zaprte Kollejeve steklenice z vstavljenim filtrnim papirjem smo sterilizirali v avtoklavu. Po sterilizaciji smo v vsako Kollejevo steklenico nalili po 15 ml suspenzije spor gliv modrivk ter vstavili vzorec, ki smo ga najprej v celoti pomočili za eno do dve sekundi v suspenzijo spor. Vzorec smo vstavili tako, da je bila površina z izdelanim utorom obrnjena navzdol. Steklenice smo zaprli s folijo in papirjem ter zatesnili z gubicami. Kollejeve steklenice z vzorci smo zložili v komoro s temperaturo (25 ± 2) °C ter relativno zračno vlažnostjo (70 ± 5) %. Vzorci so bili šest tednov izpostavljeni glivam modrivkam (slika 13). Po tem času smo vzorce vzeli iz steklenic, očistili površino z vlažno krpo ter določili obseg obarvanja.

Pomodrelost površin smo ocenjevali vizualno, njeno obsežnost pa smo numerično ovrednotili po naslednjih merilih:

- 0 – ni modrenja – ni vidnih modrih madežev na opazovani površini vzorca;
- 1 – na zgornji površini opaženi madeži modrivk – na celotni površini je lahko do pet madežev, ki imajo premer do 2 mm;
- 2 – pomodrelost površine – če so madeži med seboj povezani, je lahko pomodrelo do 1/3 testne površine; v nasprotnem primeru je lahko pomodrelo do 1/2 testne površine;
- 3 – močna pomodrelost – če so madeži med seboj povezani, je pomodrelo več kot 1/3 testne površine; v nasprotnem primeru je pomodrelo več kot 1/2 testne površine.

Vzorci smo ocenjevali še v notranjosti oz. po preseku. Z vsake strani smo jih na dolžini 30 mm prečno prežagali in nato na obeh površinah na treh mestih izmerili globino pomodrelosti iz smeri naleganja proti vrhnjemu delu vzorca. Natančnost merjenja je bila $\pm 0,5$ mm. Rezultate površinskega in globinskega obarvanja smo podali za vsak vzorec posebej.



Slika 13: Vzorec termično modificiranega (levo) in nemodificiranega lesa (desno) izpostavljenega glivam modrivkam po standardu SIST EN 152-1:1996

Figure 13: Sample of thermally modified (left) and unmodified wood (right) exposed to blue stain fungi according to SIST EN 152-1:1996

3.2.4 Proučevanje lastnosti sistema termično modificiran les – tekoč premaz

3.2.4.1 Določanje stičnega kota

Za določanje stičnega kota smo uporabili tako imenovano metodo s stoječo kapljico (slika 10) (Bogner, 1990; Scheikl in Dunky, 1998; Liptáková in sod., 2000; Gindl in sod., 2001). Ta metoda predvideva, da je oblika, ki jo kapljica do velikosti $5 \mu\text{l}$ zavzema na podlagi, del sfere. Tako lahko z merjenjem višine kapljice in širine meje med substratom ter tekočino izračunamo stični kot med tekočino in podlago po sledeči enačbi (16):

$$\text{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{d} \quad \dots (16)$$

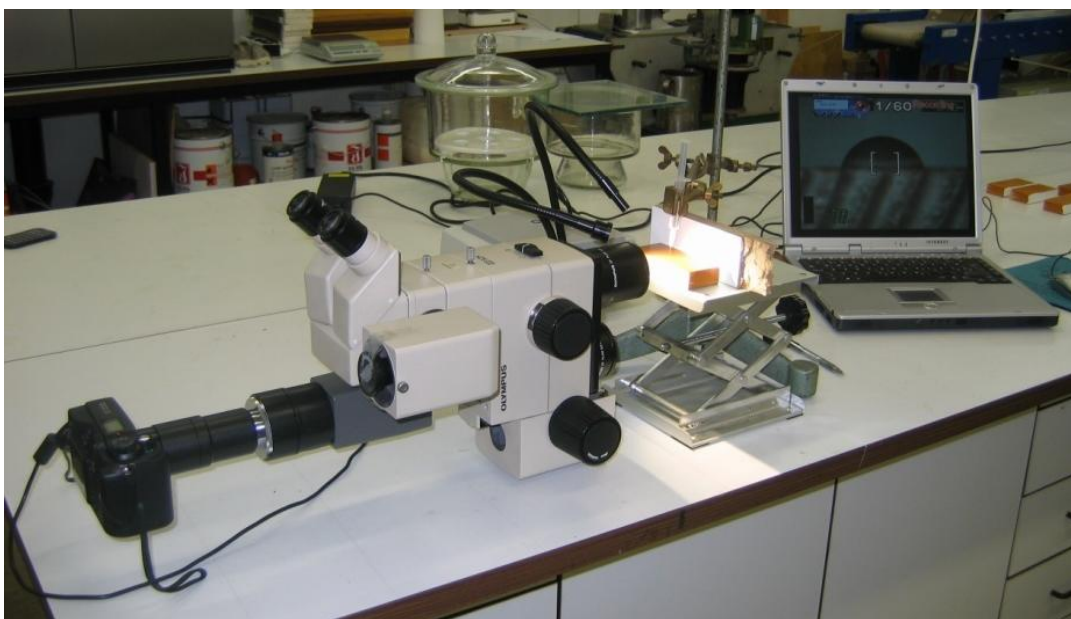
θ – stični kot ($^{\circ}$)

d – širina meje med substratom in tekočino [mm]

h – višina kapljice (mm)

V kolikor je stični kot manjši od 90° , kapljica, kljub temu da miruje, zaradi razlivanja in penetracije v les spreminja svoje dimenzije, zaradi česar se spreminja tudi stični kot. Tako se moramo ustrezno odločiti kdaj začeti z merjenjem. Kalnis in sodelavci (1998), citirano po Bognerju (1990), priporočajo merjenje kota omakanja po 3 do 5 sekundah, medtem ko Nguyen in Johns (1978) priporočata merjenje v prvi sekundi. Če spremljamo stični kot od iniciacije kapljice dalje, kot to npr. predlagata Scheikl in Dunky (1996), pa lahko prikažemo dinamiko spreminjanja stičnega kota mirujoče kapljice. V naši raziskavi smo se tako odločili, da stični kot izmerimo po 1 s od prvega dotika tekočine s podlago.

Za vsako vrsto podlage smo pripravili po 5 radialnih letvic dimenzij ($250 \times 70 \times 20$) mm, ki smo jih najprej en teden klimatizirali v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Po klimatizaciji smo zgornjo radialno ploskev poskobljali in začeli z meritvami. Na vsako letvico smo tako na naključnih mestih injicirali po pet kapljic (do velikosti $5 \mu\text{l}$) destilirane vode in vseh devet premazov. Tako smo za vsako tekočino opravili po 25 meritev. Po 1 s prvega dotika tekočine s podlago smo s pomočjo stereomikroskopa Olympus SZH in računalniškega zajema slike (slika 14) izmerili višino in premer kapljice ter tako izračunali stični kot po enačbi 16.



Slika 14: Stereomikroskop Olympus SZH z računalniškim zajemom slike stičnega kota

Figure 14: Stereomicroscope Olympus SZH with computer capturing of contact angle view

3.2.4.2 Določanje globine penetracije

Priprava vzorcev in nanašanje premazov

Za proučevanje globine penetracije premazov smo za vsako vrsto podlage pripravili po pet letvic dimenzije $(300 \times 20 \times 20)$ mm, ki smo jih najprej en teden klimatizirali v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Po klimatizaciji smo jih prečno razžagali tako, da smo iz vsake dobili po devet zaporednih manjših vzorcev dimenzije $(20 \times 20 \times 25)$ mm. Po enakem vrstnem zaporedju smo iz vsake letvice izvzeli po en vzorec za proučevanje globine penetracije enega premaza od skupaj devetih.

Tako pripravljene vzorce smo s čelno ploskvijo dimenzije (20×20) mm pomočili za maksimalno 1 mm v izbrane premaze za 5 min (slika 15). Po omočitvi smo preostanek premazov z vzorcev obrisali in jih postavili v sušilnik, kjer smo jih sušili 1 h pri temperaturi 105 °C. Izbrani čas in temperaturo sušenja smo povzeli po standardu SIST EN ISO 3251:2008, ki je namenjen za določanje nehlapnih komponent premaznih sredstev. Tako smo zaustavili nadaljnji kapilarni vlek premazov v pore lesa.



Slika 15: Pomakanje čelnih površin vzorcev z izbranimi premazi

Figure 15: Dipping of sample cross sections into selected coatings

Priprava mikroskopskih preparatov

Vzorci s posušeni premazi smo nato razžagali še na manjše in jih obenem pravilno orientirali za rezanje mikroskopskih preparatov. Še pred tem smo jih ustrezno pripravili s pomočjo impregnacijske komore (slika 16), kjer smo jih najprej za 1 h vakuumirali v destilirani vodi in nato 1 h komprimirali pri 8 bar. Tako smo v zelo kratkem času vzorce v celoti prepojili z vodo, kar nam je omogočalo lažje rezanje mikroskopskih preparatov in opazovanje pod mikroskopom, saj smo tako iz vzorcev izrinili ves zrak.



Slika 16: Impregnacijska komora

Figure 16: Impregnation chamber

Iz tako pripravljenih vzorcev smo z mikrotomom (slika 17) pripravili tanke mikroskopske radialno orientirane rezine lesa debeline 30 μm , ki smo jih uporabili za izdelavo mikroskopskih preparatov. Da bi lahko opazovali globino prodora tudi transparentnih premazov (premazi 6, 7, 8 in 9), smo rezine teh sistemov morali obarvati. Za to smo uporabili rdečeoranžno mikroskopsko barvilo SUDAN IV (Gurr, 1960), s katerim smo obarvali samo premaz in nič lesa. Barvilo smo pripravili tako, da smo 0,2 g granul barvila zatehtali v 100 ml 2-propanola, premešali in prefiltrirali. V tako pripravljeno raztopino smo za 1 h pomočili mikroskopske rezine lesa s transparentnimi premazi, ki smo jih nato pred izdelavo mikroskopskih preparatov še sprali v destilirani vodi.



Slika 17: Mikrotom z radialno orientiranim vzorcem

Figure 17: Microtome with radially oriented sample

Mikroskopiranje

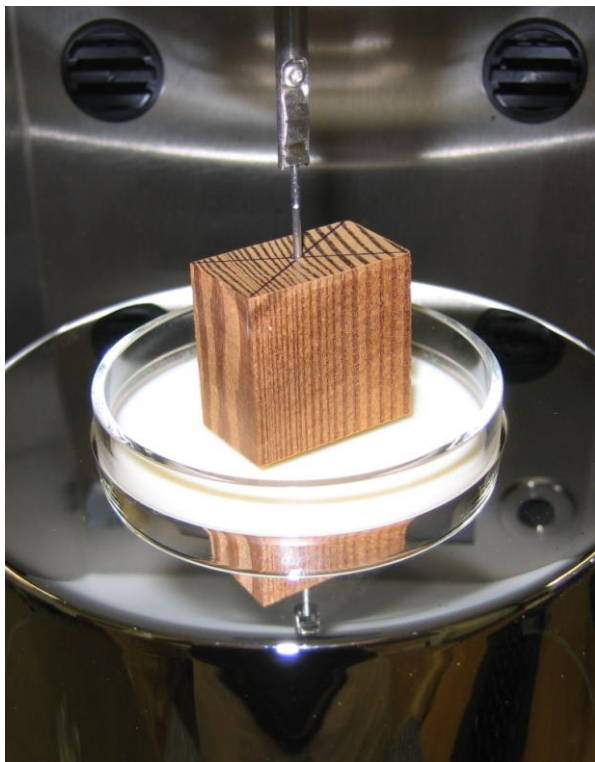
Za vsak sistem smo izdelali po več mikroskopskih preparatov (od 10 do 15). Vsakemu izmed njih smo nato na stereomikroskopu Olympus SZH pri 15- do 120-kratni povečavi izmerili maksimalno globino penetracije premaza.

3.2.4.3 Proučevanje hitrosti navzema premazov

Za proučevanje hitrosti navzema premazov smo za vsako vrsto podlage pripravili po pet čim bolj radialnih letvic dimenzije (350 × 30 × 20) mm, ki smo jih najprej en teden klimatizirali v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Po klimatizaciji smo jih prečno razžagali, tako da smo iz vsake dobili po 10 zaporednih manjših vzorcev dimenzije (30 × 30 × 20) mm. Po enakem vrstnem zaporedju smo iz vsake letvice izvzeli po en vzorec za proučevanje hitrosti navzema enega premaza od skupaj devetih. Prav tako pa smo iz vsake letvice izvzeli po enega za proučevanje hitrosti navzema destilirane vode.

Tako pripravljene vzorce smo vpeli v tenziometer in jih s čelno ploskvijo dimenzije (30 × 20) mm pomočili v izbrano tekočino (slika 18) in s tehtanjem vsaki 2 s od pomočitve do 200 s spremljali navzem tekočine. Nastavljeni parametri meritve na tenziometru so bili naslednji: hitrost pred dotikom 6 mm/min, občutljivost dotika 0,005 g in globina potopitve

pred merjenjem 0,5 mm. Meritve smo opravljali v klimi s temperaturo $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(50 \pm 5) \%$.



Slika 18: Proučevanje hitrosti navzema premaza 5 pri termično modificiranemu lesu s tenziometrom KRÜSS K100MK2

Figure 18: Investigation of uptake of coating 5 on thermally modified wood with tensiometer KRÜSS K100MK2

3.2.5 Proučevanje lastnosti sistema termično modificiran les – utrjen premaz

3.2.5.1 Nanašanje premazov

Za proučevanje lastnosti sistema termično modificiran les – utrjen premaz smo na vzorce modificiranega in nemodificiranega lesa premaze nanesli z ročnim premazovanjem. Uporabili smo po tri nanose, izjema sta bila premaza 2 in 4. Premaz 2 smo nanesli v štirih nanosih. Vzrok za to je bil v njegovi nizki viskoznosti, saj s tretjim nanosom še vedno nismo ustvarili zadovoljive debeline mokrega filma, s katero bi lahko površino lesa zaprli oz. da bi z njo lahko tvorili nepretrgan utrjen film premaza. Premaz 4 pa smo zaradi njegove velike slojnosti nanesli le dvakrat.

3.2.5.2 Sušenje in klimatizacija

Splošno znano je, da se lastnosti premaza po njegovi navidezni osušitvi še vedno spreminjajo. Da se stabilizirajo, je za to potreben določen čas. Večina standardov, ki obravnavajo lastnosti površinsko obdelanih površin, predpisuje, da lahko z meritvami začnemo šele po 21 dneh od zadnjega nanosa. Zaradi tega smo vse premazane vzorce po zadnjem nanosu premaza predstavili v klimatiziran prostor s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %, kjer smo jih pred nadaljnjimi meritvami sušili oz. starali vsaj 21 dni.

3.2.5.3 Debelina suhega filma

Debelino suhega filma smo izmerili z mikroskopsko metodo po SIST EN ISO 2808:1999. Pripravili smo prečno prerezane vzorce sistemov les – utrjen premaz, ki smo jih opazovali pod stereomikroskopom Olympus SZH z dodatno osvetlitvijo in pri 120-kratni povečavi.

3.2.5.4 Ugotavljanje odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam

V praksi se pogosto zgodi, da se površine površinsko obdelanih izdelkov v zunanji uporabi okužijo z različnimi glivami in plesnimi, obenem pa se lahko te okužbe razširijo prek utrjenega filma v lesno podlago. Seveda je situacija še dosti slabša, če je površina razpokana, saj je tako odprta prosta pot za okužbo lesa. Zaviralne sposobnosti utrjenega filma proti prodiranju gliv modrivk v notranjost lesa oz. odpornosti celotnega sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam z metodo po standardu SIST EN 152-1:1996 ne moremo ovrednotiti. Tako smo uporabili tako imenovano obrnjeno metodo (Van Acker in sod., 1998). Razlika med metodo po standardu SIST EN 152-1:1996 in obrnjeno metodo je v načinu priprave vzorca, njegovi orientaciji med preskusom ter načinu ocenjevanja pomodrelosti po končanem preskusu.

Za vsak premaz smo pripravili po pet vzorcev nemodificiranega in termično modificiranega lesa dimenzij ($90 \times 40 \times 10$) mm. Robove zgornje površine smo zaoblili z radijem 2 mm. Sledilo je premazovanje s testnimi premazi. Premazali smo samo zgornje površine. Vse ostale (oba robova, obe čeli in spodnjo stran) pa smo zatesnili z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB (proizvajalec COLOR Medvode, dva nanosa), ki je preprečeval prodiranje hif gliv modrivk z vseh ostalih površin.

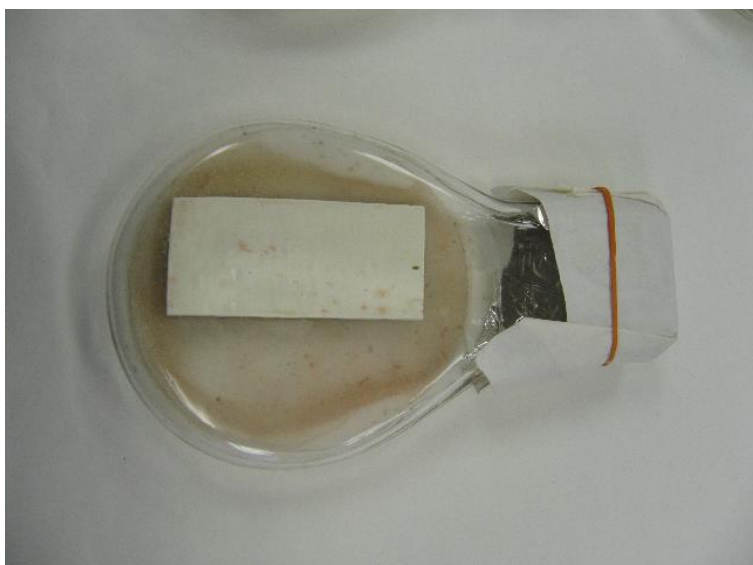
Po nanosu, sušenju in klimatizaciji vzorcev smo pripravili hranilni medij, in to po enakem postopku, kot za ugotavljanje fungicidne učinkovitosti termične modifikacije proti glivam modrivkam.

S folijo in papirjem zaprte Kollejeve steklenice z vstavljenim filtrnim papirjem smo sterilizirali v avtoklavu. Po sterilizaciji smo v vsako Kollejevo steklenico nalili po 15 ml suspenzije spor gliv modrivk ter vstavili vzorec, ki smo ga najprej v celoti pomočili za eno do dve sekundi v suspenzijo spor. Vzorec smo vstavili tako, da je bila površina, premazana s testnim premazom, obrnjena navzdol (slika 19). Steklenice smo zaprli s folijo in papirjem ter zatesnili z gubicami. Kollejeve steklenice z vzorci smo zložili v komoro s temperaturo (25 ± 2) °C ter relativno zračno vlažnostjo (70 ± 5) %. Vzorci so bili izpostavljeni glivam modrivkam šest tednov. Po tem času smo vzorce vzeli iz steklenic, očistili površino z vlažno krpo ter določili obseg obarvanja.

Ocenjevanje pomodrelosti površin ima šest stopenj, in sicer:

- 0 – na opazovani površini ni pomodrelosti;
- 1 – malo število majhnih madežev – do pet madežev, ki so vidni z mikroskopom (s prostim očesom nevidni);
- 2 – majhni madeži – do pet madežev s premerom 2 mm;
- 3 – delno pomodrel vzorec – pomodrela je tretjina površine vzorca;
- 4 – močno pomodrel vzorec – pomodrela je več kot tretjina površine (opažena področja, kjer modrivk ni);
- 5 – popolnoma pomodrel vzorec – na površini vzorca ni področja, ki ne bi pomodrel.

Tudi pri tej metodi smo vzorce ocenjevali še v notranjosti oz. po preseku. Z vsake strani smo jih na dolžini 30 mm prečno prežagali in nato na obeh površinah na treh mestih izmerili globino prodiranja hif modrivk iz smeri naleganja proti notranjosti vzorca. Natančnost merjenja je bila $\pm 0,5$ mm. Rezultate površinskega in globinskega obarvanja smo podali za vsak vzorec posebej.



Slika 19: Vzorec termično modificiranega lesa, izpostavljenega glivam modrikam po obrnjeni metodi

Figure 19: Sample of thermally modified wood exposed to blue stain fungi according to the reverse test method

3.2.5.5 Določanje odpornosti proti razenju

Za določanje odpornosti proti razenju smo uporabili standardno metodo določanja trdote površine z razenjem po standardu SIST EN ISO 1518:2001. Za vsak sistem smo pripravili po tri letvice dimenzije (340 × 70 × 20) mm. Dodatno pa smo pripravili tudi po tri letvice za vsako vrsto podlage, ki smo jih pozneje razili nepremazane. Po premazovanju, klimatiziranju in staranju smo začeli z merjenjem s tako imenovanim vzmetnim svinčnikom (slika 20), v katerem je igla s konico poloblaste oblike premera 1 mm. Konica pri razenju z vzmetnim svinčnikom obremenjuje površino s silo, ki jo nastavimo s pomikanjem drsnega obroča, s katerim uravnavamo v svinčniku vstavljeno vzmet.



Slika 20: Vzmetni svinčnik za določanje odpornosti proti razenju

Figure 20: Scratch pencil

Z vzmetnim svinčnikom smo razili površino v dolžini približno 60 mm in prečno na potek vlaken. Hitrost razenja je bila med 30 mm/s in 40 mm/s. Obremenitev na konico smo stopnjevali od 1 N do 10 N. Tako ustvarjene »raze« smo nato opazovali z lupo pri 10-kratni povečavi in natančno zabeležili morebitne poškodbe razenja pri različnih silah obremenjevanja površine in izmerili njihovo širino. Kot rezultat smo navedli minimalno silo, pri kateri se je film premaza poškodoval ali pa je bila širina plastične deformacije (sledi razenja z iglo) večja od 0,5 mm. Ta način podajanja rezultatov že dolga leta v svojih merilih za vrednotenje mehansko fizikalnih lastnosti površinskih sistemov uporablja IKEA, in sicer po standardu SS 83 91 17:1973.

3.2.5.6 Določanje suhe in mokre oprijemnosti

Za določanje suhe in tako imenovane mokre oprijemnosti smo uporabili metodo z odtrgovanjem pečatov po standardu SIST EN ISO 4624:2004. Za vsak sistem smo pripravili po pet letvic dimenzije (340 × 70 × 20) mm. Po premazovanju, klimatiziranju in staranju smo na površino utrjenih premazov na vsako letvico nalepili po štiri pečate premera 2 cm (slika 21). Po utrditvi lepila (24 h) smo film laka okoli pečata zarezali vse do podlage in tako razmejili obravnavane površine pečata od preostalih. Za proučevanje mokre oprijemnosti smo pri dveh pečatih zarezovanje okoli pečata izvršili nekoliko globlje v podlago. V ta utor smo nato injicirali deionizirano vodo (slika 21), ki je 6 ur omočevala lesno podlago pod nalepljenim pečatom. Tako pripravljene pečate smo nato s trgalno napravo *Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester* odtrgali od podlage in tako določili

maksimalno silo, ki je bila za to potrebna (slika 22). Poleg vrednosti oprijemnosti v MPa smo zabeležili še naravo loma.



Slika 21: Močenje podlage za določanje mokre oprijemnosti

Figure 21: Wetting of substrate for determination of wet adhesion



Slika 22: Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester za določanje oprijemnosti z metodo odtrgovanja pečatov

Figure 22: Defelsko PosiTest AT Adhesion Tester for adhesion determination with pull-off test

3.2.5.7 Določanje prepustnosti za tekočo vodo

Za proučevanje prepustnosti za tekočo vodo po standardu SIST EN 927-5:2001 smo za vsak premaz pripravili po tri letvice dimenzije (340 × 70 × 20) mm iz nemodificiranega in termično modificiranega lesa. Dodatno smo pripravili še po tri letvice vsake podlage za proučevanje navzema tekoče vode pri nepremazanem lesu in še dodatno po tri letvice vsake podlage za določanje prepustnosti za tekočo vodo dvokomponentnega epoksidnega premaza EPOLOR HB (proizvajalec COLOR Medvode, dva nanosa), ki smo ga pozneje uporabili za zatesnjevanje netestnih površin.

Po enem tednu od zadnjega nanosa smo daljše že premazane letvice razžagali na dva manjša vzorca. Tako smo za vsak sistem pripravili po šest vzorcev dimenzije (150 × 70 × 20) mm, ki smo jim vse netestne površine (oba robova, obe čeli in spodnjo stran) zatesnili z že omenjenim premazom za zatesnjevanje. Premaz smo nanесли 3-krat, s 24-urnim vmesnim sušenjem. Po standardu SIST EN 927-5:2001 naj bi se za zatesnjevanje uporabljal samo tak premaz, ki ima po tej metodi preverjen navzem vode pod 30 g/m². Po zatesnjevanju smo vzorce 3 tedne klimatizirali v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %.

Znano je, da se nekaterim premazom prepustnost pri izpostavljenosti vodi v relativno kratkem času lahko zelo spremeni. Zaradi tega standard SIST EN 927-5:2001 predpisuje, da se vzorci pred začetkom samega postopka določanja prepustnosti »predkondicionirajo«. Tako smo vse vzorce 2-krat predkondicionirali po sledečem postopku:

- 24 h plavanja vzorcev na gladini vode s testno površino, obrnjeno navzdol,
- 3 h sušenja pri $T (20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ in $\varphi (65 \pm 5) \%$,
- 3 h sušenja pri $T 50 \text{ }^\circ\text{C}$,
- 18 h sušenja pri $T (20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ in $\varphi (65 \pm 5) \%$.

Po predkondicioniranju smo vzorce ponovno klimatizirali v klimi s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %, vse do njihove konstantne mase.

Po klimatizaciji smo vzorce stehali in jih postavili na gladino deionizirane vode, s testno površino, obrnjeno navzdol. Posode s tako plavajočimi vzorci (slika 23) smo postavili v prostor s temperaturo (23 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (50 ± 5) %. Po 72 h plavanja smo vzorce obrisali s papirnatimi brisačami in jih ponovno stehali.



Slika 23: Plavajoči vzorci s testno površino obrnjeno navzdol

Figure 23: Floating samples with test surfaces oriented downwards

Prepustnost za tekočo vodo smo podali s povprečno vrednostjo navzema vode v času preskusa, in sicer preračunano v g/m^2 .

3.2.6 Preskus s staranjem v naravnih razmerah

Staranje v naravnih razmerah po standardu SIST EN 927-3:2001 je zahteven in dolgotrajen preskus, saj izpostavljenost traja eno leto. Temu pa moramo prišteti še zahtevno predhodno pripravo vzorcev in tudi čas, ki je potreben, da se opravi vse zahtevane meritve pred izpostavljenostjo in po njej. Vendar je to edini preskus, ki nam daje najbolj realno sliko, kako se bo nek površinski sistem obnesel v določenih pogojih (med uporabo).

Kljub temu da s preskusom s staranjem v naravnih razmerah dejansko preverjamo sistem les – utrjen premaz, ga zaradi njegove obsežnosti obravnavamo ločeno od poglavja proučevanja ostalih lastnosti sistema les – utrjen premaz.

Podnebje v Sloveniji določajo številni dejavniki. Najpomembnejši so njena geografska lega, razgiban relief, usmerjenost gorskih grebenov in bližina morja. Posledica prepleta številnih dejavnikov je zelo raznoliko podnebje. Tako imamo tri prevladujoče tipe podnebja, na posameznih območjih pa se njihovi vplivi prepletajo: v vzhodni Sloveniji imamo zmerno celinsko podnebje, v osrednji Sloveniji subalpsko (v gorskem svetu alpsko) in zahodno od Dinarsko-Alpske pregrade submediteransko podnebje. Podnebna raznolikost Slovenije se kaže v razlikah med vrednostmi podnebnih spremenljivk ter v njihovi dnevni, sezonski in večletni spremenljivosti (Agencija RS za okolje, 2006). Ker smo to raznolikost želeli izkoristiti, smo izbrali dve različni lokaciji, Ljubljano in Rateče. Vzorce smo izpostavili tudi v Makedoniji, in sicer v Skopju, kjer se prepletata ostro celinsko in mediteransko podnebje. Žal pa vzorcev po izpostavljenosti v Makedoniji ni bilo mogoče dobiti. Zato v nadaljevanju ta del ni obravnavan.

3.2.6.1 Priprava vzorcev

Za vsak premaz smo pripravili po sedem vzorcev dimenzij (375 × 100 × 20) mm iz nemodificiranega in modificiranega lesa. Dodatno smo pripravili še po sedem vzorcev vsake podlage za proučevanje vpliva staranja na nepremazane vzorce. Pred premazovanjem smo vzorce tri tedne klimatizirali v klimi s temperaturo (20 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (65 ± 5) %. Sledilo je premazovanje zgornje površine in stranskih robov. Spodnja površina je tako ostala nepremazana.

V prejšnjih poglavjih je že bilo omenjeno, da je bil premaz 1 pripravljen po recepturi, ki jo natančno definira standard SIST EN 927-3:2001. Gre za referenčni premaz (ICP – *Internal Comparison Product alkyd stain*), ki naj bi se uporabljal za primerjavo rezultatov z drugimi sistemi v preskušanju in za primerjavo pogojev vremenske izpostavljenosti na različnih lokacijah. Standard tudi natančno predpisuje postopek premazovanja. Tako smo ga morali s premazovanjem nanesti v treh nanosih, z vmesnim sušenjem od 16 h do 24 h, skupna količina mokrega nanosa vseh treh slojev pa je morala znašati približno 150 g/m².

Po premazovanju smo čela vzorcev (tudi nepremazanih) in celoten obod, z leve strani v dolžini 5 cm ter z desne v dolžini 25 mm, premazali oz. zatesnili z dvokomponentnim epoksidnim premazom EPOLOR HB (proizvajalec COLOR Medvode, dva nanosa), ki ima znano majhno prepustnost (slika 24).

Po zatesnjevanju smo vzorce ponovno klimatizirali, in sicer en teden v klimi s temperaturo (20 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (65 ± 5) %.



Slika 24: Z leve in desne strani zatesnjen vzorec za naravno staranje po standardu SIST EN 927-3:2001, sistema termično modificiran les – premaz 7

Figure 24: From left and right side sealed sample for natural weathering test according to standard SIST EN 927-3:2001 of the system thermally modified wood – coating 7

3.2.6.2 Izpostavitve vzorcev

Vzorci smo pred izpostavitvijo zaradi morebitnih napak natančno pregledali in jim izmerili sijaj ter barvo. Nato smo med sedmimi vzorci vsakega sistema naključno izbrali enega, ki je, shranjen v temnem prostoru, služil kot neizpostavljena referenca. Ostalih šest vzorcev vsakega sistema pa smo izpostavili naravnemu staranju, in sicer tri vzorce v Ljubljani in tri v Ratečah.

Vzorci smo izpostavili v skladu s standardom ISO/DIS 2810:1997. Namestili smo jih v posebej prirejena stojala, in sicer tako, da je bil vzdolžni rob vzorca v horizontalni legi, v dolžini 5 cm zatesnjena stran vzorca je bila obrnjena levo, zgornja testna površina pa je bila nagnjena za 45° in obrnjena proti ekvatorju (jugu) (slika 25). Razmik med vzorci je bil 3 cm. Tako smo zagotovili, da se meteorne padavine iz zgornjih vzorcev niso prenašale na spodnje. Spodnji vzorec v stojalu je bil od tal dvignjen za vsaj 50 cm. Stojala so bila postavljena na travnato površino in na lokacijo, na katero niso padale sence sosednjih objektov. Stojala v Ljubljani in Ratečah (slika 25) smo postavili na poljih, kjer Agencija RS za okolje opravlja meritve vremenskih razmer.



Slika 25: Izpostavljeni vzorci v Ljubljani (levo) in Ratečah (desno) po standardu ISO/DIS 2810:1997

Figure 25: Natural weathering test in Ljubljana (left) and Rateče (right) according to standard ISO/DIS 2810:1997

Vzorci so se tako starali v naravnih razmerah eno leto, od 14. aprila 2004 do 13. aprila 2005. Po enoletnem staranju smo vzorce že na stojalih temeljito pregledali in zabeležili morebitno mehurjenje premazov in jih šele nato prenesli v laboratorij, kjer smo jih kondicionirali en teden v klimi s temperaturo $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ in relativno zračno vlažnostjo $(65 \pm 5) \%$. Mehurjenje smo morali evidentirati že pred prenosom vzorcev, saj bi se namehurjena mesta med transportom lahko poškodovala in bi tako pozneje mehurjenje napačno evidentirali kot luščenje, ki smo ga spremljali poleg pokanja, plesnenja in kredanja šele po klimatizaciji. Po prvem ocenjevanju smo vzorce očistili z mlačno vodo in osušili. Nato smo jih ponovno pregledali in evidentirali samo plesnenje. Izmerili smo jim še sijaj, barvo in oprijemnost s križnim zarezovanjem.

3.2.6.3 Pogoji izpostavljenosti

Zelo natančne podatke o pogojih izpostavljenosti v času od 14. aprila 2004 do 13. aprila 2005 za lokacijo v Ljubljani in Ratečah smo pridobili iz Arhiva Urada za meteorologijo Agencije RS za okolje (ARSO, 2005).

Relativna zračna vlažnost in temperatura zraka sta parametra, ki v največji meri vplivata na ravnovesno vlažnost lesa in s tem posredno tudi na njegove dimenzijske spremembe kot tudi njegovo biološko odpornost. Zaradi tega smo dinamiko teh dveh vremenskih pogojev nekoliko podrobneje analizirali. Iz njiju smo tudi izračunali povprečno ravnovesno vlažnost lesa M (%), kot sta predlagala Simpson in TenWold (1999) (enačba 17):

$$M = \frac{1800}{W} \left[\frac{Kh}{1 - Kh} + \frac{K_1Kh + 2K_1K_2K^2h^2}{1 + K_1Kh + K_1K_2K^2h^2} \right]$$
$$W = 349 + 1,29T + 0,0135T^2$$
$$K = 0,805 + 0,000736T - 0,00000273T^2 \quad \dots (17)$$
$$K_1 = 6,27 - 0,00938T - 0,000303T^2$$
$$K_2 = 1,91 + 0,0407T - 0,000293T^2$$

h – dnevna povprečna relativna zračna vlažnost (%/100)

T – dnevna povprečna temperatura zraka ($^{\circ}\text{C}$)

Da bi pogoje izpostavljenosti še numerično ovrednotili, smo za vsako lokacijo izračunali klimatski indeks (CI) (Sell, 1997, cit. po Cremers in sod., 2002) po naslednji enačbi (18):

$$CI = \frac{I_{\text{global}}}{20} + \frac{n_r \times R_{\text{sum}}}{500} \quad \dots (18)$$

I_{global} – sončno sevanje na površino (kWh/m^2)

n_r – število dni, ki imajo več kot 0,1 mm padavin

R_{sum} – vsota padavin (cm)

3.2.6.4 Ocenjevanje vzorcev

Mehurjenje smo ocenjevali po standardu ISO 4628/2:1982. Ocena je sestavljena iz dveh delov, npr. 2 S3. S prvo oceno definiramo obsežnost (0 – ga ni, 1 – manj kot nekaj, 2 – nekaj, 3 – srednje, 4 – srednje gosto, 5 – gosto), z drugo pa velikost (z oceno od 1 do 5 na podlagi vizualne primerjave z referenčnimi slikami iz standarda).

Luščenje smo ocenjevali po standardu ISO 4628/5:1982. Ocena je sestavljena iz treh delov, npr. 2 S3 b. S prvo oceno definiramo skupno velikost odlučene površine (0 – luščenja ni, 1 – odlučeno vsaj 0,1 % površine, 2 – odlučeno od 0,3 % do 1 % površine, 3 – odlučeno od 1 % do 3 % površine, 4 – odlučeno od 3 % do 15 % površine, 5 – odlučeno vsaj 15 % površine), z drugo povprečno dolžino odlučениh površin (1 – do 1 mm, 2 – do 3 mm, 3 – do 10 mm, 4 – do 30 mm, 5 – nad 30 mm) in s tretjo mesto luščenja (a – vrhni sloj se lušči od spodnjega, b – lušči se celoten premazni sistem od podlage).

Pokanje smo ocenjevali po standardu ISO 4628/4:1982. Ocena je sestavljena iz treh delov, npr. 2 S3 c. S prvo oceno definiramo obsežnost (0 – ga ni, 1 – manj kot nekaj, 2 – nekaj, 3 – srednje, 4 – srednje gosto, 5 – gosto), z drugo velikost (1 – vidne samo pri 10-kratni povečavi, 2 – komaj vidne s prostim očesom, 3 – razločno vidne s prostim očesom, 4 –

velike razpoke širine do 1 mm, 5 – zelo velike razpoke s širino nad 1 mm) in s tretjo globino pokanja, če je to le možno (a – površinske razpoke, vrhnji sloj ni v celoti razpokan, b – vrhnji sloj je v celoti razpokan, spodnji sloj večinoma nepoškodovan, c – razpokan celoten premazni sistem).

Obsežnost plesnenja smo ocenjevali po standardu SIST EN 927-3:2001 z ocenami od 0 do 5 na podlagi vizualne primerjave z referenčnimi slikami iz standarda. Po standardu smo za plesnenje upoštevali kakršno koli obarvanje biološkega izvora filma in/ali podlage, na vrsto oz. vzrok obarvanja (ali so to plesni, glive modrivke ali kaj drugega) pa se standard ne ozira.

Kredanje smo ocenjevali po standardu SIST EN ISO 4628-6:2002. Na površino smo v približni dolžini 5 cm nalepili samolepilni trak širine 25 cm in ga odtrgali. Nato smo ga odložili na črno ali belo podlago, odvisno pač od kontrasta, in ocenili obsežnost kredanja z ocenami od 0 do 5 na podlagi vizualne primerjave z referenčnimi slikami iz standarda.

3.2.6.5 Določanje oprijemnosti s križnim zarezovanjem

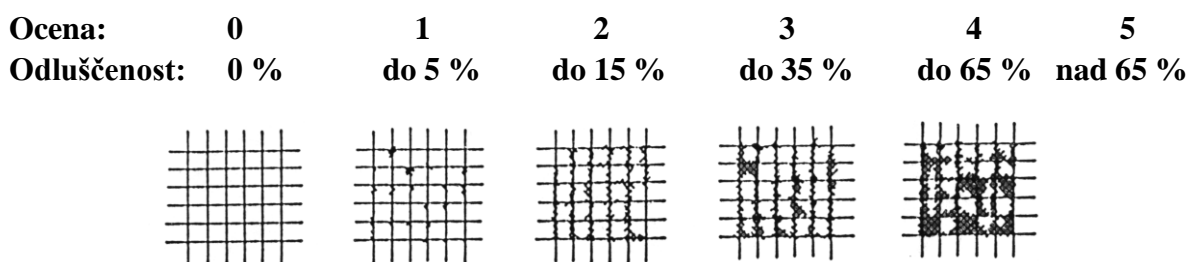
Oprijemnosti s križnim zarezovanjem smo določali po navodilih standarda SIST EN 927-3:2001 in prilagojenem postopku iz standarda SIST EN ISO 2409:1997. Namesto enojnega rezila smo uporabili poseben nož s šestimi vpetimi rezili (slika 26).



Slika 26: Nož s šestimi rezili za križno zarezovanje z razmikom 2 mm

Figure 26: Multi-blade cross-cutting tool with six edges spaced 2 mm apart

Na vsakem vzorcu smo zarezali po dve rešetki z razmikom 2 mm med rezili. Prvi rez smo izvršili pod kotom 45° glede na potek vlaken, drugega pa pravokotno na prvega. Pri zarezovanju smo pazili, da smo zarezali film utrjenega premaznega sistema vse do podlage. Tako zarezane rešetke smo nato skrtačili in nato nanje nalepili samolepilni trak, ki smo ga po 5 min odstranili pod približnim kotom 60°. Po odstranitvi traku smo ocenili delež odluščene površine, ki je služil za dodelitev ocene oprijemnosti (od najboljše ocene 0 do najslabše ocene 5) (slika 27). Kot rezultat smo podali povprečno vrednost šestih meritev na istem sistemu na eno decimalno natančno.



Slika 27: Ocenjevanje oprijemnosti po standardu SIST EN ISO 2409:1997

Figure 27: Assessment of adhesion according to standard SIST EN ISO 2409:1997

3.2.6.6 Določanje sijaja in sprememb sijaja

Sijaj vzorcev pred izpostavitvijo in po njej smo izmerili po standardu SIST EN ISO 2813:1999. Uporabili smo merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI (slika 28), ki smo ga pred merjenjem umerili s pomočjo kalibracijske črne ploščice, ki je priložena instrumentu. Na vsakem vzorcu smo na naključnih mestih izvedli šest meritev (tri z ene in tri z druge smeri). Izvajali smo jih pri kotu vpadne svetlobe 60° in v vzdolžni smeri, vzporedno z lesnimi vlakni.

Spremembe sijaja smo izračunali iz razlike povprečnih meritev sijaja pred izpostavljenostjo in po njej.



Slika 28: Merilec sijaja X-Rite AcuGloss TRI

Figure 28: Gloss meter X-Rite AcuGloss TRI

3.2.6.7 Določanje barve in barvnih sprememb

Barvo vzorcev smo izmerili pred izpostavljenostjo in po njej. Na vsakem vzorcu smo opravili po šest meritev po standardu ISO/DIS 7724-2:1997. Za to smo uporabili spektrofotometer SP62 proizvajalca X-Rite GmbH - OPTRONIK™ (slika 29), ki smo ga pred začetkom merjenja kalibrirali z belim in črnim standardom, ki je priložen instrumentu. Instrument ima integrirano (spektrofotometrično) kroglo z usmerjeno osvetlitvijo. Pri meritvah lahko usmerjeno odbito komponento vključimo (SPIN; Specular-Included) ali izključimo (SPEX; Specular-Excluded). Vrednosti meritev instrument izračuna z upoštevanjem 2° ali 10° zornega kota standardiziranega opazovalca. Pri merjenju barve vzorcev smo uporabili naslednje parametre: geometrija merjenja $d/8^\circ$, 2° standardizirani opazovalec, usmerjeno odbita komponenta vključena (SPIN; Specular-Included), standardizirana svetloba D65 in CIELAB-sistem numeričnega vrednotenja barve, ki je na kratko opisan v nadaljevanju.

Na vsakem vzorcu smo opravili po šest meritev, ki smo jih s pomočjo šablone izvedli vedno na istem mestu.



Slika 29: Spektrofotometer X-Rite SP 62

Figure 29: Spectrofotometer X-Rite SP 62

Na podlagi meritev barve pred izpostavljenostjo in po njej smo lahko po sistemu CIELAB izračunali spremembo barve vzorcev po naslednji enačbi (19) (ISO/DIS 7724-3:1997):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \dots (19)$$

ΔE^* – sprememba barve po CIELAB-sistemu

ΔL^* – razlika med barvno komponento L^* CIELAB-sistema pred izpostavljenostjo in po njej

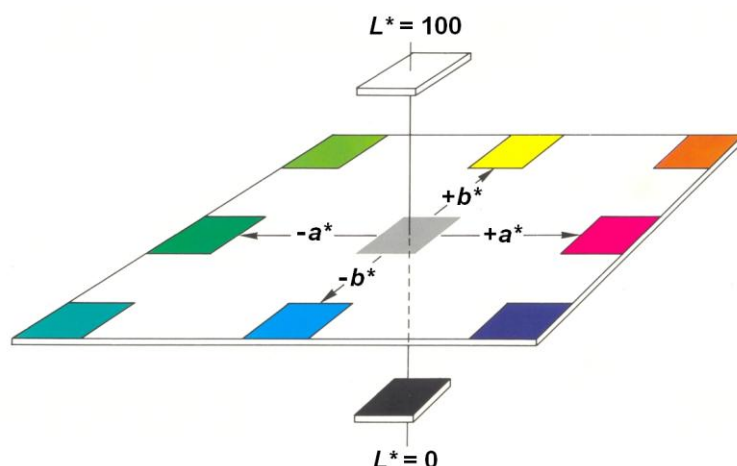
Δa^* – razlika med barvno komponento a^* CIELAB-sistema pred izpostavljenostjo in po njej

Δb^* – razlika med barvno komponento b^* CIELAB-sistema pred izpostavljenostjo in po njej

CIELAB-sistem

CIELAB-sistem (slika 30) je najpogosteje uporabljen in izpopolnjen ter v svetu poznan sistem za numerično vrednotenje barve. Predstavlja matematično kombinacijo kartezijskega in cilindričnega koordinatnega sistema, kjer je barva opredeljena s tremi osnovnimi vrednostmi (Golob in Golob, 2001):

- L^* – določa svetlost barve in zavzema vrednost od 0 (absolutno črno) do 100 (absolutno belo)
- a^* – določa lego barve na rdeče(+)-zeleni(-) osi
- b^* – določa lego barve na rumeno(+)-modri(-) osi



Slika 30: CIELAB-sistem

Figure 30: CIELAB system

3.2.7 Statistična analiza rezultatov

Rezultate smo prikazali v preglednicah in grafih. Za primerjavo vrednosti smo uporabili povprečja. Pri nekaterih rezultatih nas je tudi zanimalo, kakšna je njihova variabilnost. Tako smo pri teh rezultatih poleg povprečne vrednosti izračunali še koeficient variacije, pri grafičnem prikazu variabilnosti pa smo uporabili diagram »okvir z ročaji«.

Koeficient variacije (KV) meri, kolikšen odstotek aritmetične sredine predstavlja standardni odklon. Je relativna mera variabilnosti in omogoča primerjavo variabilnosti različnih spremenljivk (Košmelj, 2001). Izračunali smo ga po spodnji enačbi (20):

$$KV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad \dots (20)$$

KV – koeficient variacije (%)

σ – standardni odklon (ima iste merske enote kot spremenljivka x)

\bar{x} – povprečna vrednost spremenljivke x

Okvir z ročaji določa pet točk: pogojni min , Q_1 , Q_2 , Q_3 ter pogojni max . Spodnji ročaj določata vrednost min in Q_1 , zgornji ročaj pa vrednosti Q_3 in max . Okvir določata kvartila Q_1 ter Q_3 , njegovo prečko pa Q_2 . Dolžina okvira je enaka kvartilnemu razmiku, širina okvira nima pomena. Na sliki dodamo zgornje in spodnje osamelce ter zgornje in spodnje ekstremne osamelce, ki jih predstavimo s posebnimi znaki. Osamelec je vrednost, ki bistveno odstopa od večine ostalih vrednosti. Kot osamelca opredelimo vrednost, ki je zunaj intervala $(Q_1 - 1,5 \times Q, Q_3 + 1,5 \times Q)$, pri čemer je Q kvartilni razmik. Ekstremni

osamelec je zunaj intervala ($Q_1 - 3 \times Q$, $Q_3 + 3 \times Q$). Pogojni minimum (*min*) predstavlja najmanjšo vrednost, ki ni spodnji osamelec, medtem ko pogojni maksimum (*max*) predstavlja največjo vrednost, ki ni zgornji osamelec. Če v podatkih osamelcev ni, je pogojni minimum oziroma pogojni maksimum najmanjša oziroma največja vrednost (Košmelj, 2001).

Pri primerjavah rezultatov, pri katerih so bila povprečja zelo podobna, smo izvedli še statistično analizo podatkov, s katero smo ugotavljali, ali med posameznimi vrednostmi obstajajo statistično značilne razlike. Za to smo uporabili računalniški program STATGRAPHICS Plus for Windows 4.0. Najprej smo izvedli test analize variance (ANOVA). V kolikor je test potrdil, da med posameznimi obravnavami obstajajo razlike, smo nato le-te določili s poskusom mnogoterih primerjav (Duncanov test) pri 95-odstotni stopnji zaupanja. Tako smo podatke lahko razvrstili v skupine, med katerimi so bile enote različne.

Povezanost med lastnostmi smo določali z izračunom Pearsonovega koeficienta korelacije r_{xy} , ki predstavlja velikost linearne povezanosti spremenljivk x in y , merjenih na istem predmetu preučevanja. Definiran je kot vsota vseh produktov standardnih odklonov obeh vrednosti v razmerju s stopnjami prostosti oziroma kot razmerje med kovarianco in produktom obeh standardnih odklonov. Za to smo prav tako uporabili računalniški program STATGRAPHICS Plus for Windows 4.0. Z njim smo za iskanje povezav med večimi lastnostmi izdelali korelacijsko matriko, v kateri je povezanost med dvema lastnostima podana s tremi vrednostmi: Pearsonovim koeficientom korelacije, številom proučevanih vrednosti in vrednostjo P . Da lahko s 95-odstotno stopnjo zaupanja govorimo o statistično signifikantni povezanosti, mora biti P -vrednost pod 0,05. Vrednosti koeficienta korelacije so na intervalu od -1 do $+1$. Višja kot je absolutna vrednost korelacijskega koeficienta, večja je linearna povezanost med dvema proučevanima lastnostima. Če je vrednost korelacijskega koeficienta enaka 0, pomeni, da med lastnostima ni nobene povezave.

4 REZULTATI

4.1 LASTNOSTI TEKOČIH PREMAZOV

4.1.1 Viskoznost

Iztočni čas in kinematična viskoznost

Iztočni časi premazov so bili zelo različni. Gibali so se od 11,0 s do 171,8 s (preglednica 11). Z izjemo premaza 5 imajo premazi na vodni osnovi v primerjavi s primerljivimi premazi na osnovi organskih topil daljše iztočne čase (premaz 3 – premaz 2, premaz 7 – premaz 6, premaz 9 – premaz 8). Ugotovili smo, da imata premaza, ki vsebujeta fotostabilizatorje, v primerjavi s primerljivima premazoma brez fotostabilizatorjev, ne glede na vrsto topila, prav tako daljši iztočni čas (premaz 8 – premaz 6, premaz 9 – premaz 7). V preglednici 11 so predstavljene še povprečne vrednosti kinematičnih viskoznosti (ν), ki smo jih izračunali iz iztočnih časov.

Preglednica 11: Povprečni iztočni časi in izračunane kinematične viskoznosti premazov

Table 11: Average flow times and calculated kinematic viscosities (ν) of coatings

Premaz	Iztočni čas (s)	ν (mm ² /s)
1	20,1	69,2
2	11,0	9,2
3	40,5	173,9
4	171,8	782,6
5	54,0	238,3
6	14,8	36,9
7	49,9	218,8
8	15,2	40,2
9	57,4	254,6

Dinamična viskoznost

Pri merjenju dinamične viskoznosti smo ugotovili, da so vrednosti dinamične viskoznosti, izmerjene z vretenom z diskom manjše površine (večja št. vretena), pri isti hitrosti vrtenja manjše. Prav tako smo opazili, da smo pri vseh premazih ob uporabi večje hitrosti vrtenja dobili nižje vrednosti dinamične viskoznosti, kar kaže na psevdoplastično obnašanje premazov. Vrednosti dinamične viskoznosti premazov so bile med 40,4 mPa·s in 5552,0 mPa·s. Do tega velikega razpona v vrednostih ni prišlo samo zaradi razlik v viskoznosti, temveč tudi zaradi različnih parametrov pri merjenju, saj smo morali zaradi prevelike ali premajhne obremenitve osi (vrtilnega momenta) uporabiti različne vrste

vreten in vrtilne hitrosti. Tako lahko med sabo primerjamo samo tiste vrednosti, ki so bile izmerjene pri istih parametrih. Ravno zaradi tega primerjave med premazi na vodni osnovi in osnovi organskih topil ne moremo opraviti. Lahko pa, podobno kot pri merjenju iztočnega časa, ugotovimo, da imata premaza, ki vsebujeta fotostabilizatorje, v primerjavi s primerljivima premazoma brez fotostabilizatorjev, ne glede na vrsto topila, večjo dinamično viskoznost (premaz 8 – premaz 6, premaz 9 – premaz 7) (preglednica 12).

Preglednica 12: Dinamične viskoznosti (η) premazov pri različnih parametrih merjenja

Table 12: Dynamic viscosities (η) of coatings at different measuring parameters

Premaz	Št. vretena	Vrtilna hitrost (min⁻¹)	Obremenitev osi (%)	η (mPa·s)
1	2	50	24,2	177
	2	100	37,2	148
	3	100	16,6	166
2	2	100	10,4	40
3	2	2	34,7	5552
	2	5	51,2	4184
	2	10	78,2	3128
	3	10	33,6	3350
	3	20	46,5	2325
	3	50	76,7	1534
4	2	10	29,2	1176
	2	20	56,9	1138
	3	20	21,6	1164
	3	50	58,2	1080
5	2	10	46,0	1840
	2	20	69,9	1400
	3	10	17,2	1720
	3	20	28,0	1400
	3	50	56,5	1130
6	2	50	10,4	107
	2	100	27,2	81
7	2	10	43,5	1740
	2	20	65,6	1312
	3	20	27,0	1355
	3	50	52,5	1050
8	2	50	10,8	108
	2	100	27,9	82
9	2	10	51,7	2068
	2	20	76,4	1532
	3	20	32,5	1635
	3	50	57,6	1152

4.1.2 Delež nehlapnih snovi

Tudi delež nehlapnih snovi v premazih je zelo različen (preglednica 13). Premazi na vodni osnovi imajo delež nehlapnih snovi med 33,1 % (premaz 7) in 42,2 % (premaz 5), medtem ko imajo premazi na osnovi organskih topil delež nehlapnih snovi med 23,4 % (premaz 2) in 65,5 % (premaz 4). Na podlagi tega lahko ugotovimo, da imajo premazi na vodni osnovi v primerjavi s primerljivimi premazi na osnovi organskih topil nižji delež nehlapnih snovi. Med vsemi premazi izstopata premaza 2 in 4: premaz 2 ima najnižji delež suhe snovi (23,4 %), premaz 4 pa najvišjega (65,5 %). To sta tudi premaza, ki sta izstopala z najnižjo (premaz 2) in najvišjo viskoznostjo (premaz 4) (preglednica 11 in 12).

Preglednica 13: Povprečne vrednosti deleža nehlapnih snovi (NV)

Table 13: Average values of non-volatile-matter content (NV)

Premaz	NV (%)
1	44,9
2	23,4
3	33,2
4	65,5
5	42,2
6	43,5
7	33,1
8	44,4
9	34,3

4.1.3 Gostota

Iz vrednost gostot premazov, določenih s piknometrom in tenziometrom lahko vidimo, da kljub nekoliko nižjim vrednostim gostot, izmerjenih s tenziometrom, med vrednostmi, pridobljenimi z obema metodama, ni statistično značilnih razlik.

Najnižjo gostoto ima premaz 2, najvišjo pa premaz 5. Iz rezultatov lahko vidimo, da imajo premazi na vodni osnovi v primerjavi s primerljivimi premazi na osnovi organskih topil večjo gostoto (premaz 5 – premaz 4, premaz 7 – premaz 6, premaz 9 – premaz 8) (preglednica 14).

Preglednica 14: Povprečne vrednosti gostote premazov, določene s piknometrom in tenziometrom, s statistično analizo podatkov (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)

Table 14: Average density values as determined by pyknometer and tensiometer, with statistical analysis (Duncan test at 95 % confidence level, homogeneous groups are presented with X in the same column)

Premaz	Metoda	ρ (g/ml)	KV (%)	Homogenost skupin						
1	Piknometer	0,8432	0,041			X				
	Tenziometer	0,8416	1,153			X				
2	Piknometer	0,7905	0,040	X						
	Tenziometer	0,7815	1,221	X						
3	Piknometer	1,0744	0,043				X			
	Tenziometer	1,0718	0,899				X			
4	Piknometer	1,0956	0,040					X		
	Tenziometer	1,0929	1,198					X		
5	Piknometer	1,1695	0,037							X
	Tenziometer	1,1666	0,885							X
6	Piknometer	0,8262	0,042		X					
	Tenziometer	0,8225	1,300		X					
7	Piknometer	1,0924	0,040					X		
	Tenziometer	1,0888	0,956					X		
8	Piknometer	0,8543	0,042			X				
	Tenziometer	0,8493	1,201			X				
9	Piknometer	1,0676	0,038				X			
	Tenziometer	1,0631	0,951				X			

Postopek merjenja gostote premazov na tenziometru je bil v primerjavi s postopkom določanjem gostote s piknometrom zahtevnejši. Pred meritvijo na tenziometru smo morali najprej umeriti nosilni nastavek, ki nosi kovinsko valjčno telo. Umeritev smo izvedli enako kot pozneje pravo meritev, le da kovinskega valjčnega telesa ni bilo na nastavku. Predvidevamo, da so se v času od umerjanja do izvedbe prave meritve delci v premazu začeli posedati, kar je po vsej verjetnosti vzrok za nekoliko manjše vrednosti gostote, dobljene na tenziometru.

4.1.4 Površinska napetost

Premazi na vodni osnovi imajo površinsko napetost med 33,3 mN/m (premaz 5) in 35,5 mN/m (premaza 3 in 7), medtem ko imajo premazi na osnovi organskih topil nižjo površinsko napetost, in sicer med 25,0 mN/m (premaz 2) in 26,7 mN/m (premaz 4). Največjo površinsko napetost imata premaza 3 in 7 (35,5 mN/m), najmanjšo pa premaz 2 (25,0 mN/m) (preglednica 15).

Preglednica 15: Povprečne vrednosti površinskih napetosti

Table 15: Average surface tension values

Premaz	σ (mN/m)
1	26,5
2	25,0
3	35,5
4	26,7
5	33,3
6	25,6
7	35,5
8	25,7
9	35,1

4.1.5 Velikost delcev

Največjo velikost delcev smo izmerili pri premazu 9, poltransparentnem rjavo pigmentiranem akrilnem premazu na vodni osnovi (9 μm), najmanjšo pa pri premazu 2, poltransparentnem rjavo pigmentiranem alkidnem premazu na osnovi organskih topil (1 μm). Zanimivo je, da je velikost delcev pri dveh prekrivnih premazih (premaza 4 in 5) v primerjavi z drugimi poltransparentnimi premazi relativno majhna. Očitno do prekrivanja podlage prihaja zaradi večje količine pigmentov in ne zaradi njihove velikosti. Iz rezultatov prav tako lahko vidimo, da imajo premazi na vodni osnovi v splošnem večjo velikost delcev kot premazi na osnovi organskih topil (premaza 3 in 5 – premazi 1, 2 in 4) (preglednica 16).

Kljub temu da transparentni premazi niso vsebovali pigmentov (premazi 6, 7, 8 in 9), smo jim prav tako izmerili velikost delcev. Ker ti delci, po vsej verjetnosti gre za delce polnil, niso bili obarvani, smo jim veliko težje določili velikost, obenem pa obstaja večja verjetnost eksperimentalne napake. Pri vseh transparentnih premazih smo celotno maso premaza postrgali z nožem iz kanalov piknometra že pri velikosti 1 μm (preglednica 16).

Preglednica 16: Povprečna velikost delcev v pigmentiranih premazih

Table 16: Average particle size in pigmented coatings

Premaz	Velikost delcev (μm)
1	1,5
2	1,0
3	9,0
4	2,0
5	5,0
6	1,0
7	1,0
8	1,0
9	1,0

4.1.6 pH-vrednost

Iz meritev pH-vrednosti premazov (preglednica 17) lahko vidimo, da imajo premazi na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7, in 9) višji pH (od 7,97 do 8,21) kot premazi na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 4, 6 in 8) (od 5,83 do 7,19). Najvišjo pH-vrednost smo izmerili premazu 5 (prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi), najnižjo pa premazu 2 (poltransparenten rjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil).

Preglednica 17: Povprečne pH-vrednosti premazov

Table 17: Average pH values of coatings

Premaz	pH
1	6,11
2	5,83
3	7,97
4	6,38
5	8,21
6	7,19
7	8,09
8	7,13
9	8,11

4.2 LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV

4.2.1 Trdota premazov in njena odvisnost od UV-obsevanja

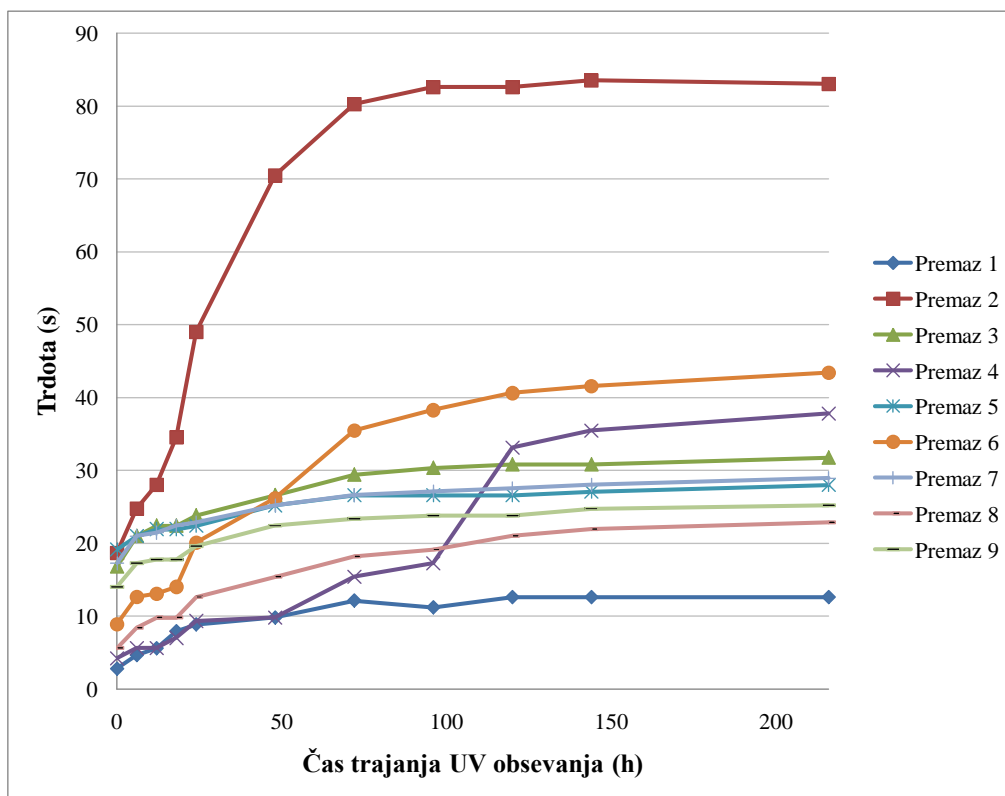
Iz rezultatov določanja trdote z dušenjem nihanja Königovega nihala pred obsevanjem z UV-svetlobo in po njem (preglednica 18) lahko vidimo, da je trdota premazov na osnovi organskih topil (premazi 1, 4, 6 in 8) pred UV-obsevanjem, z izjemo premaza 2, nižja od trdote premazov na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7, 9). Po UV-obsevanju se situacija spremeni. Z izjemo premazov 1 in 8 imajo ostali trije premazi na osnovi organskih topil po UV-obsevanju večjo trdoto od premazov na vodni osnovi. Prav tako lahko vidimo, da imata premaza, ki vsebujeta fotostabilizatorje (premaza 8 in 9), v primerjavi s primerljivima premazoma brez fotostabilizatorjev (premaza 6 in 7) nižjo trdoto pred obsevanjem z UV-svetlobo in po njem.

Da trdota premazov na osnovi organskih topil narašča hitreje kot pri premazih na vodni osnovi, lahko vidimo tudi iz dinamike spreminjanja trdote v odvisnosti od UV-obsevanja (slika 31).

Preglednica 18: Povprečne vrednosti trdote premazov pred obsevanjem z UV-svetlobo in po njem

Table 18: Average hardness values of coatings before and after UV irradiation

Premaz	Trdota (s)	
	Pred UV	Po UV
1	2,8	12,6
2	18,7	83,1
3	16,8	31,7
4	4,2	37,8
5	19,1	28,0
6	8,9	43,4
7	17,3	28,9
8	5,6	22,9
9	14,0	25,2



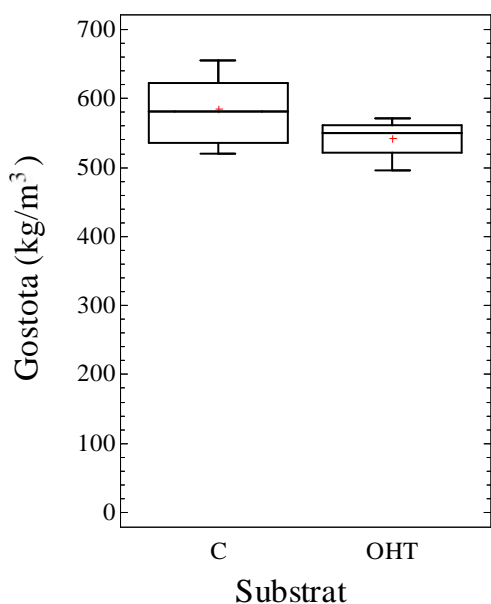
Slika 31: Trdota premazov v odvisnosti od UV obsevanja

Figure 31: Hardness of coatings in relation to UV irradiation

4.3 LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

4.3.1 Gostota lesa

S termično modifikacijo se je gostota lesa (ρ_0) zmanjšala z 585 kg/m^3 na 540 kg/m^3 , saj je les med postopkom modifikacije izgubil del mase. Zanimivo je še, da je bila variabilnost gostote termično modificiranega lesa manjša od variabilnosti gostote nemodificiranega lesa (slika 32).



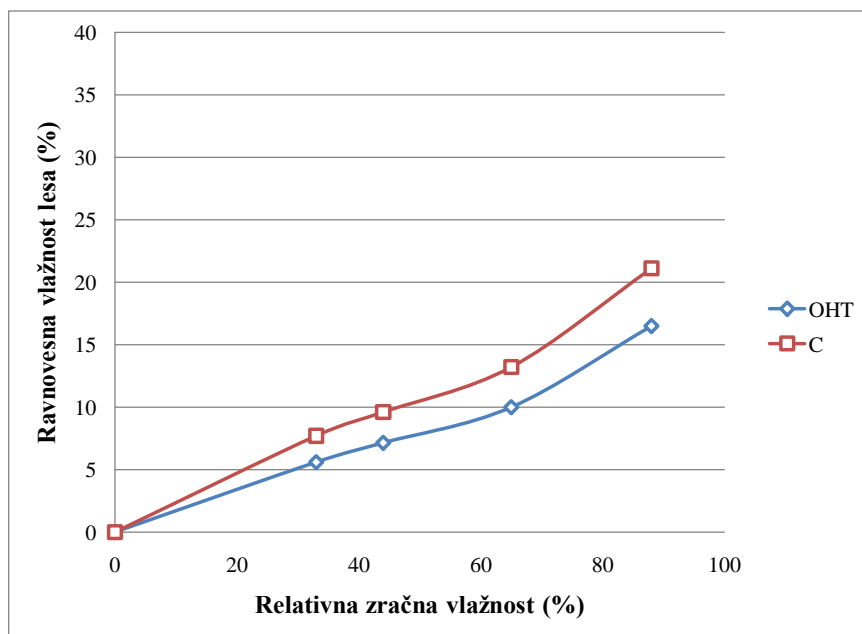
Slika 32: Gostota nemodificiranega (C) in termično modificiranega lesa (OHT) rdečega bora

Figure 32: Density of the unmodified (C) and thermally modified (OHT) Scotch pine wood

4.3.2 Ravnovesna vlažnost in dimenzijska stabilnost

4.3.2.1 Ravnovesna vlažnost

Nemodificiran in termično modificiran les imata pričakovano maksimalno ravnovesno vlažnost pri absolutno prepojenem stanju. Tako ima nemodificiran les maksimalno vlažnost 148,7 %, modificiran pa 75,3 %. Razlike v ravnovesni vlažnosti modificiranega in nemodificiranega lesa, dosežene pri različnih relativnih zračnih vlažnostih, so dosti manjše. Modificiran les ima pri vseh relativnih zračnih vlažnostih nižjo ravnovesno vlažnost od nemodificiranega (slika 33).



Slika 33: Desorpcija nemodificiranega (C) in termično modificiranega (OHT) lesa rdečega bora

Figure 33: Desorption of unmodified (C) and thermally modified (OHT) Scotch pine wood

4.3.2.2 Dimenzijska stabilnost

Vsak postopek, ki zmanjša nagnjenost lesa do sorpcije vodnih molekul, hkrati prispeva tudi k zmanjšanju krčenja oziroma nabrekanja celičnih sten. To se odraža v dobri dimenzijski stabilnosti termično modificiranega lesa. Iz rezultatov kazalnika dimenzijske stabilnosti, prikazanih v preglednici 19, lahko vidimo, da je protikrčitvena učinkovitost termične modifikacije pri krčenju lesa v tangencialni smeri (ASE_T) večja kot v radialni (ASE_R). Največjo protikrčitveno učinkovitost smo ugotovili pri sušenju od absolutno prepojenega do absolutno suhega stanja. Pri sušenju lesa z določene relativne zračne vlažnosti smo dobili nižje protikrčitvene učinkovitosti kot pri sušenju absolutno prepojenega lesa. Iz rezultatov lahko vidimo, da je protikrčitvena učinkovitost odvisna tudi od relativne zračne vlažnosti; nižja kot je, večja je protikrčitvena učinkovitost. Ta odvisnost se dobro navezuje na razlike v ravnovesnih vlažnostih nemodificiranega in termično modificiranega lesa (slika 33). Pri 88-odstotni relativni zračni vlažnosti ima modificiran les nižjo ravnovesno vlažnost od nemodificiranega za 21,8 %, pri 65-odstotni relativni zračni vlažnosti za 24,2 %, pri 44-odstotni relativni zračni vlažnosti za 25,5 %, pri 33-odstotni relativni zračni vlažnosti pa za 27,3 %. Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo, da je povečana dimenzijska stabilnost termično modificiranega lesa rezultat njegove znižane higroskopsnosti.

Preglednica 19: Protikrčitvena učinkovitost termične modifikacije pri krčenju lesa do absolutno suhega stanja v radialni (ASE_R) in tangencialni (ASE_T) smeri

Table 19: Antishrinking efficiency of thermal modification at wood shrinkage till the absolutely dry stage in radial (ASE_R) and tangential (ASE_T) direction

Začetno stanje	ASE_R		ASE_T	
	\bar{x}	KV	\bar{x}	KV
Absolutno napojeno	42 %	2,0 %	55 %	2,1 %
$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi = 88\text{ }%$	33 %	2,0 %	37 %	2,2 %
$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi = 65\text{ }%$	34 %	3,1 %	39 %	3,2 %
$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi = 44\text{ }%$	36 %	4,0 %	42 %	4,3 %
$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi = 33\text{ }%$	37 %	5,5 %	45 %	6,1 %

4.3.3 Trdota lesa

Trdota termično modificiranega lesa, določena na obeh napravah, je bila nekoliko višja od trdote nemodificiranega (preglednica 20). Kljub temu da gre za manjšo spremembo, iz statistične analize vidimo, da med vrednostmi obstajajo statistično značilne razlike. Vrednosti, dobljene z napravo Amsler 120/179, so v primeru nemodificiranega in termično modificiranega lesa višje od vrednosti, dobljenih z napravo Zwick Z100.

Preglednica 20: Povprečne vrednosti Brinellove trdote s statistično analizo podatkov (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)

Table 20: Average values of Brinell hardness with statistical analysis (Duncan test at 95 % confidence level, homogeneous groups are presented with X in the same column)

Podlaga	Metoda	$HB\text{ (N/mm}^2\text{)}$	$KV\text{ (}\% \text{)}$	Homogenost skupin			
C	Amsler; 0,5 kN	22,3	15,1		X		
	Zwick; 1 kN	20,9	11,6	X			
OHT	Amsler; 0,5 kN	23,9	11,2				X
	Zwick; 1 kN	23,0	18,1			X	

4.3.4 pH-vrednost

Meritve pH-vrednosti so pokazale, da se je s termično modifikacijo pH-vrednost borovega lesa znižala, kar se ujema s podatki iz literature (Weiland in sod., 1998; Tjeerdsma in sod.,

1998; Podgorski in sod., 2000). Termično modificiran les je imel povprečno pH-vrednost 3,81, nemodificiran pa 4,69.

4.3.5 Prosta površinska energija

Razlike med sprednjim stičnim kotom različnih tekočin na modificiranem in termično modificiranem lesu so bile zelo velike (preglednica 21). Stični kot polarnih tekočin (vode in formamida) je bil na termično modificiranem lesu večji kot na nemodificiranem, kar pomeni, da sta ti dve tekočini les po termični modifikaciji slabše omakali. Obratno je z nepolarnim dijodometanom, katerega stični kot se je po modifikaciji zmanjšal. Do podobnih rezultatov je prišel tudi Gerardin s sod. (2007), ki je proučeval stične kote vseh teh treh tekočin, in to prav tako na lesu rdečega bora, modificiranem po postopku Retification.

Preglednica 21: Povprečne vrednosti sprednjega stičnega kota (θ_a) na nemodificiranem (C) in termično modificiranem lesu rdečega bora

Table 21: The average values of advancing contact (θ_a) angle on unmodified (C) and thermally modified (OHT) Scotch pine wood

Podlaga	θ_a (°)		
	Voda	Formamid	Dijodometan
C	67,3	22,5	17,2
OHT	79,4	36,5	14,6

Vrednosti Lifshitz-van der Waals kislinsko-bazne komponente proste površinske energije nemodificiranega in termično modificiranega lesa, ki so bile izračunane s stičnimi koti in površinskimi napetostmi kažejo, da je prosta površinska energija (γ) termično modificiranega lesa ($51,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) nekoliko nižja od proste površinske energije nemodificiranega ($54,7 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) (preglednica 22). Po termični modifikaciji je sicer prišlo do rahlega porasta nepolarnega disperzijskega dela proste površinske energije (γ^{LW}) (z $48,6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $49,2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), vendar se je polarni kislinsko-bazni del (γ^{AB}) znatno zmanjšal (s $6,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $2,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Od komponent kislinsko-baznega dela pa se je najbolj zmanjšala elektron-donorska komponenta (γ^-) kislinsko-baznega dela proste površinske energije (s $4,4 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $0,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

Preglednica 22: Lifshitz-van der Waals kislinsko-bazne komponente proste površinske energije (γ) nemodificiranega (C) in termično modificiranega lesa (OHT) rdečega bora (disperzijski (γ^{LW}), kislinsko-bazni (γ^{AB}), elektron-akceptorski (γ^+) in elektron-donorski (γ^-) del)

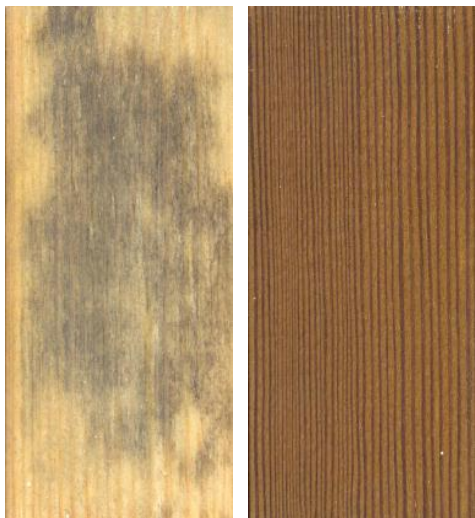
Table 22: Lifshitz-van der Waals acid-base components of surface free energy (γ) of unmodified (C) and thermally modified (OHT) Scotch pine wood (disperse γ^{LW} , acid-base γ^{AB} , electron-accepting γ^+ and electron-donating γ^- part)

Podlaga	Prosta površinska energija ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)				
	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ
C	48,6	6,1	2,1	4,4	54,7
OHT	49,2	2,1	1,3	0,8	51,3

4.3.6 Fungicidna učinkovitost termične modifikacije proti glivam modrivkam

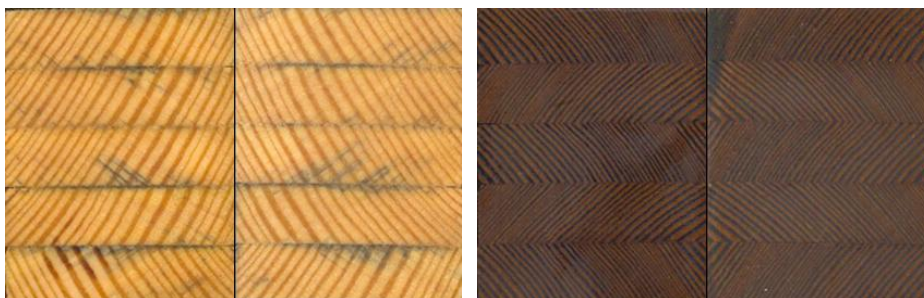
Na površini termično modificiranih vzorcev nismo opazili obarvanja (ocena 0), medtem ko so vzorci nemodificiranega lesa močno pomodreli (slika 34). Madeži so bili med seboj povezani, pomodrelo je približno 80 % površine (ocena 3).

Tudi ko smo vzorce prerezali, pri termično modificiranem lesu na prerezu obarvanja ni bilo opaziti. Drugače je bilo pri nemodificiranem lesu. Obarval se sicer ni celotni prerez, ampak so se obarvale samo določene cone, in sicer tako na spodnji strani, s katere so hife gliv najbolj prodirale, kot tudi na zgornji (slika 35).



Slika 34: Vzorca nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po preskusu SIST EN 152-1:1996

Figure 34: Samples of unmodified (left) and thermally modified wood (right) after the SIST EN 152-1:1996 test



Slika 35: Prečni prerezi vzorcev nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po 6-tedenski izpostavljenosti glivam modrivkam po metodi SIST EN 152-1:1996

Figure 35: Cross sections of unmodified (left) and thermally modified wood (right) after 6 weeks of blue stain development using SIST EN 152-1:1996 test method

4.4 LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – TEKOČ PREMAZ

4.4.1 Stični kot

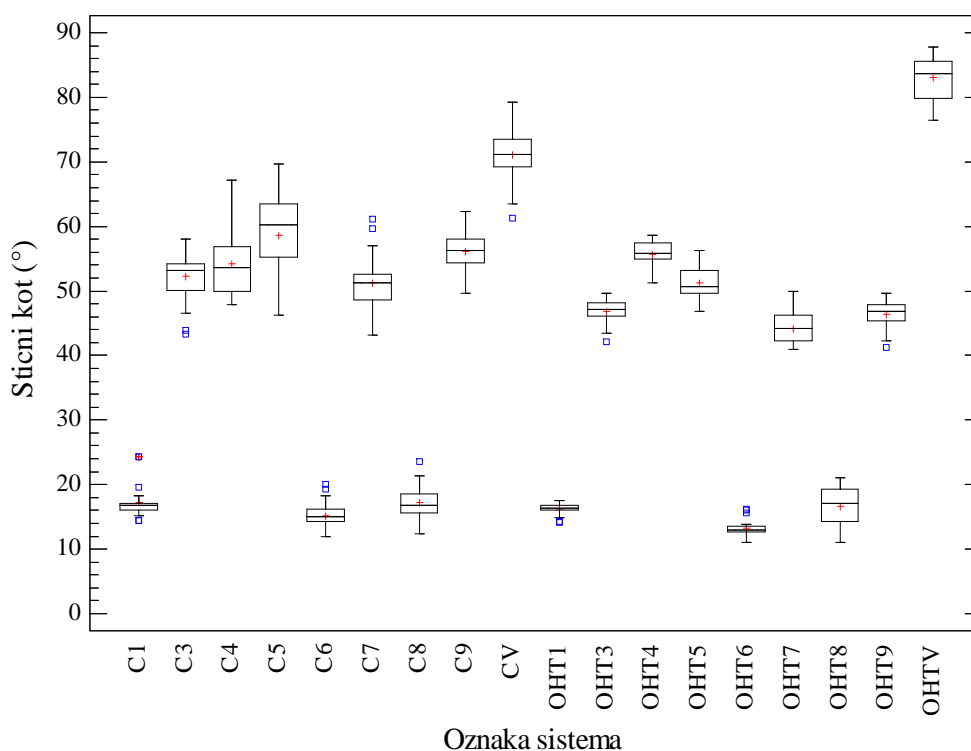
Stičnega kota premaza 2, poltransparentnega rjavo pigmentiranega alkidnega premaza na osnovi organskih topil, žal nismo mogli izmeriti, saj se je kapljica premaza takoj vpila v podlago. Ta hitra penetracija je gotovo rezultat njegove najnižje viskoznosti (preglednici 11 in 12) in deleža nehlapnih snovi (preglednica 13).

Iz meritev stičnega kota vode in osmih premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem lesu (OHT) je razvidno, da so vsi stični koti manjši od 90° , kar pomeni, da so vse tekočine omakale oba substrata (preglednica 23). Najmanjši povprečni stični kot na obeh substratih je imel premaz 6, transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil brez fotostabilizatorjev ($15,2^\circ$ na C in $13,2^\circ$ na OHT), največjega pa premaz 5, prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi na nemodificiranem lesu ($58,6^\circ$).

Stični kot vode je bil večji na modificiranem lesu ($83,15^\circ$) kot na nemodificiranem ($71,1^\circ$). Na podlagi tega lahko sklepamo, da je termična modifikacija z olji povečala hidrofobnost površine lesa rdečega bora. Kljub večjemu stičnemu kotu vode na modificiranem lesu so imeli vsi premazi na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7, 9) na modificiranem lesu manjši stični kot kot na nemodificiranem. Iz tega lahko sklepamo, da kljub povišani vodoodbojnosti termično modificiranega lesa premazi na vodni osnovi le-tega omakajo celo bolje kot nemodificiranega (preglednica 23).

dodajanjem fotostabilizatorjev, posredno z zvišanjem viskoznosti in deleža nehlapnih snovi, vplivamo na povišanje stičnega kota premaza na substratu.

Zanimivo je tudi, da je variabilnost (*KV*) meritev stičnega kota tekočin na termično modificiranem lesu v vseh primerih manjša kot na nemodificiranem lesu (preglednica 23). To se lepo odraža tudi v sliki 36, kjer so kvartilni razmiki meritev stičnih kotov tekočin na termično modificiranem lesu (OHT) manjši kot na nemodificiranem (C). Prav tako se na nemodificiranem lesu pri šestih tekočinah (C1, C3, C6, C7, C8, CV) pojavljajo osamelci, ki bistveno odstopajo od ostalih vrednosti (osamelec – označen z modro točko, ekstremni osamelec – označen z rdeče modro točko), medtem ko so na termično modificiranem lesu (OHT) samo štiri take tekočine (OHT1, OHT3, OHT6, OHT9).



Slika 36: Stični koti premazov (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 in 9) in vode (V) na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu

Figure 36: Contact angles of coatings (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 9) and water (V) on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

4.4.2 Hitrost navzema premazov

Termično modificiran les se je po 200 s pomakanja navzel precej manj vode (0,261 g) kot nemodificiran (1,236 g) (preglednica 24). Ta rezultat se smiselno povezuje z ugotovljenim

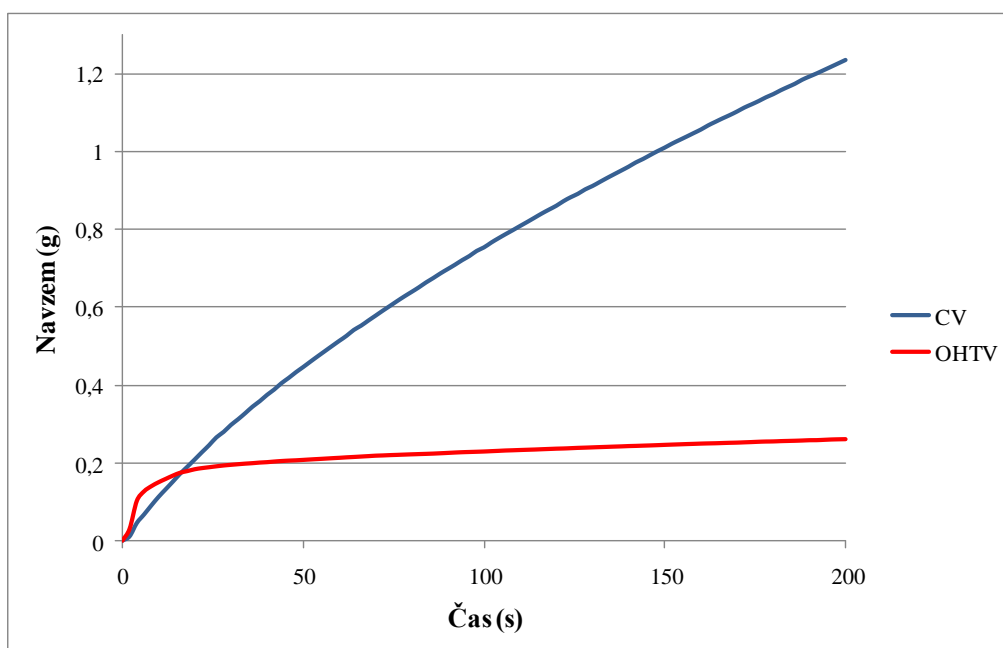
manjšim omakanjem vode (preglednica 23), nižjo ravnovesno vlažnostjo (slika 33) in dobro dimenzijsko stabilnostjo (preglednica 19) termično modificiranega lesa. Zanimivo pa je, da je bila hitrost navzema vode pri termično modificiranem lesu na začetku večja kot pri nemodificiranem (slika 37).

Kljub temu da nismo ugotovili statistično značilnih razlik v omakanju nemodificiranega in termično modificiranega lesa s premazi na osnovi organskih topil, smo iz meritev navzema teh premazov po 200 s pomakanja (preglednica 24) ugotovili, da je bil navzem pri termično modificiranem lesu večji kot pri nemodificiranem. Navzemanje premazov na osnovi organskih topil je že od začetka pomakanja bilo hitrejše pri termično modificiranem lesu kot pri nemodificiranem, kar se lepo odraža v dinamiki navzema (slika 38).

Preglednica 24: Povprečne vrednosti navzemov premazov in vode po 200 s pri nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu

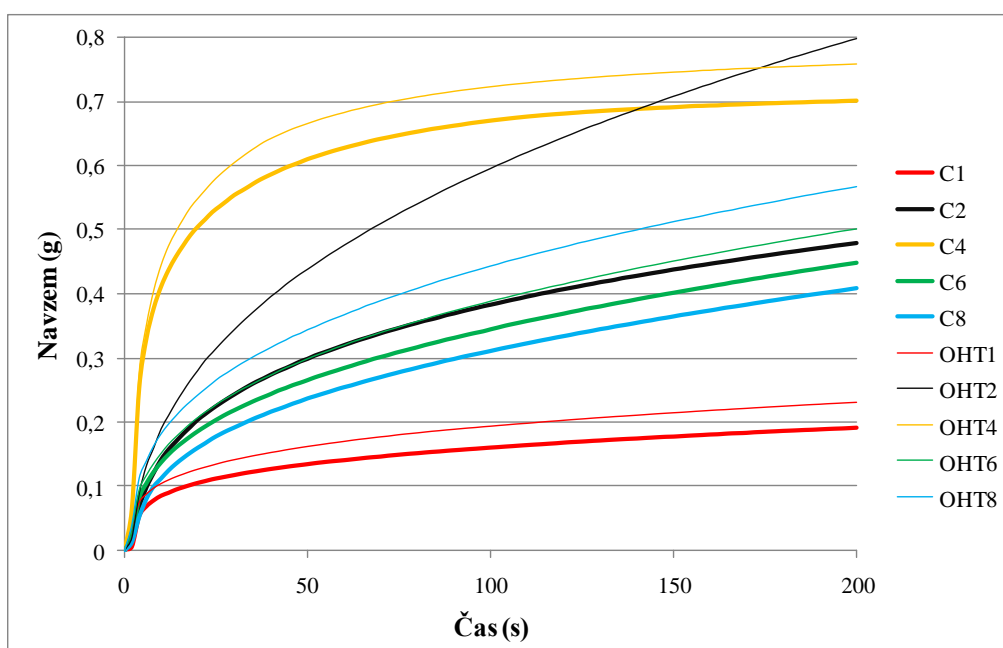
Table 24: Average values of uptake of coatings and water after 200 s by unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

Tekočina	Navzem (g)	
	C	OHT
Voda	1,236	0,261
Premaz 1	0,190	0,230
Premaz 2	0,480	0,797
Premaz 3	0,514	0,304
Premaz 4	0,700	0,758
Premaz 5	0,491	0,413
Premaz 6	0,448	0,501
Premaz 7	0,444	0,387
Premaz 8	0,408	0,567
Premaz 9	0,437	0,404



Slika 37: Navzem vode (V) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

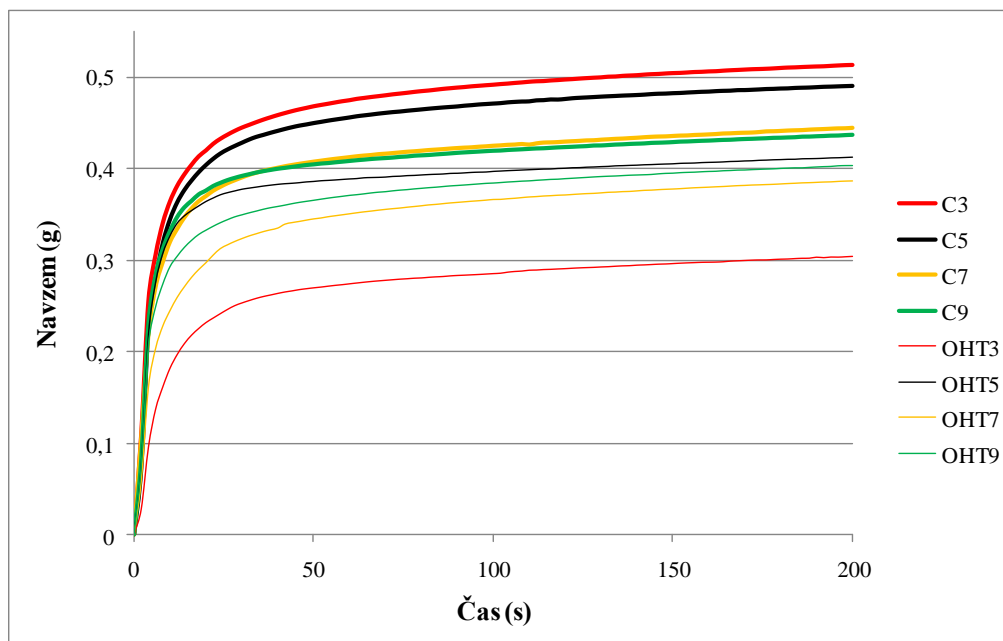
Figure 37: Uptake of water (V) by unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood



Slika 38: Navzem premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

Figure 38: Uptake of solventborne coatings (1, 2, 4, 6 and 8) by unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

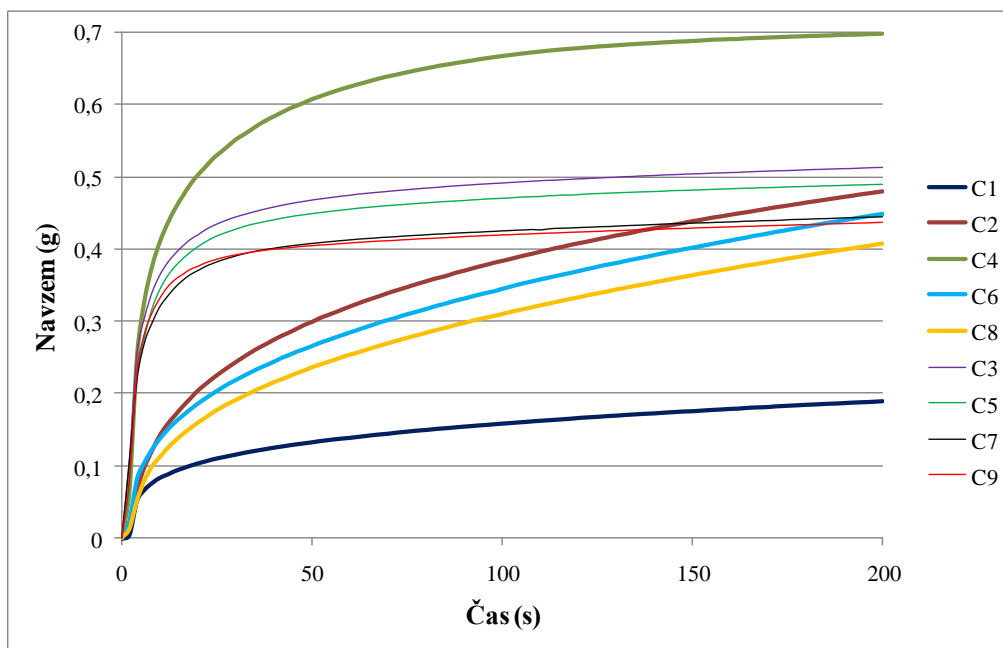
Kljub temu da je bilo omakanje termično modificiranega lesa s premazi na vodni osnovi boljše kot omakanje nemodificiranega lesa, je bil navzem premazov na vodni osnovi pri termično modificiranem lesu manjši kot pri nemodificiranem, kar se lepo vidi iz vrednosti navzemov po 200 s (preglednica 24) kot tudi iz dinamike navzema (slika 39). Zelo majhen navzem vode pri modificiranem lesu je po vsej verjetnosti tudi vzrok za manjši navzem premazov na vodni osnovi pri modificiranem lesu, saj je vode v teh premazih kar 10,5 %.



Slika 39: Navzemanje premazov na vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

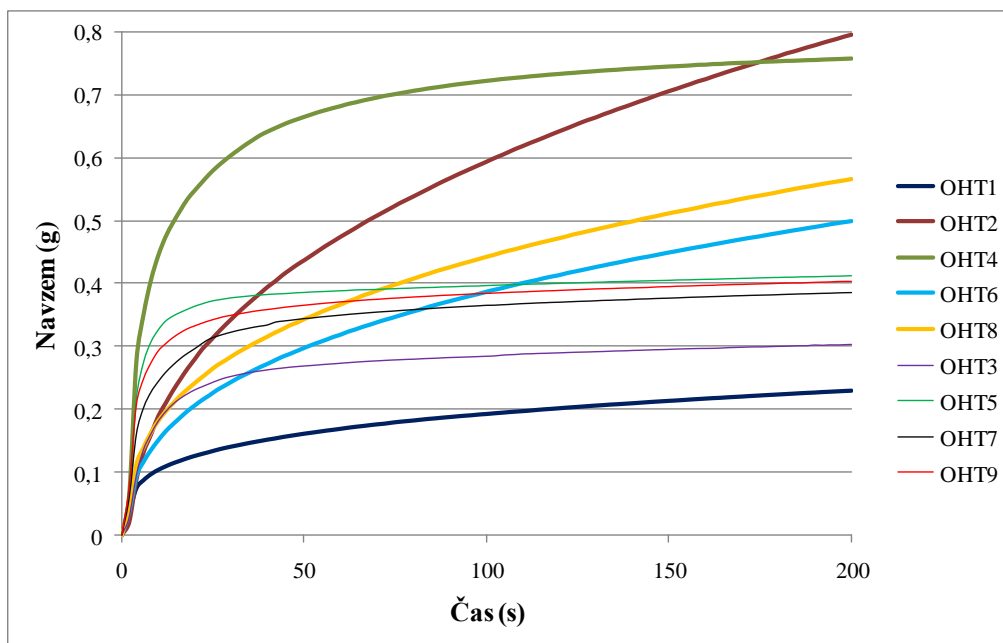
Figure 39: Uptake of waterborne coatings (3, 5, 7 and 9) by unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

Če primerjamo navzemanje premazov na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) z navzemanjem premazov na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 4, 6 in 9) (preglednica 24), ne moremo podati nobenega splošnega sklepa, saj se ta dva tipa premazov na različnih substratih obnašata drugače. Zanimivo pa je, da imata oba tipa premazov svojo značilno dinamiko navzemanja, ne glede na vrsto substrata. Tako imajo premazi na vodni osnovi, ne glede na končno maso navzema po 200 s, na začetku pomakanja vedno večjo hitrost navzemanja kot premazi na osnovi organskih topil (sliki 40 in 41). Izjema je le premaz 4, prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil, ki ima v primerjavi z ostalimi premazi na osnovi organskih topil poleg največjega navzema po 200 s tudi večjo hitrost navzemanja že takoj na začetku pomakanja. Premaz 4 ima od vseh premazov na osnovi organskih topil tudi največjo gostoto. Tako lahko sklepamo, da je hitrost navzema premaza odvisna tudi od njegove gostote.



Slika 40: Navzemanje premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) in vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri nemodificiranem (C) lesu

Figure 40: Uptake of solventborne (1, 2, 4, 6 and 8) and waterborne coatings (3, 5, 7, and 9) by unmodified (C) wood



Slika 41: Navzemanje premazov na osnovi organskih topil (1, 2, 4, 6 in 8) in vodni osnovi (3, 5, 7 in 9) pri termično modificiranem (OHT) lesu

Figure 41: Uptake of solventborne (1, 2, 4, 6 and 8) and waterborne coatings (3, 5, 7, and 9) by thermally modified (OHT) wood

4.4.3 Globina penetracije

Globina penetracije je bila močno odvisna od vrste substrata in premaza. Najmanj je penetriral prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi (premaz 5) v nemodificiran les (1,543 mm), najgloblje pa poltransparenten rjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil (premaz 2) v termično modificiran les (9,035 mm) (preglednica 25).

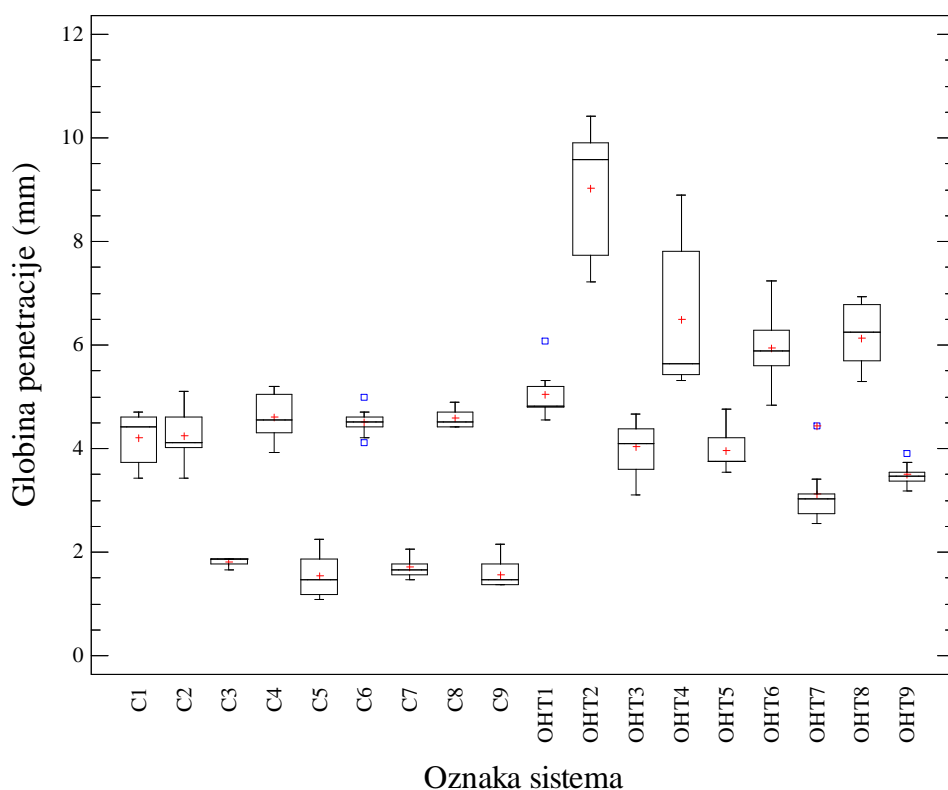
Vsi premazi brez izjem so statistično značilno globlje penetrirali v termično modificiran kot v nemodificiran les (preglednica 25). Penetracija se je tako povečala od 20 % (pri standardnem premazu 1) do 157 % (pri prekrivnem belo pigmentiranem akrilnem premazu na vodni osnovi, premazu 5).

Preglednica 25: Povprečne vrednosti maksimalne globine penetracije premazov s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)

Table 25: Average values of maximum coating penetration depths with statistical analysis on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood (Duncan test at 95 % confidence level, homogeneous groups are presented with X in the same column)

Tekočina	Podlaga	Globina penetracije		Homogenost skupin						
		\bar{x} (mm)	KV (%)							
Premaz 1	C	4,214	12,0				X			
	OHT	5,038	9,1					X		
Premaz 2	C	4,247	11,6				X			
	OHT	9,035	13,3							X
Premaz 3	C	1,813	5,4	X						
	OHT	4,032	13,3			X	X			
Premaz 4	C	4,618	9,8				X	X		
	OHT	6,486	22,9							X
Premaz 5	C	1,543	30,1	X						
	OHT	3,969	9,6			X	X			
Premaz 6	C	4,508	5,7				X	X		
	OHT	5,936	11,8							X
Premaz 7	C	1,705	13,2	X						
	OHT	3,118	17,9		X					
Premaz 8	C	4,584	3,8				X	X		
	OHT	6,141	9,9							X
Premaz 9	C	1,568	18,7	X						
	OHT	3,509	6,1		X	X				

Kot kaže, pa se je s spremembo penetracije premazov na modificiranem lesu spremenila tudi njena variabilnost, in to ravno obratno, kot smo zasledili pri merjenju stičnih kotov. Z izjemo premazov 1, 5 in 9 je variabilnost globine penetracije premazov (KV) večja na termično modificiranem lesu kot na nemodificiranem (preglednica 25). Večja variabilnost je vidna tudi s slike 42, kjer so kvartilni razmiki meritev na termično modificiranem lesu (OHT) na splošno večji in prav tako je prisotno večje število osamelcev (osamelec – označen z modro točko, ekstremni osamelec – označen z rdeče-modro točko).



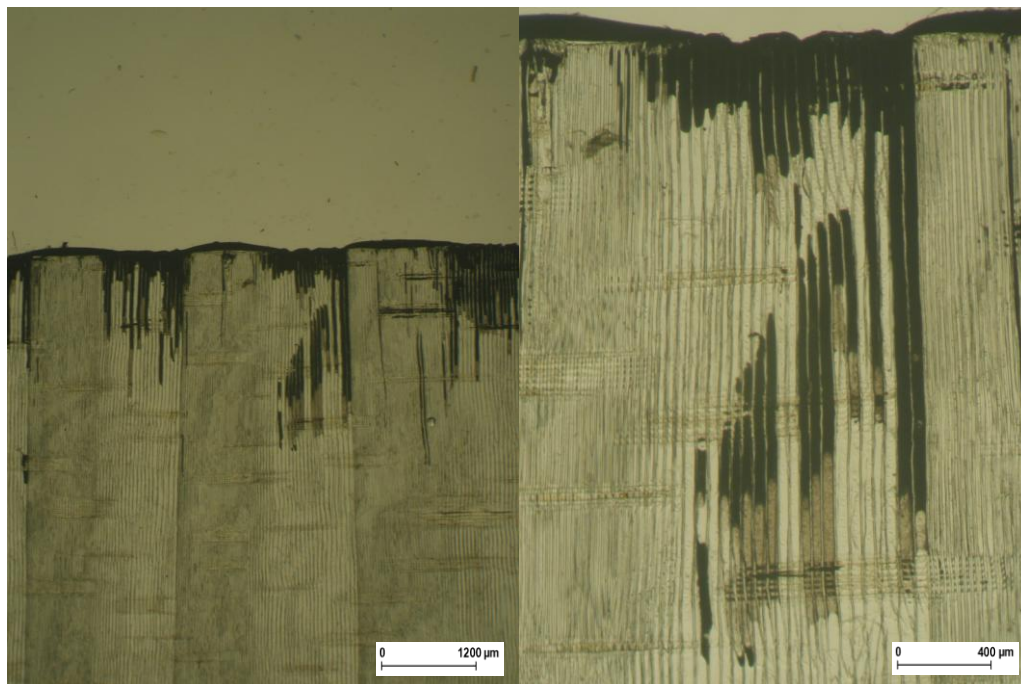
Slika 42: Globina penetracije premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

Figure 42: Penetration depth of coatings on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

Iz rezultatov je tudi razvidno (preglednica 25), da so premazi na vodni osnovi v primerjavi le s primerljivimi premazi na osnovi organskih topil statistično značilno manj penetrirali v oba substrata (premaz 5 – premaz 4, premaz 7 – premaz 6, premaz 9 – premaz 8).

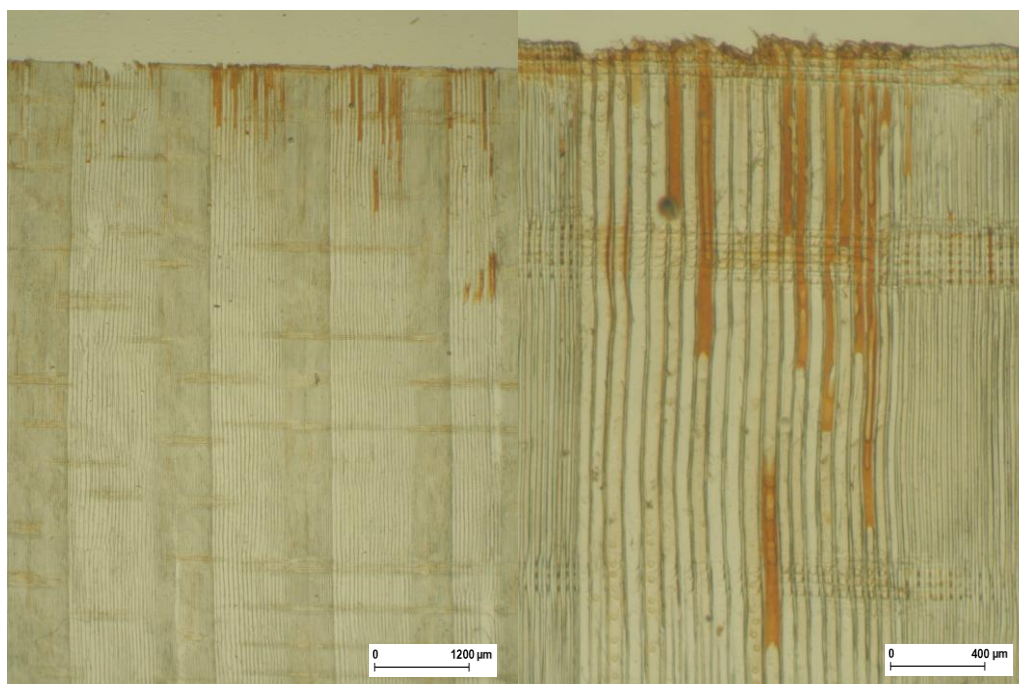
Vsi premazi so najgloblje vzdolžno penetrirali v velike lumne aksialnih traheid ranega lesa. V večini primerov penetracije v lumne aksialnih traheid kasnega lesa niti nismo zasledili. Za razliko od premazov na vodni osnovi smo pri premazih na osnovi organskih topil opazili prehod premaza iz lumna aksialne traheide v heterocelularno enoredno trakovno tkivo. Do tega je po vsej verjetnosti prišlo s penetracijo premazov na križnih poljih iz aksialnih traheid prek velikih oknastih, fenestriformnih pikenj v trakovne traheide. Nekaj

primerov večje penetracije premazov na osnovi organskih topil na ranem lesu in njihovega prehoda v trakovno tkivo prikazujejo slike 43, 44 in 45. Na sliki 45 se tudi lepo vidi penetracija transparentnega nepigmentiranega premaza, ki je brez obarvanja premaza z mikroskopskim barvilom SUDAN IV verjetno sploh ne bi opazili.



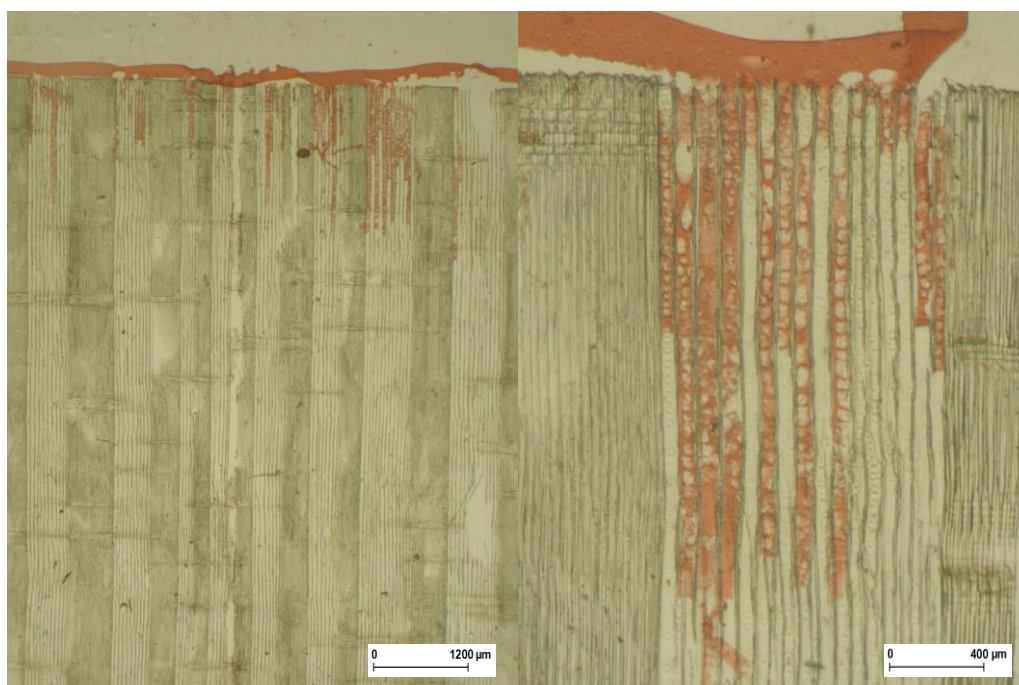
Slika 43: Globina penetracije premaza 4 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)

Figure 43: Penetration depth of coating 4 into unmodified wood (left at 15× and right at 45× magn.)



Slika 44: Globina penetracije premaza 1 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)

Figure 44: Penetration depth of coating 1 into unmodified wood (left at 15× and right at 45× magn.)



Slika 45: Globina penetracije premaza 8 v nemodificiran les (levo pri 15- in desno pri 45-kratni povečavi)

Figure 45: Penetration depth of coating 8 into unmodified wood (left at 15× and right at 45× magn.)

Če primerjamo globino penetracije (preglednica 25) premazov brez dodanih fotostabilizatorjev s premazi z dodanimi (premaz 6 – premaz 8, premaz 7 – premaz 9), lahko ugotovimo, da dodajanje fotostabilizatorjev v premaz ne vpliva na njihovo globino penetracije.

Da bi poiskali povezanost globine penetracije premaza z drugimi lastnostmi sistema les – tekoč premaz (stični kot, navzem) kot tudi s samimi lastnostmi tekočega premaza (viskoznost, delež nehlapnih snovi, površinska napetost, gostota, velikost delcev, pH-vrednost), smo za vsak substrat posebej izdelali korelacijsko matriko (preglednici 26 in 27), kot smo to opisali v poglavju 3.2.7. Za to smo uporabili podatke iz preglednic 11, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 24 in 25. V teh dveh matrikah pa ni razvidna samo povezava globine penetracije z ostalimi lastnostmi, temveč tudi vse ostale prepletenosti obravnavanih lastnosti med sabo. Križna polja statistično signifikantno povezanih spremenljivk (P -vrednost pod 0,05) smo zasenčili zeleno, in sicer s temnejšim odtenkom povezane pare lastnosti, ki so skupne za oba substrata, in s svetlejšim povezano pare lastnosti, ki so značilne samo za eno vrsto substrata. Ponovno lahko poudarimo, da smo s to analizo poiskali samo linearno povezanost med lastnostmi, in sicer na proučevanih vrednostih rezultatov premazov na vodni osnovi in osnovi organskih topil skupaj.

Iz analize linearne povezanosti (preglednici 26 in 27) vidimo, da globina penetracije premazov na nemodificiranem in termično modificiranem lesu ni odvisna od viskoznosti, deleža nehlapnih snovi in velikosti delcev premaza, je pa obratno sorazmerna s površinsko napetostjo, gostoto in pH-vrednostjo; prav tako je obratno sorazmerna s stičnim kotom premazov na obeh substratih in v primeru termično modificiranega lesa premosorazmerna z navzemom premazov.

V primeru nemodificiranega lesa se je izkazalo, da je navzem premazov odvisen od njihove viskoznosti (preglednica 26). Stični kot premazov na nemodificiranem in termično modificiranem lesu je premosorazmeren s površinsko napetostjo in gostoto premazov; v primeru nemodificiranega lesa je še premosorazmeren s pH-vrednostjo premazov, pri termično modificiranem lesu pa še z njihovo viskoznostjo (preglednici 26 in 27).

Iz preglednic 26 in 27 je razvidno tudi to, da je viskoznost premazov premosorazmerna z deležem nehlapnih snovi, da je površinska napetost premazov premosorazmerna z gostoto in pH-vrednostjo premazov in da je gostota premazov prav tako premosorazmerna z njihovo pH-vrednostjo.

Preglednica 26: Korelacijski koeficienti med viskoznostjo, nehlapnimi snovmi, površinsko napetostjo, gostoto, velikostjo delcev, pH, stičnim kotom, navzemom in penetracijo na nemodificiranem lesu

Table 26: Correlation coefficients between viscosity, non-volatile matter, surface tension, density, particle size, pH, contact angle, absorption and penetration on unmodified wood

	Visk.	Nehl. snovi	Pov. napetost	Gostota	Velikost delcev	pH	Stični kot	Navzem	Penetr.
Visk.		0,7117* (9)** 0,0315***	0,1389 (9) 0,7216	0,6394 (9) 0,0637	0,0813 (9) 0,8353	0,0132 (9) 0,9730	0,6487 (9) 0,0587	0,7206 (9) 0,0285	-0,0305 (9) 0,9379
Nehl. snovi	0,7117 (9) 0,0315		-0,3308 (9) 0,3845	0,2048 (9) 0,5971	-0,0938 (9) 0,8104	-0,2081 (9) 0,5911	0,2480 (9) 0,5199	0,3349 (9) 0,3783	0,4312 (9) 0,2465
Pov. napetost	0,1389 (9) 0,7216	-0,3308 (9) 0,3845		0,7950 (9) 0,0104	0,5088 (9) 0,1618	0,8631 (9) 0,0027	0,8096 (9) 0,0082	0,1033 (9) 0,7915	-0,9727 (9) 0,0000
Gostota	0,6394 (9) 0,0637	0,2048 (9) 0,5971	0,7950 (9) 0,0104		0,4839 (9) 0,1869	0,7005 (9) 0,0356	0,9814 (9) 0,0000	0,4946 (9) 0,1759	-0,7542 (9) 0,0189
Velikost delcev	0,0813 (9) 0,8353	-0,0938 (9) 0,8104	0,5088 (9) 0,1618	0,4839 (9) 0,1869		0,4125 (9) 0,2699	0,4602 (9) 0,2126	0,2420 (9) 0,5304	-0,4859 (9) 0,1848
pH	0,0132 (9) 0,9730	-0,2081 (9) 0,5911	0,8631 (9) 0,0027	0,7005 (9) 0,0356	0,4125 (9) 0,2699		0,7251 (9) 0,0271	0,1143 (9) 0,7696	-0,8525 (9) 0,0035
Stični kot	0,6487 (9) 0,0587	0,2480 (9) 0,5199	0,8096 (9) 0,0082	0,9814 (9) 0,0000	0,4602 (9) 0,2126	0,7251 (9) 0,0271		0,4499 (9) 0,2244	-0,7425 (9) 0,0219
Navzem	0,7206 (9) 0,0285	0,3349 (9) 0,3783	0,1033 (9) 0,7915	0,4946 (9) 0,1759	0,2420 (9) 0,5304	0,1143 (9) 0,7696	0,4499 (9) 0,2244		-0,0420 (9) 0,9146
Penetr.	-0,0305 (9) 0,9379	0,4312 (9) 0,2465	-0,9727 (9) 0,0000	-0,7542 (9) 0,0189	-0,4859 (9) 0,1848	-0,8525 (9) 0,0035	-0,7425 (9) 0,0219	-0,0420 (9) 0,9146	

* – korelacijski koeficient, ** – število vzorcev, *** – P-vrednost (vrednost pod 0,05 izkazuje statistično značilno korelacijo pri 95-odstotni stopnji zaupanja, polje, zasenčeno zeleno)

Preglednica 27: Korelacijski koeficienti med viskoznostjo, nehlapnimi snovmi, površinsko napetostjo, gostoto, velikostjo delcev, pH, stičnim kotom, navzemom in penetracijo na termično modificiranem lesu

Table 27: Correlation coefficients between viscosity, non-volatile matter, surface tension, density, particle size, pH, contact angle, absorption and penetration on thermally modified wood

	Visk.	Nehl. snovi	Pov. napetost	Gostota	Velikost delcev	pH	Stični kot	Navzem	Penetr.
Visk.		0,7117* (9)** 0,0315***	0,1389 (9) 0,7216	0,6394 (9) 0,0637	0,0813 (9) 0,8353	0,0132 (9) 0,9730	0,7396 (9) 0,0227	0,3081 (9) 0,4199	-0,1076 (9) 0,7830
Nehl. snovi	0,7117 (9) 0,0315		-0,3308 (9) 0,3845	0,2048 (9) 0,5971	-0,0938 (9) 0,8104	-0,2081 (9) 0,5911	0,3597 (9) 0,3417	0,1738 (9) 0,6547	0,0231 (9) 0,9530
Pov. napetost	0,1389 (9) 0,7216	-0,3308 (9) 0,3845		0,7950 (9) 0,0104	0,5088 (9) 0,1618	0,8631 (9) 0,0027	0,7285 (9) 0,0260	-0,5653 (9) 0,1127	-0,8486 (9) 0,0038
Gostota	0,6394 (9) 0,0637	0,2048 (9) 0,5971	0,7950 (9) 0,0104		0,4839 (9) 0,1869	0,7005 (9) 0,0356	0,9736 (9) 0,0000	-0,2394 (9) 0,5350	-0,6899 (9) 0,0397
Velikost delcev	0,0813 (9) 0,8353	-0,0938 (9) 0,8104	0,5088 (9) 0,1618	0,4839 (9) 0,1869		0,4125 (9) 0,2699	0,4585 (9) 0,2145	-0,3716 (9) 0,3247	-0,3337 (9) 0,3801
pH	0,0132 (9) 0,9730	-0,2081 (9) 0,5911	0,8631 (9) 0,0027	0,7005 (9) 0,0356	0,4125 (9) 0,2699		0,6385 (9) 0,0642	-0,5219 (9) 0,1495	-0,8432 (9) 0,0043
Stični kot	0,7396 (9) 0,0227	0,3597 (9) 0,3417	0,7285 (9) 0,0260	0,9736 (9) 0,0000	0,4585 (9) 0,2145	0,6385 (9) 0,0642		-0,2360 (9) 0,5410	-0,6820 (9) 0,0430
Navzem	0,3081 (9) 0,4199	0,1738 (9) 0,6547	-0,5653 (9) 0,1127	-0,2394 (9) 0,5350	-0,3716 (9) 0,3247	-0,5219 (9) 0,1495	-0,2360 (9) 0,5410		0,8048 (9) 0,0089
Penetr.	-0,1076 (9) 0,7830	0,0231 (9) 0,9530	-0,8486 (9) 0,0038	-0,6899 (9) 0,0397	-0,3337 (9) 0,3801	-0,8432 (9) 0,0043	-0,6820 (9) 0,0430	0,8048 (9) 0,0089	

* – korelacijski koeficient, ** – število vzorcev, *** – P-vrednost (vrednost pod 0,05 izkazuje statistično značilno korelacijo pri 95-odstotni stopnji zaupanja, polje, zasenčeno zeleno)

4.5 LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ

4.5.1 Mokri nanos in debelina suhega filma

Premaze smo nanesli v treh nanosih, izjemi sta premaza 2 in 4. Pri premazu 2 smo komaj po četrtem nanosu ustvarili zadovoljivo debelino mokrega filma, s katero smo lahko površino lesa zaprli. Vzrok za to sta bila njegova nizka viskoznost in hitra penetracija v les.

Skupna količina nanosa je bila v primeru premazovanja s premazom 2, kljub največjemu številu nanosov, še vedno najmanjša (187,1 g/m² na nemodificiranem in 191,1 g/m² na termično modificiranem lesu). Premaz 4 pa smo zaradi njegove velike viskoznosti nanesli le dvakrat, saj smo lahko že z enim nanosom dosegli debelino mokrega filma, ki je popolno prekrila podlago, kar se kaže tudi v največji izmerjeni količini nanosa (299,6 g/m² na nemodificiranem in 304,4 g/m² na termično modificiranem lesu). Iz enakega razloga smo pri premazih na vodni osnovi prav tako zabeležili večje nanose (preglednica 28).

Preglednica 28: Povprečne vrednosti nanosov in debeline suhega filma premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

Table 28: Average values of spreading rate and dry coating thickness on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

Premaz	Podlaga	Nanos (g/m ²)					Vsota	Deb. suhega filma (µm)
		1	2	3	4			
1	C	85,7	74,7	64,7	-	225,1	76,4	
	OHT	89,3	75,1	64,1	-	228,5	71,3	
2	C	54,6	40,1	46,8	45,6	187,1	46,5	
	OHT	59,9	48,6	42,3	40,3	191,1	45,3	
3	C	104,2	79,5	86,0	-	269,7	86,9	
	OHT	103,1	75,6	86,3	-	265,0	82,1	
4	C	142,5	157,1	-	-	299,6	117,9	
	OHT	163,2	141,2	-	-	304,4	118,6	
5	C	119,9	69,6	72,3	-	261,8	95,2	
	OHT	121,3	71,0	72,9	-	265,2	96,8	
6	C	72,8	69,0	51,3	-	193,1	53,1	
	OHT	76,9	70,6	50,9	-	198,4	49,8	
7	C	97,1	69,4	70,8	-	237,3	70,8	
	OHT	98,3	65,3	70,0	-	233,6	68,9	
8	C	92,2	66,4	82,0	-	240,6	73,0	
	OHT	95,6	67,8	79,1	-	242,5	70,6	
9	C	111,7	91,0	89,4	-	292,1	71,9	
	OHT	115,8	93,2	85,2	-	294,2	70,1	

V preglednici 28 so predstavljene tudi povprečne vrednosti izmerjenih debelin suhih filmov na različnih vzorcih. Vidimo, da je debelina suhega filma odvisna predvsem od količine nanosa, seveda pa je odvisna še od drugih lastnosti, kot sta npr. delež nehlapnih snovi v premazu in globina penetracije premaza v substrat.

4.5.2 Ugotavljanje odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam

Po šest tedenski izpostavljenosti vzorcev glivam modrivkam po obrnjeni metodi na površini termično modificiranih vzorcev nismo opazili nobenega obarvanja (ocena 0). Tudi ko smo vzorce prerežali, pri termično modificiranem lesu obarvanja ni bilo opaziti (slika 46). Drugače je bilo pri nemodificiranem lesu. Površine vzorcev nemodificiranega lesa so delno pomodrele (ocena 3), pomodrela je približno tretjina površine. Na prečno prerezanih vzorcih (slika 46) lahko vidimo, da se obarvanje ni pojavilo po celotnem prerezu, ampak so se obarvale samo določene cone, do globine 8 mm, in sicer s spodnje strani, s katere so hife gliv prodirale. Rezultate pomodrelosti drugih sistemov les – premaz in globin prodora pa predstavlja preglednica 29.

Iz rezultatov, predstavljenih v preglednici 29, lahko vidimo, da so po izpostavljenosti glivam modrivkam po obrnjeni metodi ostali nedotaknjeni samo sistemi, premazani s premazoma 1 in 4. Standarden premaz 1 je edini v svoji formulaciji vseboval dodatek biocida (0,72 %, preglednica 2), kar je očitno zadostovalo za odpornost sistemov. Premaz 4 je na osnovi organskih topil in ravno sistemi les – premaz na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 3, 6 in 8) so v primerjavi s sistemi les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) dosti manj pomodreli, visoka koncentracija pigmentov v premazu 4 (preglednica 5) pa je očitno dodatno pripomogla k popolni odpornosti tega sistema proti modrenju. Pri sistemih nemodificiran les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) smo zasledili največje stopnje pomodrelosti in dodatno še penetracijo gliv modrivk v podlago, ki je pri sistemih termično modificiran les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) nismo opazili. Boljšo odpornost sistemov termično modificiran les – premaz na vodni osnovi proti modrivkam gotovo lahko pripišemo vplivu spremenjenih lastnosti podlage. Kljub temu da so površine in sami filmi premazov na teh sistemih nekoliko pomodreli, je termično modificiran les pod filmom ostal nedotaknjen.

Preglednica 29: Stopnje pomodrelosti površin in globine prodora hif po 6-tedenski izpostavljenosti vzorcev glivam modrivkam po obrnjeni metodi (nemodificiran (C) in termično modificiran (OHT) les)

Table 29: Degrees of blue staining of surfaces and penetration depths of hyphae after 6 weeks of blue stain development using reverse test method (unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood)

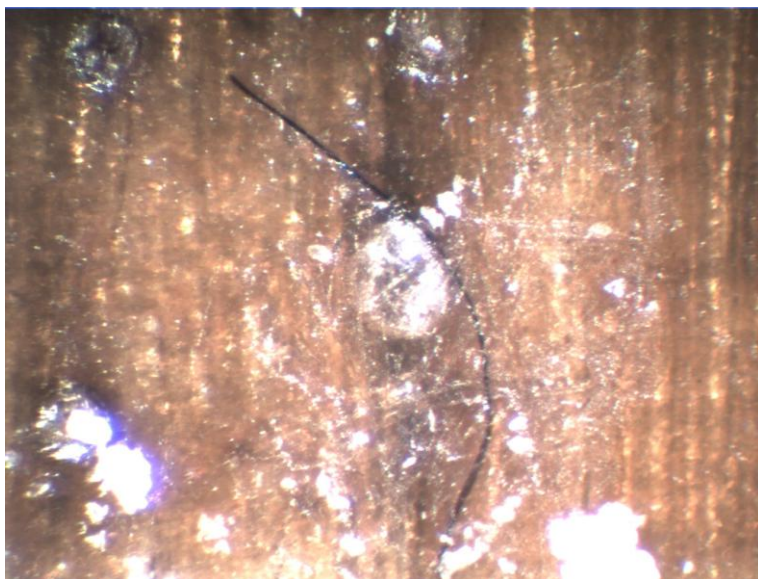
Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (µm)	Stopnja pomodrelosti	Globina prodora
-	C	-	3	Do 8 mm -
	OHT	-	0	-
1	C	76,4	0	-
	OHT	71,3	0	-
2	C	46,5	0-1	-
	OHT	45,3	0-1	-
3	C	86,9	3	Do 6 mm
	OHT	82,1	1	-
4	C	117,9	0	-
	OHT	118,6	0	-
5	C	95,2	1-2	Do 3 mm-
	OHT	96,8	0-1	-
6	C	53,1	0-1	-
	OHT	49,8	0-1	-
7	C	70,8	2-3	Do 5 mm
	OHT	68,9	1	-
8	C	73,0	0-1	-
	OHT	70,6	0-1	-
9	C	71,9	2-3	Do 5 mm
	OHT	70,1	1	-



Slika 46: Prečni prerezi vzorcev nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po 6-tedenski izpostavljenosti glivam modrivkam po obrnjeni metodi

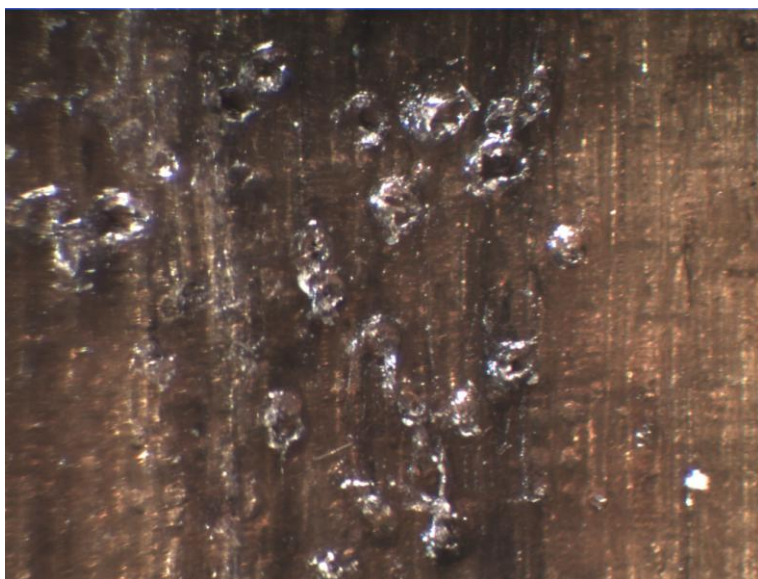
Figure 46: Cross sections of unmodified (left) and thermally modified wood (right) after 6 weeks of exposure to blue stain fungi using reverse test method

Od vseh sistemov na vodni osnovi je bil najbolj okužen sistem nemodificiran les – premaz 3, kar se kaže v največji stopnji pomodrelosti površine (ocena 3) in največji globini prodora hif gliv v nemodificiran substrat (do 6 mm). Kako so hife prodirale prek filma premaza 3 v leseno podlago, je razvidno na sliki 47. Po očiščenju površine teh vzorcev so v filmu ostale drobne luknjice, ki so jih ustvarile hife gliv modrivk (slika 48).



Slika 47: Prodiranje hife glive modrivke prek utrjenega filma premaza 3 v nemodificiran les

Figure 47: Penetration of blue stain hyphae through dry film of coating 3 into the unmodified wood



Slika 48: Luknjičavost v utrjenem filmu premaza 3

Figure 48: Pin holes in the dry film of coating 3

4.5.3 Odpornost proti razenju

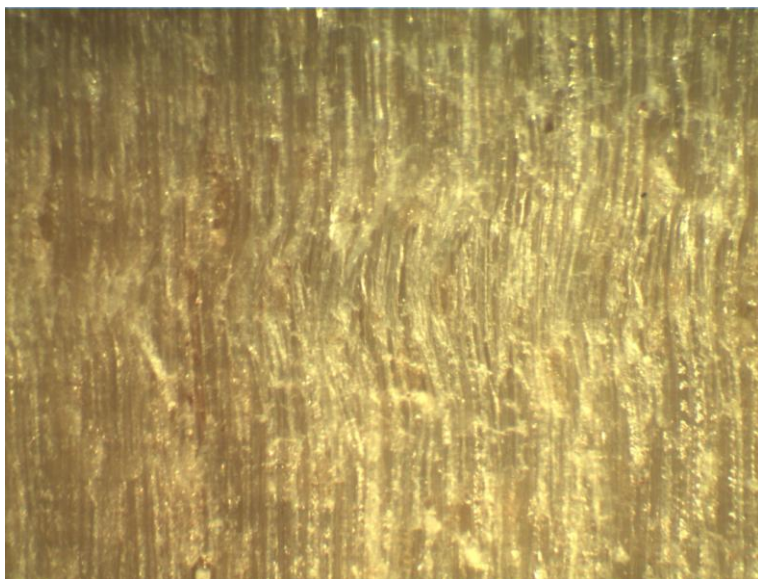
Oba tipa substrata sta imela enako odpornost proti razenju (1 N), kljub temu pa je bila med njima razlika. Pri nemodificiranem lesu je razenje s silo 1 N povzročilo širino sledi 0,8 mm, lesna vlakna pa so bila predvsem potlačena (slika 49). Pri modificiranem lesu pa je

bila širina sledi nekoliko manjša (0,7 mm), lesna vlakna pa so bila na večih mestih iztrgana oz. poškodovana. Taka narava poškodbe nakazuje na večjo trdoto in krhkost modificiranega lesa, kar se ujema z eksperimentalno ugotovljeno večjo trdoto lesa (preglednica 20). Vpliva povišane trdote in krhkosti termično modificiranega lesa na odpornost sistemov les – utrjen premaz proti razenju nismo opazili, saj imajo sistemi z istim premazom enako vrednost odpornosti proti razenju in prav tako naravo poškodbe, ne glede na vrsto substrata (preglednica 30).

Preglednica 30: Odpornost proti razenju lesa in sistemov les – utrjen premaz (nemodificiran (C) in termično modificiran (OHT) les)

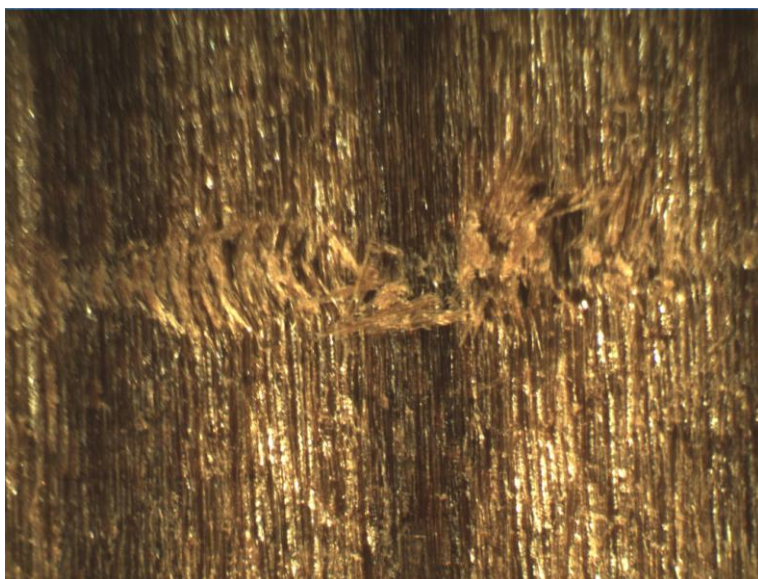
Table 30: Resistance to scratching of wood and wood – dry coating systems (unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood)

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Odp. proti razenju	Opombe
-	C	-	1 N	Šir. sl. je 0,8 mm, vlakna so predvsem potlačena (slika 49).
	OHT	-	1 N	Šir. sl. je 0,7 mm, vlakna so ponekod iztrgana (slika 50).
1	C	76,4	2 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan.
	OHT	71,3	2 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan.
2	C	46,5	2 N	Premaz je na določenih mestih potlačen (slika 51).
	OHT	45,3	2 N	Premaz je na določenih mestih potlačen.
3	C	86,9	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
	OHT	82,1	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
4	C	117,9	3 N	Premaz je na določenih mestih potlačen (slika 52).
	OHT	118,6	3 N	Premaz je na določenih mestih potlačen.
5	C	95,2	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
	OHT	96,8	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
6	C	53,1	3 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan.
	OHT	49,8	3 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan (slika 53).
7	C	70,8	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
	OHT	68,9	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
8	C	73,0	3 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan.
	OHT	70,6	3 N	Film premaza je na določenih mestih raztrgan.
9	C	71,9	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.
	OHT	70,1	5 N	Širina sledi je 0,6 mm.



Slika 49: Poškodba nemodificiranega lesa pri razenju s silo 1 N (15-kratna povečava)

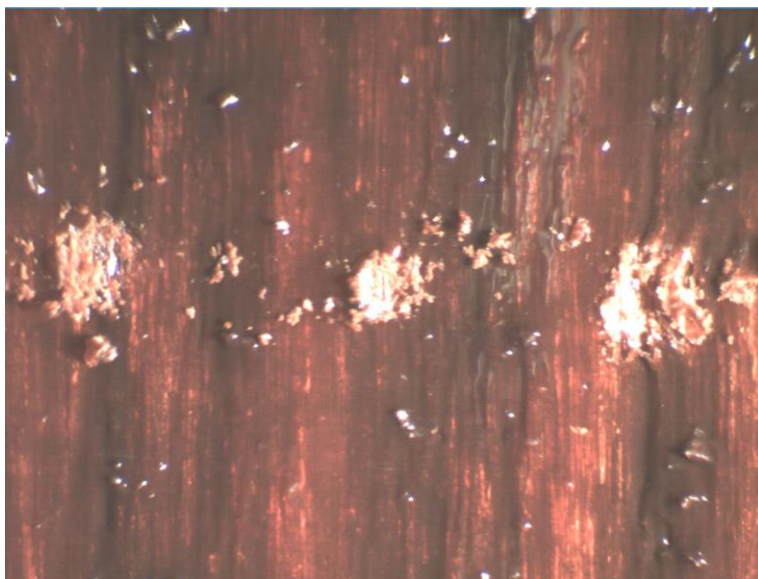
Figure 49: Failure of unmodified wood after scratching at 1 N (15× magnification)



Slika 50: Poškodba termično modificiranega lesa pri razenju s silo 1 N (15-kratna povečava)

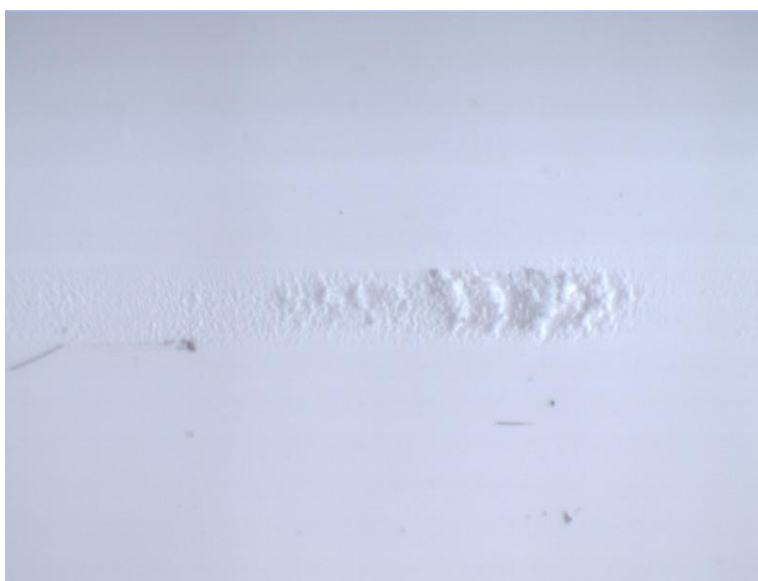
Figure 50: Failure of thermally modified wood after scratching at 1 N (15× magnification)

Pri razenju sistemov so se pojavile različne poškodbe površin. Pri sistemih s premazi na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) so se pojavile plastične deformacije filma, pri sistemih s premazi na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 4, 6 in 8) pa je prišlo do različnih oblik porušitve filma v obliki potlačenosti (sliki 51 in 52) ali raztrganja (slika 53).



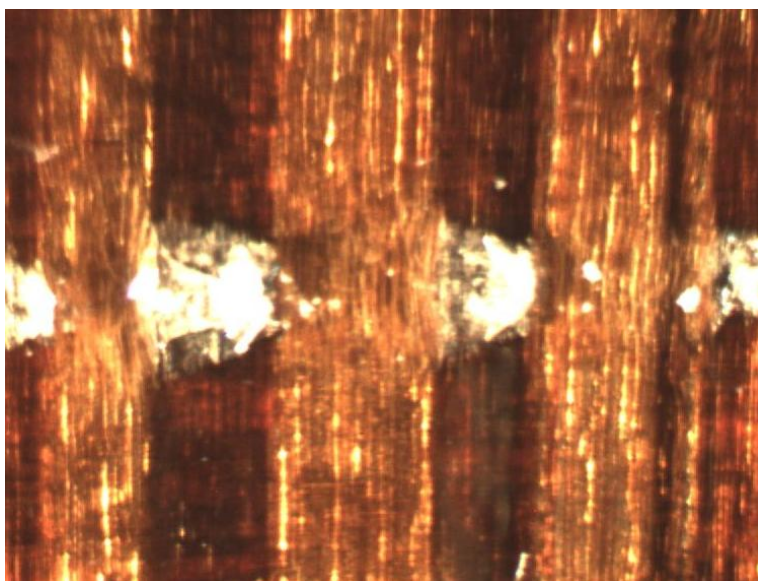
Slika 51: Poškodba sistema nemodificiran les – utrjen premaz 2 pri razenju s silo 2 N (15-kratna povečava)

Figure 51: Failure of the system unmodified wood – dry coating 2 after scratching at 2 N (15× magnification)



Slika 52: Poškodba sistema nemodificiran les – utrjen premaz 4 pri razenju s silo 3 N (15-kratna povečava)

Figure 52: Failure of the system unmodified wood – dry coating 4 after scratching at 3 N (15× magnification)



Slika 53: Poškodba sistema termično modificiran les – utrjen premaz 6 pri razenju s silo 3 N (15-kratna povečava)

Figure 53: Failure of the system thermally modified wood – dry coating 6 after scratching at 3 N (15× magnification)

Če primerjamo sisteme les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) s sistemi les – premaz na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 3, 6 in 8), lahko trdimo, da imajo sistemi na vodni osnovi boljšo odpornost proti razenju (preglednica 30), saj imajo vsi višje vrednosti (5 N). To lahko pripišemo ugotovljeni večji trdoti premazov na vodni osnovi v primerjavi s premazi na osnovi organskih topil (preglednica 18).

4.5.4 Suha in mokra oprijemnost

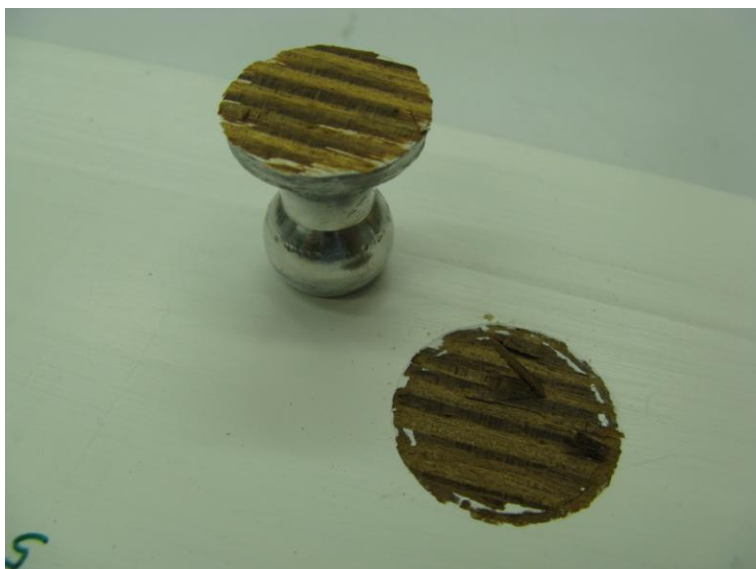
Pri določanju oprijemnosti z odtrgovanjem pečatov moramo biti poleg oprijema pozorni tudi na naravo loma. O oprijemnosti premaza na podlago lahko govorimo le tedaj, če le-ta poteka po meji med suhim filmom premaznega sistema in podlago (slika 54). Do loma pa lahko pride tudi na drugih mestih; če se iztrga podlaga, govorimo o kohezijskem lomu le-te; če pride do porušitve znotraj premaza, govorimo o kohezijskem lomu premaza; če pa pride do razslojitve znotraj slojev v premaznem sistemu, govorimo o adhezijskem lomu znotraj premaznega sistema. Kakor koli že, če se torej pojavi lom kje drugje kot na meji med suhim filmom premaznega sistema in podlago, ostaja oprijemnost suhega filma laka na podlago neznana, je pa gotovo višja od izmerjene vrednosti. To se nam je v večini primerov zgodilo pri odtrgovanju nalepljenih pečatov s sistemov termično modificiran les – utrjen premaz (premazi 1, 3, 5, 6, 7, 8 in 9) pri katerih je prevladoval (z več kot 50 % površine pečata) kohezijski lom podlage (KLP) (slika 55 in preglednica 31). Dobljene vrednosti pri teh sistemih so tudi nižje od vrednosti za istovrstne premaze na

nemodificiranem lesu. Tako vpliva termične modifikacije na suho oprijemnost žal nismo mogli ugotoviti.



Slika 54: Adhezijski lom med nemodificiranim lesom in premazom 5

Figure 54: Adhesion failure between unmodified wood and coating 5



Slika 55: Kohezijski lom termično modificiranega lesa pod premazom 5

Figure 55: Cohesion failure of thermally modified wood under coating 5

Pri proučevanju globine penetracije smo ugotovili, da so premazi na vodni osnovi slabše penetrirali v oba substrata kot premazi na osnovi organskih topil. Na podlagi te ugotovitve

bi tako lahko pričakovali, da imajo premazi na osnovi organskih topil zaradi boljše penetracije tudi boljšo oprijemnost kot premazi na vodni osnovi. Iz rezultatov oprijemnosti premazov na nemodificiranem lesu pa lahko vidimo, da te direktne povezave med suho oprijemnostjo in globino penetracije ni, saj imajo premazi na osnovi organskih topil na nemodificiranem lesu enkrat boljšo oprijemnost kot primerljivi premazi na vodni osnovi (premaz 6 – premaz 7), drugič pa slabšo (premaz 8 – premaz 9). Iz rezultatov prav tako ne moremo poiskati nobene povezave med suho oprijemnostjo premaza in vsebnostjo pigmentov ter fotostabilizatorjev. Najmanjšo oprijemnost na obeh substratih je imel premaz 4, kar bi lahko pripisali debelini suhega filma (117,9 μm na C in 118,6 μm na OHT), ki je od vseh največja (preglednica 31).

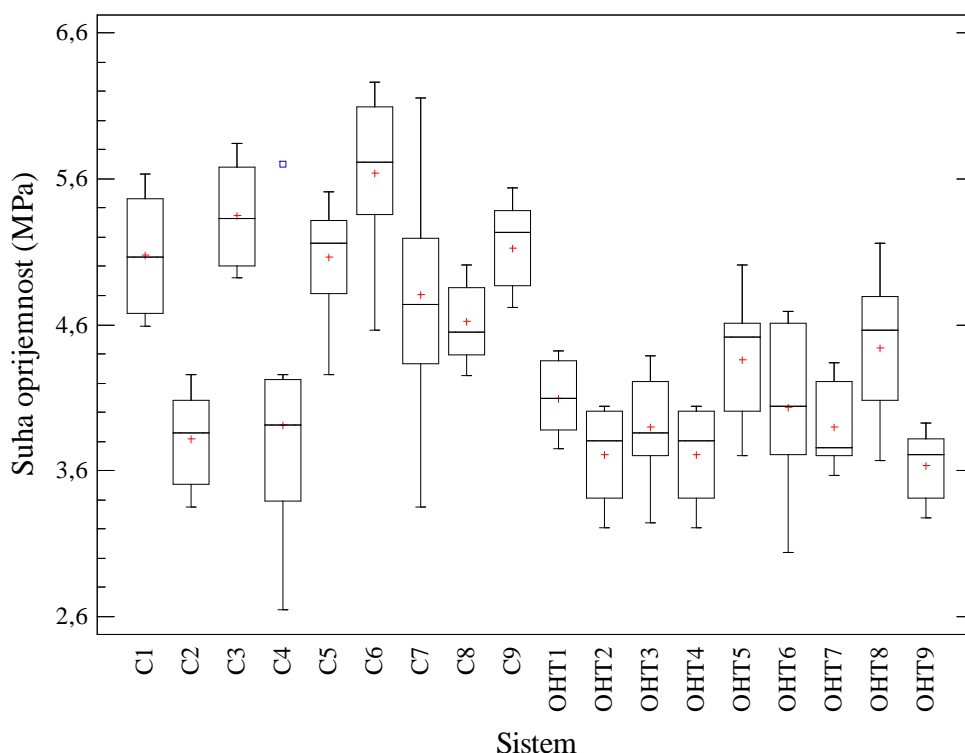
Preglednica 31: Povprečne vrednosti suhe oprijemnosti premazov in deleža kohezijskega loma podlage (KLP), s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)

Table 31: Average values of dry adhesion of coatings and share of cohesion failure of substrate (KLP) with statistical analysis on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood (Duncan test at 95 % confidence level, homogeneous groups are presented with X in the same column)

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Suha oprijemnost		Delež KLP (%)	Homogenost skupin						
			\bar{x} (MPa)	KV (%)								
1	C	76,4	5,1	7,9	5,0					X	X	
	OHT	71,3	4,1	6,7	72,5	X	X					
2	C	46,5	3,8	8,3	7,5	X						
	OHT	45,3	3,7	8,2	27,5	X						
3	C	86,9	5,3	7,1	10,0						X	X
	OHT	82,1	3,9	9,0	89,7	X						
4	C	117,9	3,9	20,8	11,7	X						
	OHT	118,6	3,7	8,2	27,5	X						
5	C	95,2	5,1	7,8	7,5					X	X	
	OHT	96,8	4,4	9,7	66,7		X	X				
6	C	53,1	5,6	9,3	7,5							X
	OHT	49,8	4,0	14,3	81,7	X	X					
7	C	70,8	4,8	17,3	9,2				X	X		
	OHT	68,9	3,9	7,3	82,5	X						
8	C	73,0	4,6	5,7	3,3			X	X			
	OHT	70,6	4,4	10,5	63,3		X	X	X			
9	C	71,9	5,1	5,8	5,8					X	X	
	OHT	70,1	3,6	6,7	76,7	X						

Iz variabilnosti rezultatov meritev suhe oprijemnosti (slika 56) lahko ugotovimo, da vrednosti veliko manj variirajo pri sistemih termično modificiranega lesa. Opazimo tudi,

da so si vse vrednosti pri sistemih termično modificiranega lesa dokaj blizu. Vzrok za to lahko pripišemo velikemu deležu kohezijskega loma termično modificiranega lesa, ki potrjuje znano dejstvo, da so mehanske lastnosti termično modificiranega lesa, v našem primeru gre za natezno trdnost, slabše od mehanskih lastnosti nemodificiranega.



Slika 56: Suha oprijemnost premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

Figure 56: Dry adhesion of coatings on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

Iz vrednosti deleža kohezijskega loma lahko vidimo, da težav z lomom pri določanju mokre oprijemnosti tokrat nismo imeli. Pri določanju mokre oprijemnosti premazov na nemodificiranem lesu se je v vseh primerih pojavil 100-odstotni adhezijski lom na meji med suhim filmom in podlago. V primeru termično modificiranega lesa pa se je še vedno pojavilo nekaj kohezijskega loma, vendar le-ta ni nikoli presegal 50 % površine pečata. Tako lahko sklenemo, da vrednosti, dobljene na termično modificiranem lesu, predstavljajo dokaj realno sliko mokre oprijemnosti premazov, kljub temu da so prave vrednosti po vsej verjetnosti še malo višje (preglednica 32).

Iz rezultatov, predstavljenih v preglednici 32 in na sliki 57, lahko vidimo, da je vpliv spremenjenih lastnosti modificiranega lesa na mokro oprijemnost premazov več kot očiten. Vsi premazi na termično modificiranem lesu so imeli statistično značilno večjo mokro oprijemnost kot na nemodificiranem. To si lahko razlagamo z dejstvom, da so vsi premazi tudi statistično značilno globlje penetrirali v termično modificiran les kot v nemodificiran

(preglednica 25). Iz kvartilnih razmikov, prikazanih na sliki 57, in koeficienta variacije (*KV*), predstavljenega v preglednici 32, pa lahko vidimo, da je variabilnost rezultatov mokre oprijemnosti premazov na termično modificiranem lesu večja kot na nemodificiranem. To lahko povežemo z neenakomernostjo pojava kohezijskega loma, ki je po vsej verjetnosti posledica variabilnosti natezne trdnosti termično modificiranega lesa.

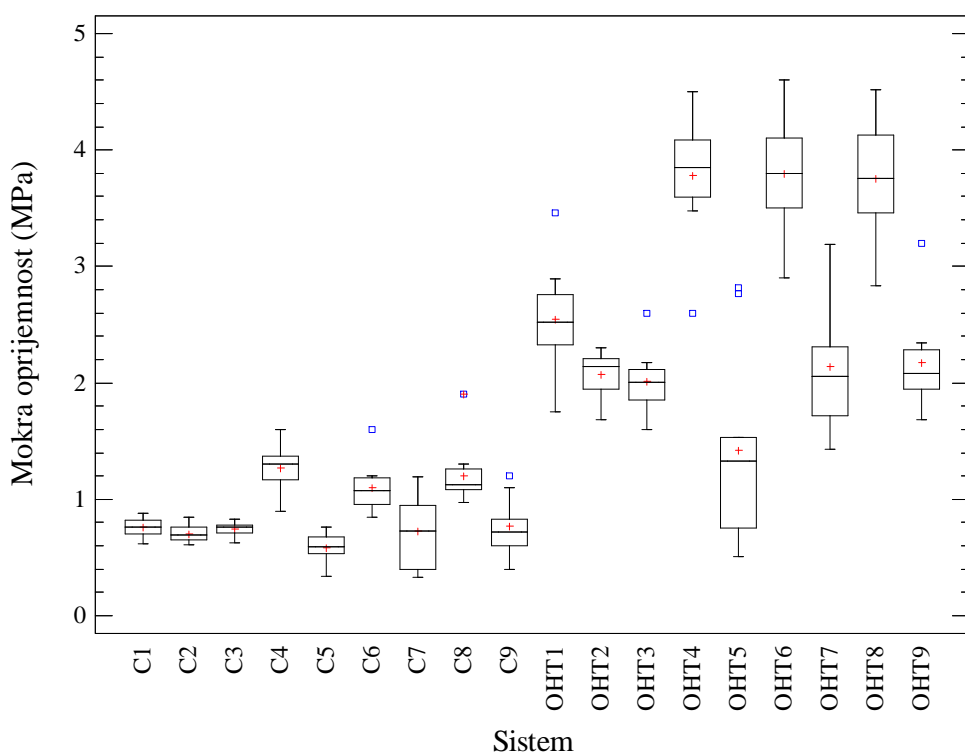
Razlike smo opazili tudi med moko oprijemnostjo premazov na vodni osnovi in premazov na osnovi organskih topil. Premazi na osnovi organskih topil (premazi 4, 6 in 8) so imeli večjo moko oprijemnost na termično modificiranem lesu kot tudi na nemodificiranem. To si lahko spet razlagamo z ugotovljenim dejstvom, da so premazi na vodni osnovi imeli manjšo penetracijo v oba substrata. Najmanjšo moko oprijemnost je imel premaz 5, prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi, na nemodificiranem lesu (0,58 MPa) in to je tudi premaz, ki je v substrat tudi najmanj penetriral.

Razlik v mokri oprijemnosti med premazi s fotostabilizatorji (premaza 8 in 9) in primerljivimi premazi brez fotostabilizatorjev (premaza 7 in 6) nismo zaznali (preglednica 32).

Preglednica 32: Povprečne vrednosti mokre oprijemnosti premazov in deleža kohezijskega loma podlage (KLP) s statistično analizo podatkov na nemodificiranem (C) in modificiranem (OHT) lesu (Duncanov test s 95-odstotno stopnjo zaupanja, homogene skupine so prikazane z X v istem stolpcu)

Table 32: Average values of wet adhesion of coatings and share of cohesion failure of the substrate (KLP) with statistical analysis on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood (Duncan test at 95 % confidence level, homogeneous groups are presented with X in the same column)

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Mokra opr.		Delež KLP (%)	Homogenost skupin				
			\bar{x} (MPa)	KV (%)						
1	C	76,4	0,76	11,1	0,0	X	X			
	OHT	71,3	2,55	17,7	20,0					X
2	C	46,5	0,71	10,4	0,0	X				
	OHT	45,3	2,07	9,3	7,5				X	
3	C	86,9	0,75	8,2	0,0	X	X			
	OHT	82,1	2,02	13,4	6,7				X	
4	C	117,9	1,27	14,9	0,0			X		
	OHT	118,6	3,78	13,5	21,7					X
5	C	95,2	0,58	21,9	0,0	X				
	OHT	96,8	1,42	57,4	10,8			X		
6	C	53,1	1,10	19,3	0,0			X		
	OHT	49,8	3,80	12,3	28,3					X
7	C	70,8	0,73	42,9	0,0	X				
	OHT	68,9	2,14	25,3	6,7				X	
8	C	73,0	1,20	22,0	0,0			X		
	OHT	70,6	3,76	13,5	37,5					X
9	C	71,9	0,77	30,9	0,0	X	X			
	OHT	70,1	2,17	18,9	7,5				X	



Slika 57: Mokra oprijemnost premazov na nemodificiranem (C) in termično modificiranem (OHT) lesu

Figure 57: Wet adhesion of coatings on unmodified (C) and thermally modified (OHT) wood

4.5.5 Prepustnost za tekočo vodo

Absorpcijo vode smo določali tudi pri vzorcih obeh substratov premazanih s premazom za zatesnjevanje S (EPOLOR HB, dvokomponentni epoksidni premaz proizvajalca COLOR Medvode). Standard SIST EN 927-5:2001 namreč zahteva, da se vzporedno z drugimi premazi preveri tudi prepustnost premaza, uporabljenega za zatesnjevanje, le-ta pa ne sme presegati vrednosti 30 g/m^2 . Prepustnost premaza S, ki smo ga uporabili za zatesnjevanje, je znašala $7,6 \text{ g/m}^2$ na nemodificiranem lesu in $7,5 \text{ g/m}^2$ na termično modificiranem lesu. Iz tega lahko sklepamo, da je bil uporabljen premaz za zatesnjevanje več kot primeren (preglednica 33).

Absorpcija vode pri nemodificiranem lesu je znašala $2243,2 \text{ g/m}^2$, medtem ko je bila absorpcija vode pri termično modificiranem lesu znatno manjša, $785,1 \text{ g/m}^2$ (preglednica 33). Ta rezultat se lepo povezuje z določanjem vlažnosti v absolutno napojenem stanju (poglavje 4.3.2.1), pri katerem smo ugotovili, da ima nemodificiran les pri absolutno napojenem stanju vlažnost $148,7 \%$, termično modificiran pa $75,3 \%$. Prav tako je bila ravnovesna vlažnost termično modificiranega lesa pri različnih relativnih zračnih vlažnostih vedno dosti manjša (slika 33).

Znižanje absorpcije tekoče vode pri termično modificiranem lesu lahko povežemo tudi z njegovo dobro dimenzijsko stabilnostjo. Največjo protikrčitevno učinkovitost smo ugotovili ravno pri sušenju od absolutno napojenega do absolutno suhega stanja (preglednica 19). Tako lahko sklenemo, da povečana dimenzijska stabilnost termično modificiranega lesa ni samo rezultat njegove manjše higroskopsnosti, temveč tudi močno zmanjšane absorpcije tekoče vode.

Znižana absorpcija tekoče vode pri termično modificiranem lesu je močno vplivala tudi na prepustnost premazov za tekočo vodo. Iz preglednice 33 lahko vidimo, da imajo vsi premazi na termično modificiranem lesu statistično značilno manjšo prepustnost za tekočo vodo kot na nemodificiranem. Seveda pa se je treba zavedati, da večja kot je debelina suhega filma premaza, manjša je njegova prepustnost. Pri manj prepustnih premazih pa tudi vpliv podlage na navzemanje vode celotnega sistema ni več izrazit (premaza 4 in S).

Opazili smo veliko razliko v prepustnosti za tekočo vodo med premazi na vodni osnovi in premazi na osnovi organskih topil. Premazi na vodni osnovi imajo v primeru obeh substratov dosti večjo prepustnost za tekočo vodo kot primerljivi premazi na osnovi organskih topil (premaz 3 – premaza 2 in 1, premaz 5 – premaz 4, premaz 7 – premaz 6, premaz 9 – premaz 8). Najmanjšo prepustnost za tekočo vodo na obeh substratih je imel premaz 4, prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil, kar je lahko rezultat njegove največje debeline suhega filma kot tudi največje stopnje pigmentiranosti med vsemi premazi na osnovi organskih topil (preglednica 33).

Vpliva dodajanja fotostabilizatorjev na prepustnost premazov za tekočo vodo nismo ugotovili.

Preglednica 33: Povprečne vrednosti absorpcije vode v 72 h (S – premaz za zatesnjevanje, C – nemodificiran les, OHT – termično modificiran les)

Table 33: Average values of water absorption after 72 h (S – sealer, C – unmodified wood, OHT – thermally modified wood)

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Absorpcija vode	
			\bar{x} (g/m^2)	KV (%)
-	C	-	2243,2	31,4
	OHT	-	785,1	13,4
S	C	185,4	7,6	5,2
	OHT	182,6	7,5	5,6
1	C	76,4	81,5	6,2
	OHT	71,3	75,3	7,3
2	C	46,5	189,7	15,1
	OHT	45,3	157,8	11,3
3	C	86,9	234,4	16,2
	OHT	82,1	182,3	12,7
4	C	117,9	35,1	8,9
	OHT	118,6	33,9	8,5
5	C	95,2	164,4	15,8
	OHT	96,8	135,5	12,6
6	C	53,1	110,2	15,8
	OHT	49,8	98,9	11,2
7	C	70,8	172,4	14,5
	OHT	68,9	143,9	8,2
8	C	73,0	81,8	10,2
	OHT	70,6	76,1	8,3
9	C	71,9	156,1	15,2
	OHT	70,1	125,6	12,1

Na podlagi ugotovljenega vpliva podlage na rezultat prepustnosti premaza za tekočo vodo, določene po standardu SIST EN 927-5:2001, menimo, da je potrebno terminologijo v standardu spremeniti, saj gre za lastnost sistema les – utrjen premaz in ne za lastnost premaza oz. premaznega sistema.

4.6 PRESKUS S STARANJEM V NARAVNIH RAZMERAH

4.6.1 Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah

Izračunan klimatski indeks za Ljubljano ima vrednost 97, za Rateče pa 101 (preglednica 34). Iz tega lahko sklepamo, da večjih razlik v klimatskih pogojih med krajema ni bilo, klimatski pogoji pa so bili nekoliko milejši v Ljubljani kot v Ratečah.

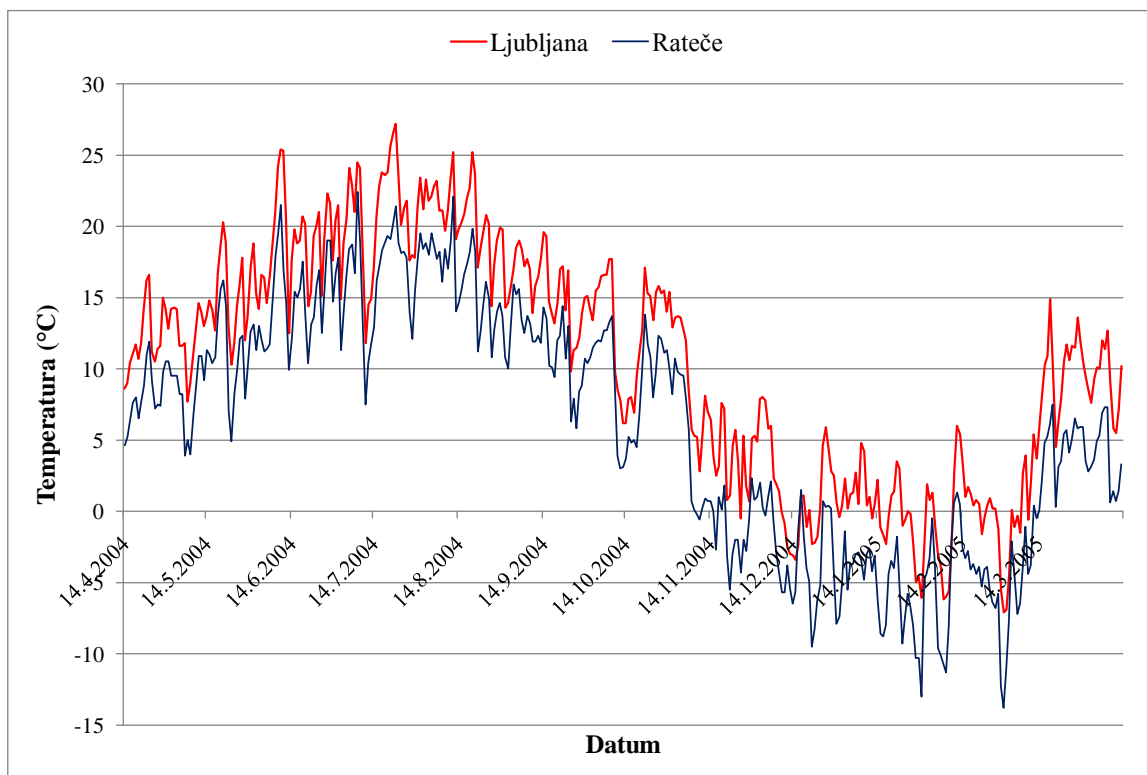
Seveda pa izračunani klimatski indeks ne upošteva vseh parametrov, ki prispevajo k ostrosti vremenskih pogojev. Nekateri drugi pomembnejši parametri so predstavljeni v preglednici 34. Iz teh parametrov pa lahko vidimo, da so bile razlike v klimatskih pogojih med Ljubljano in Ratečami nekoliko večje, kot smo jih ugotovili z izračunom klimatskega indeksa, pri katerem smo upoštevali le nekatere klimatske pogoje (sončno sevanje, padavine in št. dni z več kot 0,1 mm padavin).

Preglednica 34: Vremenski pogoji v Ljubljani in Ratečah med 14. 4. 2004 in 13. 4. 2005 (ARSO, 2005)

Table 34: Climatic conditions in Ljubljana and Rateče for the period between 14th April 2004 and 13th April 2005 (ARSO, 2005)

Klimatski podatki	Ljubljana	Rateče
Celoletno sončno sevanje (kWh/m ²)	1205	1246
Celoletne padavine (mm)	1432	1487
Število dni z več kot 0,1 mm padavin	129	129
CI (klimatski indeks)	97	101
Povprečna dnevna temperatura (°C)	10,6	6,1
Minimalna temperatura (°C)	-14,1	-24,3
Maksimalna temperatura (°C)	34,3	31,4
Povprečna relativna zračna vlažnost (%)	74,5	77,1

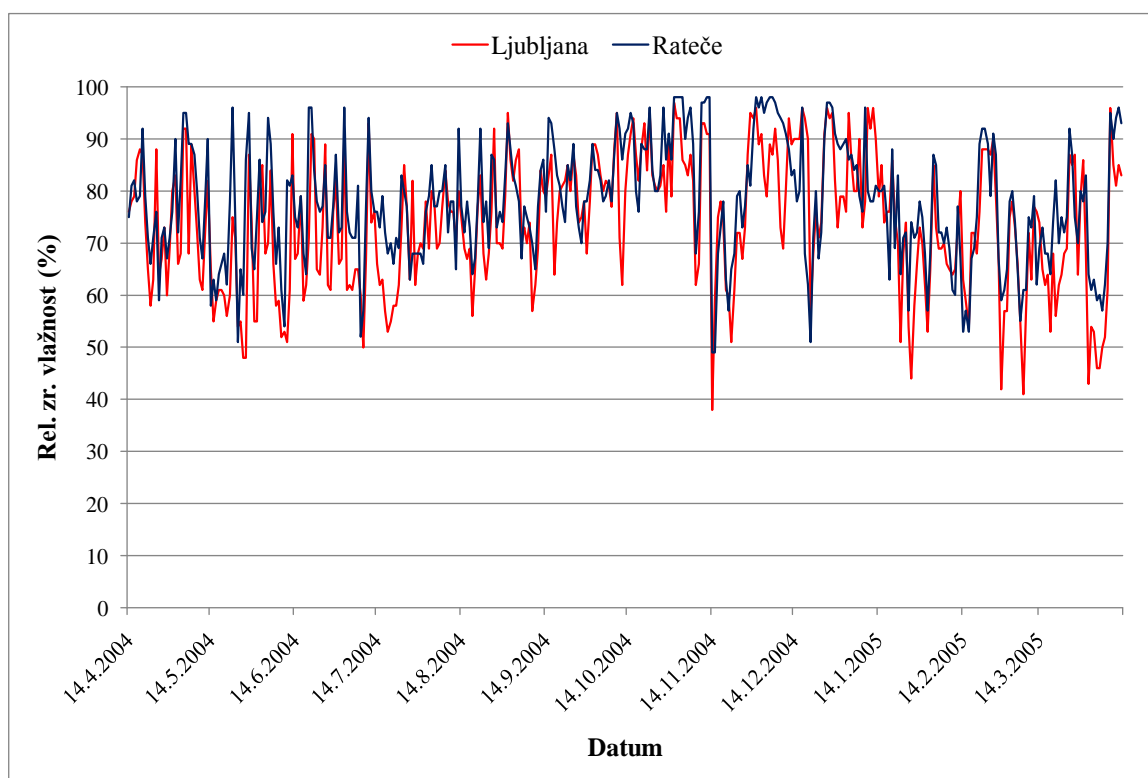
Minimalna temperatura zraka je bila v Ljubljani -14,1 °C, Ratečah -24,3 °C, medtem ko je bila maksimalna temperatura zraka v Ljubljani 34,3 °C in Ratečah 31,4 °C. Letna povprečna temperatura zraka v tem obdobju je bila v Ljubljani 10,6 °C in v Ratečah 6,1 °C (preglednica 34, slika 58). S slike 58 tudi opazimo, da je bila povprečna dnevna temperatura skoraj vedno višja v Ljubljani kot v Ratečah. V Ljubljani so bile povprečne dnevne temperature zraka v poletnih mesecih pogosto nad 20 °C, medtem ko je povprečna dnevna temperatura zraka v Ratečah le redko kdaj prestopila to mejo. V zimskih mesecih pa so bile v Ratečah povprečne dnevne temperature zraka skoraj za en mesec dlje pod 0 °C kot v Ljubljani.



Slika 58: Povprečna dnevna temperatura zraka v Ljubljani in Ratečah

Figure 58: Average daily air temperature in Ljubljana and Rateče

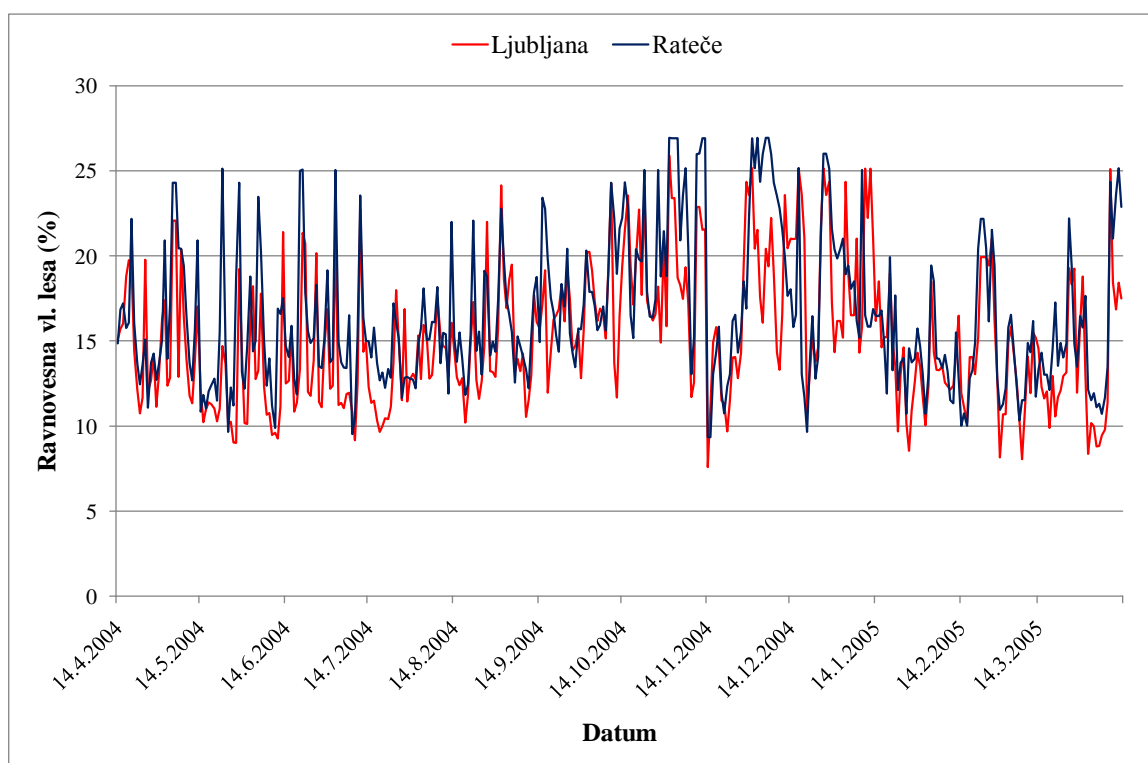
Minimalna relativna zračna vlažnost je bila v Ljubljani 38 %, v Ratečah 43 %, medtem ko je bila maksimalna relativna zračna vlažnost v Ljubljani 98 % in v Ratečah 99 %. Letna povprečna relativna zračna vlažnost v tem obdobju je bila v Ljubljani 74,5 % in Ratečah 77,1 % (preglednica 34, slika 59). Za razliko od temperature zraka v primeru relativne zračne vlažnosti velikih razlik med krajema nismo zasledili. Iz letnih povprečnih vrednosti (preglednica 34) in dinamike (slika 59) se sicer kaže, da je bila v Ratečah relativna zračna vlažnost nekoliko višja kot v Ljubljani.



Slika 59: Povprečna dnevna relativna zračna vlažnost v Ljubljani in Ratečah

Figure 59: Average daily relative humidity in Ljubljana and Rateče

Dinamika izračunane povprečne dnevne ravnovesne vlažnosti lesa za Ljubljano in Rateče je prikazana na sliki 60. Minimalna izračunana ravnovesna vlažnost lesa je bila v Ljubljani 7,6 %, Ratečah 9,4 %, medtem ko je bila maksimalna izračunana ravnovesna vlažnost lesa v Ljubljani 25,9 % in Ratečah 26,9 %. Letna izračunana ravnovesna vlažnost lesa v tem obdobju je bila v Ljubljani 15,2 % in Ratečah 16,6 %. Te vrednosti nakazujejo, da je bila v Ratečah ravnovesna vlažnost lesa nekoliko višja kot v Ljubljani, kar se vidi tudi s slike 60. Še bolj pa je zanimiv podatek, da je bilo v Ratečah kar 78 dni z izračunano ravnovesno vlažnostjo lesa nad 20 %, medtem ko jih je bilo v Ljubljani le 53.



Slika 60: Izračunana povprečna dnevna ravnovesna vlažnost lesa v Ljubljani in Ratečah

Figure 60: Calculated average daily equilibrium wood moisture content in Ljubljana and Rateče

4.6.2 Ocene poškodb po enoletnem staranju

Po enoletnem staranju smo vzorce že na stojalih temeljito pregledali. Pri tem smo bili pozorni predvsem na mehurjenje filma premazov, vendar tako na ljubljanskih kot rateških vzorcih nismo odkrili nobenih mehurjev, kljub temu da so bili filmi premazov na mnogih vzorcih odluščeni.

Po enotedenskem kondicioniranju vzorcev v klimi s temperaturo (20 ± 2) °C in relativno zračno vlažnostjo (65 ± 5) % je sledilo nadaljnje ocenjevanje luščenja, pokanja in kredanja filma premazov ter po čiščenju še plesnenja. Kredanja nismo zasledili, je pa na večini vzorcev prišlo do luščenja in pokanja filma ter plesnenja, kar je natančno evidentirano v preglednicah 35, 36 in 37. Za lažjo primerjavo rezultatov v preglednicah smo pri ocenah poškodb premaza na termično modificiranem lesu, ki so bile boljše od ocen poškodb istega premaza na nemodificiranem lesu, polje obarvali z zeleno, s sivo pa smo označili polje, kjer je bila ocena poškodbe premaza na termično modificiranem lesu slabša. Dodatno smo ocene poškodb, ki so bile na eni lokaciji boljše od tiste na drugi, odebelili. Enak pristop smo uporabili tudi v preglednicah 38, 39, 40 in 41.

Ocene luščenja po standardu ISO 4628/5:1982

Iz preglednice 35 vidimo, da je bilo luščenje filmov premazov intenzivnejše na vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ratečah, kot na tistih, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani.

Najintenzivnejše luščenje filmov premazov, ki so bili izpostavljeni v Ratečah, smo na obeh substratih zasledili pri premazu 7, transparentnem nepigmentiranemu akrilnemu premazu na vodni osnovi brez fotostabilizatorjev. Od podlage se je odluščilo več kot 15 % površine filma, v dolžini odluščenih površin nad 30 mm (slika 61). Sledili so mu premazi 3, 2 in 6, pri katerih se je od nemodificiranega lesa odluščilo od 3 % do 15 % površine filma, pri termično modificiranem lesu pa je bila odluščena površina manjša. Manjši obseg luščenja pa smo zasledili še pri premazu 9 na nemodificiranem lesu.

Pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani, smo prav tako najintenzivnejše luščenje zasledili pri premazu 7 na obeh podlagah. Sledila sta mu premaza 6 in 3. Pri njiju se je od nemodificiranega lesa odluščilo od 1 % do 3 % površine filma, pri termično modificiranem lesu pa je bila odluščena površina manjša. Sledil je premaz 2, ki se je odluščil samo na termično modificiranem lesu (v površini od 1 % do 3 %). Nekaj luščenja na obeh substratih smo zasledili še pri premazu 9 in 8 ter premazu 4, sicer samo na nemodificiranem lesu.

Preglednica 35: Povprečne vrednosti luščenja premazov po izpostavljenosti na dveh lokacijah

Table 35: Average values of coating flaking after exposure at two different exposure sites

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Luščenje	
			Ljubljana	Rateče
1	C	76,4	0	0
	OHT	71,3	0	0
2	C	46,5	0	4(S4)b
	OHT	45,3	3(S3)a	3(S4)a
3	C	86,9	3(S3)b	4(S5)b
	OHT	82,1	1(S3)b	3(S4)b
4	C	117,9	1(S1)b	0
	OHT	118,6	0	0
5	C	95,2	0	0
	OHT	96,8	0	0
6	C	53,1	3(S3)b	4(S5)b
	OHT	49,8	2(S3)b	1(S2)b
7	C	70,8	5(S5)b	5(S5)b
	OHT	68,9	5(S5)b	5(S5)b
8	C	73,0	1(S1)b	1(S1)b
	OHT	70,6	1(S1)b	1(S1)b
9	C	71,9	1(S2)b	1(S2)b
	OHT	70,1	1(S1)b	0



Slika 61: Luščenje premaza 7 na nemodificiranem lesu po naravnem staranju v Ratečah

Figure 61: Flaking of coating 7 on unmodified wood after natural weathering in Rateče

Na podlagi zgornje analize lahko sklenemo, da so se premazi po enoletnem naravnem staranju na termično modificiranem lesu luščili manj. Povezave med luščenjem in tipom topila oz. veziva nismo našli, se pa iz rezultatov luščenja (preglednica 35) lepo kaže vpliv dodajanja fotostabilizatorjev. Pri premazih, ki vsebujejo dodane fotostabilizatorje (premaza

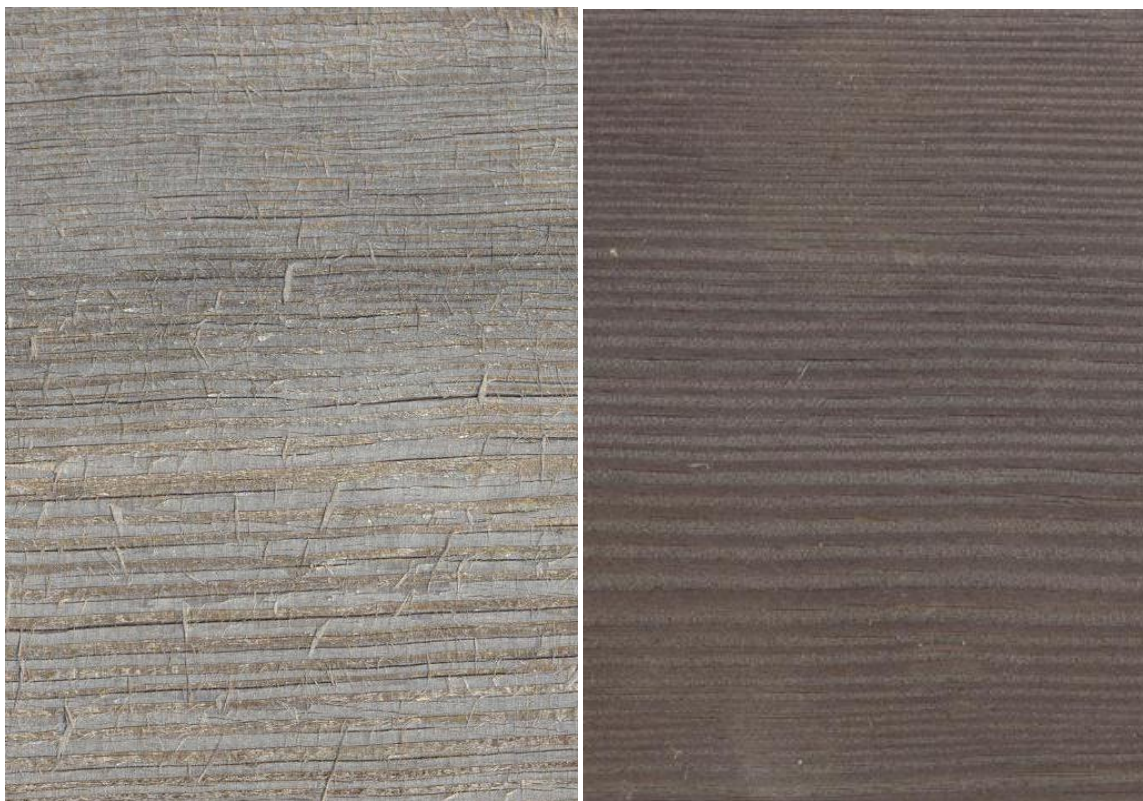
8 in 9) smo zasledili dosti manjše luščenje na obeh tipih podlag kot pri primerljivih premazih brez fotostabilizatorjev (premaza 6 in 7).

Po enoletnem naravnem staranju pri premazu 1 in 5 na obeh tipih podlag ni prišlo do luščenja ne glede na lokacijo.

Ocene pokanja po standardu ISO 4628/4:1982

Površine vzorcev nemodificiranega lesa, izpostavljenih v Ljubljani, so bile reliefne in vlaknaste ter močno razpokane. Razpoke so bile velike do 1 mm in so se raztegovale skoraj po celotni dolžini vzorcev (slika 62). Obsežnost razpokanja nemodificiranih vzorcev, izpostavljenih v Ratečah, je bila nekoliko manjša.

Površine vzorcev termično modificiranega lesa, izpostavljenih v Ljubljani, so prav tako razpokale, vendar je bila obsežnost in velikost razpok, tako po širini kot tudi dolžini, dosti manjša kot na nemodificiranem lesu. Manj opazna je bila reliefnost in vlaknavost površine (slika 62). Enako kot pri nemodificiranih vzorcih so bile površine vzorcev termično modificiranega lesa v Ratečah manj razpokane kot v Ljubljani.



Slika 62: Površina nemodificiranega (levo) in termično modificiranega lesa (desno) po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani

Figure 62: Surface of unmodified (left) and thermally modified wood after one year of natural weathering in Ljubljana

Pokanje filmov premazov je bilo prav tako intenzivnejše na vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani, kot na vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ratečah.

Najintenzivnejše pokanje filmov premazov, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani (preglednica 36), smo zasledili pri premazu 7 na nemodificiranem lesu. Razpoke so bile obsežne in širše od 1 mm. Na termično modificiranem lesu je isti premaz dosti manj razpokal. Do podobnih rezultatov, s sicer manjšo obsežnostjo in velikostjo razpok, je prišlo še pri premazih 3, 4, 5, 6 in 8, ki so manj razpokali na termično modificiranem lesu kot na nemodificiranem. Pri premazu 2 pa je bila situacija obrnjena. Čisto brez razpok je bil premaz 1, pri premazu 4 pa so se le na nemodificiranem lesu pojavile v zelo majhnem obsegu drobne razpoke samo končnega sloja, vidne šele pri 10-kratni povečavi.

Najintenzivnejše pokanje filmov premazov, ki so bili izpostavljeni v Ratečah (preglednica 36), smo zasledili pri premazu 2 na nemodificiranem lesu. Razpoke so bile obsežne in široke več kot 1 mm. Na termično modificiranem lesu je isti premaz dosti manj razpokal. Z malenkost manjšim obsegom razpok mu je sledil premaz 7, ki je zopet manj razpokal na termično modificiranem lesu. Manjšo obsežnost in velikost razpok smo zaznali tudi pri

premazih 3, 5 in 9, ki so prav tako manj razpokali na termično modificiranem lesu kot na nemodificiranem. Pri premazu 8 je bila situacija obrnjena. Čisto brez razpok pa sta bila premaza 1 in 4. Na podlagi te analize lahko sklenemo, da so premazi po enoletnem naravnem staranju na termično modificiranem lesu manj razpokali kot na nemodificiranem.

Preglednica 36: Povprečne ocene pokanja na dveh lokacijah

Table 36: Average values of cracking at two different exposure sites

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Pokanje	
			Ljubljana	Rateče
-	C	-	5(S4)	4(S4)
	OHT	-	4(S3)	3(S3)
1	C	76,4	0	0
	OHT	71,3	0	0
2	C	46,5	2(S2)c	5(S4)c
	OHT	45,3	3(S3)c	2(S3)c
3	C	86,9	4(S3)c	3(S3)c
	OHT	82,1	2(S3)c	2(S3)c
4	C	117,9	1(S1)b	0
	OHT	118,6	0	0
5	C	95,2	3(S3)c	3(S3)c
	OHT	96,8	1(S2)c	0
6	C	53,1	2(S2)c	3(S2)c
	OHT	49,8	1(S2)c	2(S3)c
7	C	70,8	5(S5)c	4(S4)c
	OHT	68,9	3(S3)c	3(S3)c
8	C	73,0	2(S2)c	1(S1)c
	OHT	70,6	1(S2)c	2(S2)c
9	C	71,9	1(S2)c	1(S2)c
	OHT	70,1	1(S2)c	0

Povezave med pokanjem filmov in tipom topila oz. veziva premazov nismo našli, se pa iz rezultatov pokanja (preglednica 36) zopet kaže vpliv dodajanja fotostabilizatorjev. Pri premazih, ki vsebujejo dodane fotostabilizatorje (premaza 8 in 9) smo zasledili manjše pokanje na obeh tipih podlag kot pri primerljivih premazih brez fotostabilizatorjev (premaza 6 in 7). To je še posebej izrazito pri vodnem premazu (premaz 9 – premaz 7).

Ocene plesnenja po standardu SIST EN 927-3:2001

Obsežnost plesnenja smo na podlagi vizualne primerjave z referenčnimi slikami iz standarda ocenili z ocenami od 0 do 5. Ocena 0 pomeni, da plesnenja ni bilo, ocena 5 pa,

da je bilo plesnenje prisotno skoraj po celi površini. Pregledali smo tudi nepremazane vzorce nemodificiranega in termično modificiranega lesa, kjer plesnenja nismo zasledili.

Po enoletnem naravnem staranju smo na obeh lokacijah na vseh sistemih, premazanih s premazi na vodni osnovi, opazili plesni, ki so se še najbolj razvile na transparentnih sistemih. Plesnenje je bilo intenzivnejše na premazanih sistemih nemodificiranega lesa kot na premazanih sistemih termično modificiranega lesa. Med vsemi sistemi na vodni osnovi pa je bilo plesnenje najbolj razširjeno na sistemih s premazom 7, transparentnim nepigmentiranim akrilnim premazom na vodni osnovi, brez fotostabilizatorjev (slika 62). Plesnenje se je pojavilo tudi pri enem premazu na osnovi organskih topil, in sicer premazu 6, transparentnem nepigmentiranem alkidnem premazu na osnovi organskih topil brez fotostabilizatorjev, pri katerem je bilo plesnenje premaza na termično modificiranem lesu prav tako manjše.

Iz preglednice 37 prav tako vidimo, da je bila intenzivnost plesnenja na vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani, večja kot na tistih, ki so bili izpostavljeni v Ratečah.

Preglednica 37: Povprečne ocene plesnenja na dveh lokacijah

Table 37: Average values of mould growth at two different exposure sites

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (µm)	Plesnenje	
			Ljubljana	Rateče
-	C	-	0	0
	OHT	-	0	0
1	C	76,4	0	0
	OHT	71,3	0	0
2	C	46,5	0	0
	OHT	45,3	0	0
3	C	86,9	1	1
	OHT	82,1	1	0
4	C	117,9	0	0
	OHT	118,6	0	0
5	C	95,2	2	2
	OHT	96,8	0	0
6	C	53,1	2	2
	OHT	49,8	1	0
7	C	70,8	4	2
	OHT	68,9	3	1
8	C	73,0	0	0
	OHT	70,6	0	0
9	C	71,9	2	1
	OHT	70,1	0	0



Slika 63: Rast plesni na površini sistema nemodificiran les – premaz 7 po enoletnem naravnem staranju v Ljubljani

Figure 63: Mould growth on surface of the system unmodified wood – coating 7 after one year of natural weathering in Ljubljana

4.6.3 Oprijemnost določena s križnim zarezovanjem

Pred enoletnim naravnim staranjem v Ljubljani ter Ratečah in po njem so imeli vsi premazi na obeh substratih pred začetkom staranja dobro oprijemnost. Malenkost slabše, a še vedno dobre vrednosti smo dobili pri premazu 2 na obeh substratih in pri premazu 7 na termično modificiranem lesu. Po staranju se je oprijemnost premazov pričakovano poslabšala (preglednica 38).

Od sistemov, izpostavljenih v Ljubljani, je imel premaz 7 na obeh podlagah najslabšo oprijemnost. Z oceno 3 na obeh podlagah, sta mu sledila premaz 3 in nato premaz 6, ki je imel na nemodificiranem lesu malenkost boljšo oprijemnost. Do manjšega luščenja je prišlo še pri premazih 2, 8 in 9, pri katerih smo prav tako opazili nekoliko boljšo oprijemnost na nemodificiranem lesu.

Vzorci, izpostavljeni v Ratečah, so izkazovali podobno sliko oprijemnosti po staranju kot tisti v Ljubljani, le da so bile vrednosti nekoliko boljše (preglednica 38). Z izjemo premaza 2 smo pri vseh ostalih spet dobili boljše vrednosti oprijemnosti na nemodificiranem lesu. Na podlagi te ugotovitve bi lahko sklepali, da je oprijemnost premazov po enoletnem staranju na termično modificiranem lesu slabša kot na nemodificiranem. Po nekoliko podrobnejšem pregledu z lepilnim trakom odtrganih delov premaza z mest križnega zarezovanja smo ugotovili, da se je poleg filma premaza odtrgalo tudi nekaj vlaken termično modificiranega lesa (slika 63). Prišlo je do tako imenovanega kohezijskega loma podlage, ki smo ga zasledili tudi pri določanju oprijemnosti z odtrgovanjem pečatov. Torej lahko rečemo, da so nižje vrednosti oprijemnosti premazov na termično modificiranem lesu, določene s križnim zarezovanjem, lahko zavajajoče (preglednica 38).

Na podlagi prisotnosti kohezijskega loma pri določanju oprijemnosti premazov po staranju, določene s križnim zarezovanjem, lahko ugotovimo, da se je natezna trdnost modificiranega lesa po staranju znižala. Znižanje mehanskih lastnosti termično modificiranega lesa bi lahko pripisali fotodegradaciji in navlaževanju vrhnjega sloja substrata, saj smo poslabšanje oprijemnosti oziroma večji delež kohezijskega loma opazili ravno pri bolj transparentnih premazih z večjo prepustnostjo (preglednica 38).

Preglednica 38: Povprečne vrednosti oprijemnosti premazov na dveh lokacijah

Table 38: Average values of coating adhesion at two different exposure sites

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Oprijemnost		
			Pred	Po	
				Ljubljana	Rateče
1	C	76,4	0	0	0
	OHT	71,3	0	0	0
2	C	46,5	1	0	0,7
	OHT	45,3	1	0,2	0,3
3	C	86,9	0	3	2
	OHT	82,1	0	3	2,3
4	C	117,9	0	0	0
	OHT	118,6	0	0	0
5	C	95,2	0	0	0
	OHT	96,8	0	0	0
6	C	53,1	0	2,5	1
	OHT	49,8	0	3	2
7	C	70,8	0	5	4,7
	OHT	68,9	1	5	5
8	C	73,0	0	0	0
	OHT	70,6	0	1,5	1,3
9	C	71,9	0	0,3	0
	OHT	70,1	0	1,7	0,7



Slika 64: Vlakna termično modificiranega lesa na odtrganem filmu premaza 9

Figure 64: Fibres of thermally modified wood on the pulled film of coating 9

4.6.4 Sijaj

Iz meritev sijaja pred izpostavljenostjo vidimo, da sta imela substrata (nemodificiran in modificiran) zelo nizke vrednosti, medtem ko so sistemi les – utrjen premaz imeli pričakovano višje. Sijaj sistemov, premazanih s premazi na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9), se je gibal od 10,9 do 25,1. Pri sistemih, premazanih s premazi na osnovi organskih topil (premaz 1, 2, 4, 6 in 8), pa so bile vrednosti sijaja dosti višje, in sicer od 55,2 do 87,8. Vpliva podlage na vrednosti sijaja pred izpostavljenostjo nismo ugotovili, prav tako ni bilo opaziti vpliva dodajanja fotostabilizatorjev (preglednica 39).

Iz meritev sijaja pred izpostavljenostjo vzorcev v Ljubljani in po njej ugotavljamo, da je bila sprememba sijaja sistemov dokaj majhna, saj se je pri nekaterih sistemih (C1, OHT1, C2, OHT4, C5, C7, C9) rahlo povečal, pri drugih pa zmanjšal. Sijaj se je povečal za 0,8 do 7,9 ali zmanjšal za 0,2 do 4,4 enot (preglednica 39).

Do podobnih sprememb v sijaju, če ne celo še malo manjših, je prišlo tudi na vzorcih, izpostavljenih v Ratečah. Sijaj se je pri večini sistemov zmanjšal (C0, OHT0, C1, OHT1, C2, OHT2, C3, OHT3, C4, C5, OHT5, OHT6, C7, OHT 7, C9, OHT9), pri enem sistemu je ostal nespremenjen (OHT1), pri ostalih pa se je zvečal. Sijaj se je povečal za 1,7 do 4,9 ali zmanjšal za 0,7 do 11,5 (preglednica 39).

Enako kot pri meritvah sijaja sistemov pred izpostavljenostjo tudi pri spremembah sijaja po staranju nismo ugotovili vpliva podlage kot tudi ne vpliva dodanih fotostabilizatorjev.

Preglednica 39: Povprečne vrednosti sprememb sijaja na dveh lokacijah

Table 39: Average values of gloss change at two different exposure sites

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	Sijaj		
			Pred	Spr. po izpostavljenosti	
				Ljubljana	Rateče
-	C	-	7,2	-4,3	-0,7
	OHT	-	4,0	-3,0	-2,3
1	C	76,4	64,1	5,4	-0,9
	OHT	71,3	77,2	1,3	0,0
2	C	46,5	61,5	7,9	-11,5
	OHT	45,3	55,2	-1,1	-3,0
3	C	86,9	10,9	-0,2	-1,2
	OHT	82,1	17,4	-4,4	-6,4
4	C	117,9	71,4	-3,7	-1,3
	OHT	118,6	73,2	3,1	4,9
5	C	95,2	20,0	0,8	-2,2
	OHT	96,8	25,1	-3,0	-2,2
6	C	53,1	87,5	-2,5	2,9
	OHT	49,8	83,3	-2,9	-2,2
7	C	70,8	15,9	2,1	-2,2
	OHT	68,9	19,1	-4,1	-11,5
8	C	73,0	87,8	2,5	1,7
	OHT	70,6	86,4	-3,0	2,5
9	C	71,9	15,5	1,7	-0,9
	OHT	70,1	14,4	-3,0	-1,9

4.6.5 Barva

S slike 64 vidimo, da je barva beljave lesa rdečega bora zelo svetla ($L^*= 41,8$) in rdečerumenkastega odtenka ($a^*= 7,5$; $b^*= 23,9$). S termično modifikacijo le-ta postane temnejša ($L^*= 79,3$) in rjavkasta ($a^*= 11,3$; $b^*= 16,8$) (slika 65). Temnejša barva modificiranega lesa vpliva tudi na barvo transparentnih in poltransparentnih sistemov (preglednici 40 in 41).



Slika 65: Vzorec nemodificiranega lesa pred staranjem v Ljubljani (zgoraj) in po njem (spodaj)

Figure 65: Sample of unmodified wood before (above) and after weathering in Ljubljana (below)



Slika 66: Vzorec termično modificiranega lesa pred staranjem v Ljubljani (zgoraj) in po njem (spodaj)

Figure 66: Sample of thermally modified wood before (above) and after weathering in Ljubljana (below)

Transparentni sistemi termično modificiranega lesa (OHT6, OHT7, OHT8 in OHT9) so bili pričakovano dosti temnejši kot transparentni sistemi nemodificiranega (C6, C7, C8 in C9). Pri poltransparentnih sistemih je bil vpliv modificirane podlage na temnost barve sistema seveda manjši (OHT 1 in OHT 2 – C1 in C2).

Po enoletnem naravnem staranju sistemov v Ljubljani je sprememba barve ΔE^* znašala od 1,6 do 38,5. Največjo barvno spremembo smo zaznali pri nepremazanem nemodificiranem lesu ($\Delta E = 38,5$) (slika 64). Barva je postala temnejša ($\Delta L^* = -31,9$) in izgubila je na rdeči ($\Delta a^* = -6,4$) in rumeni ($\Delta b^* = -20,3$) komponenti. Barva termično modificiranega lesa je bila stabilnejša (slika 65), saj je sprememba barve ΔE^* znašala le 18,0. Barva je postala manj temna ($\Delta L^* = -8,0$), je pa prav tako izgubila na rdeči ($\Delta a^* = -9,4$) in rumeni ($\Delta b^* = -12,7$) komponenti (preglednica 40).

Preglednica 40: Povprečne vrednosti spremembe barve ΔE^* vzorcev iz Ljubljane

Table 40: Average values of colour change ΔE^* of samples from Ljubljana

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
-	C	-	79,3	7,5	23,9	-31,9	-6,4	-20,3	38,5
	OHT	-	41,8	11,3	16,8	-8,0	-9,4	-12,7	18,0
1	C	76,4	32,3	29,8	7,2	4,0	-10,5	1,3	11,4
	OHT	71,3	29,4	8,7	3,3	4,5	2,5	1,5	5,5
2	C	46,5	31,2	10,9	3,9	5,6	-2,8	-0,1	6,3
	OHT	45,3	29,9	5,0	1,9	5,4	0,3	1,3	5,6
3	C	86,9	39,5	17,7	16,2	-2,5	-7,8	-3,1	9,2
	OHT	82,1	30,1	6,0	2,9	6,2	2,5	9,6	11,8
4	C	117,9	95,8	0,5	2,6	-0,2	-1,1	1,0	1,6
	OHT	118,6	95,9	0,5	2,5	-0,4	-1,1	1,0	1,6
5	C	95,2	95,5	0,5	2,7	-2,5	-1,1	1,4	3,1
	OHT	96,8	95,4	0,3	3,2	-2,3	-0,9	0,5	2,5
6	C	53,1	76,2	10,2	35,5	-15,6	6,1	5,3	17,7
	OHT	49,8	30,3	9,1	6,2	16,6	1,8	18,3	24,9
7	C	70,8	78,0	8,8	26,2	-13,7	0,1	-3,3	15,4
	OHT	68,9	32,7	14,7	8,0	25,0	-10,4	4,0	28,0
8	C	73,0	73,7	11,0	36,6	-9,8	3,3	3,6	11,1
	OHT	70,6	30,5	9,2	6,0	17,0	1,7	18,5	25,4
9	C	71,9	79,5	7,4	27,4	-17,1	0,5	-1,0	17,1
	OHT	70,1	32,9	15,1	7,9	17,5	-8,3	11,2	22,5

Od vseh sistemov sta barvo najmanj spremenila sistema, premazana s prekrivnim belo pigmentiranim alkidnim premazom na osnovi organskih topil (C4, OHT4, $\Delta E^* = 1,6$). Sledila sta mu sistema, premazana s prekrivnim belo pigmentiranim akrilnim premazom na

vodni osnovi (OHT5, $\Delta E^* = 2,5$; C5, $\Delta E^* = 3,1$). Vsi štirje sistemi so malo potemneli, malenkostno izgubili na rdeči komponenti in postali rahlo rumenkasti.

Poltransparentni sistemi (C1, OHT1, C2, OHT2, C3 in OHT3) so že nekoliko bolj spremenili barvo (ΔE^* je bila od 5,5 do 11,8). Do največjih barvnih sprememb pa je pričakovano prišlo pri transparentnih sistemih (C6, OHT6, C7, OHT7, C8, OHT8, C9 in OHT9), kar lahko pripišemo vplivu velikih barvnih sprememb podlage. Zanimivo je, da so sistemi termično modificiran les – transparentni premaz (OHT6, OHT7, OHT8 in OHT9), kljub ugotovljeni boljši barvni stabilnosti podlage, izkazali večje barvne spremembe kot sistemi nemodificiran les – transparentni premaz (C6, C7, C8 in C9).

Vpliva dodanih fotostabilizatorjev na barvne spremembe sistemov, izpostavljenih v Ljubljani, nismo zaznali.

Do podobnih sprememb barve, a nekoliko manj izrazitih, je prišlo tudi na vzorcih, izpostavljenih v Ratečah. Po enoletnem naravnem staranju sistemov v Ratečah je sprememba barve ΔE^* znašala od 1,5 do 32,0. Največjo barvno spremembo smo zaznali pri nepremazanem nemodificiranem lesu ($\Delta E^* = 32,0$). Pri termično modificiranem lesu je sprememba barve ΔE^* znašala le 16,1 (preglednica 41).

Od vseh sistemov so prav tako barvo najmanj spremenili prekrivni sistemi (C4, OHT4, C5, OHT5), ki so malo potemneli, malenkostno izgubili na rdeči komponenti in postali rahlo rumenkasti. Do največjih barvnih sprememb pa je pričakovano prišlo pri transparentnih sistemih (C6, OHT6, C7, OHT7, C8, OHT8, C9 in OHT9), od katerih so sistemi s termično modificiranim lesom imeli zopet večje barvne spremembe kot sistemi z nemodificiranim lesom.

Vpliva fotostabilizatorjev na barvne spremembe sistemov, izpostavljenih v Ratečah, prav tako nismo ugotovili.

Preglednica 41: Povprečne vrednosti spremembe barve ΔE^* vzorcev iz Rateč

Table 41: Average values of colour change ΔE^* of samples from Rateče

Premaz	Podlaga	Deb. suhega filma (μm)	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
-	C	-	79,3	7,5	23,9	-23,6	-6,7	-20,6	32
	OHT	-	41,8	11,3	16,8	-2,8	-10,8	-11,3	16,1
1	C	76,4	32,3	29,8	7,2	2,9	-9,3	2,1	10
	OHT	71,3	29,4	8,7	3,3	3,6	2,6	2,6	5,2
2	C	46,5	31,2	10,9	3,9	3,8	-2,5	1,8	5,1
	OHT	45,3	29,9	5,0	1,9	4,2	0,8	2,2	4,9
3	C	86,9	39,5	17,7	16,2	-4,0	-7,0	-3,9	9,4
	OHT	82,1	30,1	6	2,9	6,9	3,0	10,1	12,8
4	C	117,9	95,8	0,5	2,6	-0,4	-1,0	1,0	1,5
	OHT	118,6	95,9	0,5	2,5	-0,4	-1,0	1,0	1,6
5	C	95,2	95,5	0,5	2,7	-2,9	-1,1	1,1	3,3
	OHT	96,8	95,4	0,3	3,2	-2,1	-0,9	0,2	2,4
6	C	53,1	76,2	10,2	35,5	-19,7	5,0	2,5	20,6
	OHT	49,8	30,3	9,1	6,2	17,7	1,4	17,7	25,2
7	C	70,8	78,0	8,8	26,2	-10,2	-2,1	-9,8	14,6
	OHT	68,9	32,7	14,7	8,0	22,7	-12,1	5,7	26,6
8	C	73,0	73,7	11,0	36,6	-10,9	1,8	3,0	11,8
	OHT	70,6	30,5	9,2	6,0	16,6	1,2	18,3	24,8
9	C	71,9	79,5	7,4	27,4	-16,6	1,2	1,2	16,8
	OHT	70,1	32,9	15,1	7,9	18,3	-11,1	10,3	23,9

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 LASTNOSTI TEKOČIH PREMAZOV

Z namenom proučevanja interakcij med substratom in premazom smo v raziskavi uporabili osem posebej pripravljenih lazurnih premazov za zunanjo uporabo (premazi 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, in 9), ki so se med sabo razlikovali po vrsti veziva (alkidni, akrilni), vrsti topila (na vodni osnovi, na osnovi organskih topil), vsebnosti pigmentov (prekrivni, poltransparentni in transparentni) in vsebnosti fotostabilizatorjev. Vključili smo tudi poltransparenten rdečerjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil (premaz 1), katerega sestavo predpisuje standard SIST EN 927-3:2001.

Z meritvami viskoznosti smo ugotovili, da imajo akrilni premazi na vodni osnovi v splošnem večjo viskoznost kot alkidni premazi na osnovi organskih topil. Visoka stopnja pigmentacije je prav tako vplivala na viskoznost. Tako sta imela prekrivna belo pigmentirana premaza v primerjavi s premazi na osnovi istega topila največjo viskoznost. Zanimivo je tudi dejstvo, da je že majhen 3-odstoten dodatek fotostabilizatorjev (preglednici 9 in 10) vplival na povečanje viskoznosti. Premaza z dodanimi fotostabilizatorji (premaza 8 in 9) sta imela s primerljivima premazoma (premaza 6 in 7) višjo viskoznost (preglednici 11 in 12).

Pri določanju dinamične viskoznosti z rotacijskim viskozimetrom smo morali zaradi prevelike ali premajhne obremenitve vretena meritve izvajati pri različnih vrtilnih hitrostih ali pa smo morali celo uporabiti vretena različnih velikosti. Vseh vrednosti dinamične viskoznosti med sabo nismo mogli primerjati, saj lahko to storimo samo tedaj, če so vsi parametri merjenja enaki. Tako lahko trdimo, da je za osnovno določanje viskoznosti primeren inštrument iztočna čaša, s pomočjo katere lahko z merjenjem iztočnih časov posredno določimo kinematično viskoznost. V kolikor bi se želeli v reologijo premazov bolj podrobno poglobiti pa bi bilo namesto viskozimetra bolje uporabiti reometer, kar priporoča tudi Zupančič Valant (2007).

Iz meritev deleža nehlapnih snovi smo ugotovili, da je le-ta odvisen od tipa veziva oz. topila. Zveza pa je bila ravno obratna kot pri viskoznosti. Akrilni premazi na vodni osnovi, ki so imeli v splošnem večjo viskoznost, so imeli v primerjavi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil nižji delež nehlapnih snovi. Na povečanje deleža suhe snovi vplivamo tudi s povečevanjem koncentracije pigmentov (Brock in sod., 2000). Zato nas ne preseneča dejstvo, da ima prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil poleg najvišjega deleža nehlapnih snovi tudi daleč največjo viskoznost.

Iz meritev gostote lahko ugotovimo, da je gostota premaza prav tako odvisna od tipa veziva oz. topila. Premazi na vodni osnovi so imeli v primerjavi s primerljivimi premazi na

osnovi organskih topil večjo gostoto. Premazi vsebujejo velike količine topil. Organska topila, ki jih najpogosteje uporabljajo v industriji premazov, imajo nižje gostoto kot voda (Brock in sod., 2000). Tako je ugotovljena odvisnost gostote premaza od tipa topila smiselna.

Ker so bile gostote, določene s piknometrom, med nekaterimi premazi dokaj podobne, smo se odločili, da jih preverimo še s tenziometrom. Meritve so pokazale, da med vrednostmi, dobljenimi s piknometrom in tenziometrom, ni statistično značilnih razlik, so pa bile vrednosti, dobljene s tenziometrom, vedno malenkost nižje, kar lahko pripišemo možnemu posedanju delcev v premazu med merjenjem.

Meritve površinske napetosti so pokazale, da imajo akrilni premazi na vodni osnovi višjo površinsko napetost kot alkidni premazi na osnovi organskih topil. To lahko, podobno kot pri gostoti, pripišemo vplivu velike vsebnosti topil. Premazom na vodni osnovi za boljše omakanje lesa dodajajo surfaktante, s katerimi znižajo površinsko napetost premaza. A ker gre za manjše količine teh dodatkov, je vpliv visoke površinske napetosti vode (73 mN/m) v premazih še vedno prisoten (Brock in sod., 2000). Vpliv dodajanja surfaktantov na znižanje površinske napetosti premazov na vodni osnovi smo potrdili tudi z našimi meritvami. Premaz 5, ki ima od vseh premazov na vodni osnovi največji delež dodatkov za izboljšanje omakanja (0,7 %), ima najnižjo površinsko napetost (33,3 mN/m).

Ugotovljeno premosorazmerno odvisnost med gostoto in površinsko napetostjo premaza lahko pripišemo enaki odvisnosti teh dveh lastnosti od lastnosti topil v premazu (preglednici 26 in 27).

Z merjenjem velikosti delcev smo ugotovili, da imajo pigmentirani premazi (premazi 1, 2, 3, 4 in 5) večje delce kot nepigmentirani (premazi 6, 7, 8 in 9). Očitno pa te velikosti delcev v pigmentiranih premazih niso velikosti pigmentov, saj je iz literature znano, da imajo organski pigmenti velikost od 10^{-8} m do 10^{-6} m (Brock in sod., 2000). Torej gre po vsej verjetnosti za agregate pigmentov, katerih velikost je odvisna od sestave premaza. To domnevo potrjuje dejstvo, da imajo premazi na vodni osnovi pri enakem dodatku istega pigmenta večjo velikost delcev kot tisti na osnovi organskih topil. Premaza 2 in 3 vsebujeta 3 % železovega oksida, vendar je bila velikost delcev pri premazu na vodni osnovi (premaz 3) 9 μm , pri premazu na osnovi organskih topil (premaz 2) pa 1 μm . Premaza 4 in 5 vsebujeta 19 % titanovega oksida in prav tako je bila pri njiju velikost delcev različna, pri premazu na vodni osnovi (premaz 5) 5 μm in pri premazu na osnovi organskih topil (premaz 4) 2 μm .

Teorija pravi, da pH-vrednost pri konvencionalnih premazih na osnovi organskih topil nima bistvene vloge (Brock in sod., 2000). Drugače je pri premazih na vodni osnovi. Od pH-vrednosti je odvisna stabilnost formulacije. Iz rezultatov meritev pH-vrednosti vidimo, da imajo premazi na osnovi organskih topil nižji pH kot tisti na vodni osnovi. pH-vrednost premazov na osnovi organskih topil (premazi 1, 2, 4, 6 in 8) je bila od 5,83 do 7,19, pri

premazih na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) pa je bila blizu 8. To nakazuje na dejstvo, da je bila pH-vrednost premazov na vodni osnovi skrbno regulirana. V to se lahko prepričamo iz podatkov o sestavi premazov (preglednice 4, 6, 8 in 10), saj je bilo v vseh premazih na vodni osnovi dodanega 0,1 % amoniaka.

5.2 LASTNOSTI UTRJENIH PREMAZOV

Rezultati določanja trdote pred obsevanjem z ultravijolično svetlobo (preglednica 18) so pokazali, da je trdota alkidnih premazov na osnovi organskih topil na splošno nižja od trdote akrilnih premazov na vodni osnovi.

Med UV-obsevanjem se je trdota premazov povečevala, in to še najbolj alkidnim, kar je privedlo do tega, da so po končanem obsevanju (216 h) alkidni premazi na osnovi organskih topil imeli na splošno višjo trdoto od akrilnih premazov na vodni osnovi. Gorenšek (2007) je z določanjem prožnosti z metodo ovijanja okoli trnov (SIST EN ISO 1519:2002) ugotovil, da se prožnost nekaterih premazov po 1000 ciklih 27 min UV-obsevanja in 33 min mirovanja močno zmanjša. Prav tako kot v našem primeru se je tudi pri njegovih rezultatih izkazalo, da najboljše prožnostne lastnosti po staranju izkazujejo standardni premaz 1 in premaza, ki vsebujeta fotostabilizatorje (premaza 8 in 9), medtem ko ni ugotovil nobenih razlik v prožnosti (pred staranjem in po njem) med premazi na vodni osnovi in premazi na osnovi organskih topil.

Povečanje trdote premazov zaradi UV-obsevanja si lahko razložimo s porastom stopnje zamreženja polimera (Ljuljka, 1990) in naraščanjem temperature steklastega prehoda.

Vpliv UV-sevanja na temperaturo steklastega prehoda premazov, ki smo jih uporabili v naši raziskavi, je v svoji diplomski nalogi proučeval Gorenšek (2007). Ugotovil je, da imajo akrilni premazi na vodni osnovi v povprečju dosti nižjo temperaturo steklastega prehoda ($T_g = -6,76$ °C) kot alkidni premazi na osnovi organskih topil ($T_g = 8,49$ °C). Po 1000 ciklih umetno pospešenega staranja, pri katerem je bilo uporabljenih 450 h UV-obsevanja, je temperatura steklastega prehoda akrilnih premazov v povprečju narasla na $-1,8$ °C, pri alkidnih pa celo na $31,48$ °C. Do podobnih ugotovitev so prišli tudi Aloui in sod. (2006).

Če je temperatura steklastega prehoda premaza pod temperaturo uporabe, je premaz mehkejši, prožnejši in ima povečano sposobnost adsorpcije vlage in večji nabrek; če pa je temperatura steklastega prehoda nad temperaturo uporabe, je premaz bolj trd, vendar tudi krhkejši, ima nižjo sposobnost adsorpcije vlage in manjši nabrek (Zorll, 2000). Temperatura 23 °C, pri kateri smo izvajali meritve trdote, je bila po vsej verjetnosti po 216 h UV-obsevanja že pod točko steklastega prehoda alkidnih premazov, kar se je odražalo v njihovi povečani trdoti.

5.3 LASTNOSTI TERMIČNO MODIFICIRANEGA LESA

5.3.1 Gostota

Literatura navaja, da je gostota lesa rdečega bora v absolutno suhem stanju $300 \text{ kg/m}^3 \dots 490 \text{ kg/m}^3 \dots 860 \text{ kg/m}^3$ (Sachsee, 1984; Grosser in Teetz, 1985; Wagenführ, 1996). Eksperimentalno določena gostota lesa rdečega bora, ki smo ga uporabili v naši raziskavi (ρ_0) 585 kg/m^3 se tako nahaja v zgornji polovici tega območja.

Stopnja termične modifikacije, ki se običajno kaže v izgubi mase, je odvisna od temperature in časa trajanja postopka. Do izgube mase prihaja zaradi izparevanja ekstraktivov in razkroja nekaterih komponent lesa (Hakkou in sod., 2005). Z izgubo mase je povezana gostota modificiranega lesa, ki se s povečevanjem temperature modifikacije niža v primerjavi z gostoto nemodificiranega lesa (Mayes in Oksanen, 2003). To so potrdile tudi naše raziskave, saj se je v povprečju gostota termično modificiranega lesa ($\rho_0 = 540 \text{ kg/m}^3$) v primerjavi z gostoto nemodificiranega zmanjšala za 7,7 % ($\rho_0 = 585 \text{ kg/m}^3$). Zmanjšanje variabilnosti meritev gostote modificiranega lesa pa lahko pripišemo manjši vsebnosti ekstraktivov in smole, ki je v nemodificiranem lesu bolj neenakomerno razporejena.

5.3.2 Trdota

Med postopkom termične modifikacije prihaja do cepitve dolgih molekul hemiceluloz in amorfnega dela celuloze ter hkratnega naraščanja stopnje kristaliničnosti celuloznih molekul (Hakkou in sod., 2005). To se odraža v zmanjševanju elastičnosti lesa in povečevanju njegove krhkosti (Rep in Pohleven, 2001; Poncsák in sod., 2007). Trdota površine se ne zmanjša (Jämsä in Viitaniemi, 2001), mnogi avtorji celo poročajo o njenem porastu (Syrjänen in Oy, 2001; Kocaefe in sod., 2007; Shi in sod., 2007). Tudi naše meritve trdote na radialnih površinah, pravokotno na potek vlaken, in to z obema napravama, so pokazale rahlo povišanje trdote po postopku termične modifikacije.

Zaradi majhnih razlik v trdoti nemodificiranega in termično modificiranega lesa, določene z napravo Amsler 120/179, ter zaradi možnih napak pri ročnem merjenju vzdolžnega in prečnega premera vtisa smo trdoto določili še z napravo Zwick Z100. Z njo smo subjektivnost merjenja premera deformacije eliminirali z natančnim programskim zajemom njene globine.

Vrednosti trdote, dobljene z napravo Zwick Z100, so bile nekoliko nižje kot pri napravi Amsler 120/179 (preglednica 20). Pri določanju trdote z napravo Amsler 120/179 smo uporabili obremenitev kroglice z 0,5 kN, pri napravi Zwick Z100 pa 1 kN. Zaradi večje obremenitve pri napravi Zwick Z100 je prišlo do večjega ugreza, deformacija pa je bila več ali manj simetrična. Pri napravi Amsler 120/179 so bili ugrezi zaradi manjše obremenitve manjši, premer deformacije je bil v radialni smeri lesa večji kot v vzdolžni (slika 66). Do

večjih vrednostih trdote, dobljenih z napravo Amsler 120/179, je po vsej verjetnosti prišlo, ker so le-te bile izračunane iz povprečnega premera deformacije in ne maksimalnega premera, ki smo ga z izračunom iz natančno zajete globine deformacije uporabili pri določanju trdote z napravo Zwick Z100. Kljub manjšim vrednostim trdote, dobljenih z napravo Zwick Z100, menimo, da so-le te zaradi večje natančnosti naprave in manjše subjektivnosti metode verodostojnejše kot vrednosti dobljene z napravo Amsler 120/179. Menimo, da je treba spremeniti postopek v standardu SIST EN 1534:2003, in sicer tako, da se v enačbi za posreden izračun trdote upošteva maksimalni in ne povprečni premer deformacije.



Slika 67: Oblika deformacije po določanju trdote modificiranega lesa z napravo Amsler 120/179 (temno obarvana deformacija) in napravo Zwick Z100 (neobarvana deformacija)

Figure 67: Deformation shape after determination of hardness of the thermally modified wood with Amsler 120/179 (dark coloured deformation) and Zwick Z100 (uncoloured deformation)

5.3.3 Prosta površinska energija, pH-vrednost , higroskopsnost in dimenzijska stabilnost

Po postopku termične modifikacije se spremeni prosta površinska energija lesa. Le-ta se običajno zmanjša (Gunnells in sod., 1994; Gerardin in sod., 2007), kar smo ugotovili tudi v naši raziskavi. Zmanjšanje proste površinske energije termično modificiranega lesa pa bi lahko resno vplivalo na kompatibilnost z obstoječimi površinskimi premazi. Vernois (2001) z rezultati opozarja, da bi bilo treba obstoječe premaze za uporabo na termično modificiranem lesu prilagoditi, verjetno z dodatki za uravnavanje površinske napetosti.

Iz sprednjih stičnih kotov vode, formamida in dijodometana, izmerjenih z Wilhelmyjevo metodo, ter njihove površinske napetosti smo v naši raziskavi izračunali vrednosti Lifshitz-van der Waals kislinsko-bazne komponente proste površinske energije nemodificiranega in termično modificiranega lesa (preglednica 22). Prosta površinska energija γ termično modificiranega lesa ($51,3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) je bila nekoliko nižja od proste površinske energije nemodificiranega ($54,7 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Po termični modifikaciji je prišlo do rahlega porasta nepolarnega, disperzijskega dela proste površinske energije γ^{LW} (z $48,6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $49,2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), polarni, kislinsko-bazni del γ^{AB} se je znatno zmanjšal (s $6,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $2,1 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), od komponent kislinsko-baznega dela pa se je najbolj zmanjšala elektron-donorska komponenta γ^- kislinsko-baznega dela proste površinske energije (s $4,4 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ na $0,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

Gerardin in sod. (2007) so pri proučevanju proste površinske energije termično modificiranega lesa rdečega bora po postopku Retification prav tako zasledili zmanjšanje proste površinske energije lesa po termični modifikaciji. Enako je prišlo do večjega zmanjšanja elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije, nekoliko pa se je zmanjšala tudi elektron-akceptorska komponenta. Ugotovili so, da je do znižanja elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije prišlo zaradi degradacije hemiceluloz in zmanjšanja števila reaktivnih hidroksilnih skupin, kar je povečalo hidrofoben značaj termično modificiranega lesa. Enako se je zgodilo tudi v našem primeru. Povečanje hidrofobnega značaja termično modificiranega lesa lahko pripišemo ugotovljenemu zmanjšanju elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije. Vzrok je po vsej verjetnosti v degradaciji hemiceluloz in posledičnem zmanjšanju števila reaktivnih hidroksilnih skupin.

Znižanje elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije termično modificiranega lesa pripisujejo tudi zmanjšanju števila karboksilnih skupin na hemicelulozah (Gerardin in sod., 2007). Zmanjšanje števila karboksilnih skupin na hemicelulozah pa lahko povežemo z degradacijo hemiceluloz, pri čemer pride do sproščanja etanojske kisline (Weiland in sod., 1998). V raziskavi smo ugotovili, da je pH-vrednost lesa zaradi modifikacije padla s 4,69 na 3,81, kar lahko razložimo s sproščanjem kislin med postopkom modifikacije. Zaradi tega lahko sklepamo, da je znižanje elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije termično modificiranega lesa po vsej verjetnosti posledica degradacije hemiceluloz.

Dimenzijska stabilnost lesa se je po postopku termične modifikacije močno povečala. Največjo protikrčitevno učinkovitost (ASE) termične modifikacije pri sušenju od različnih vlažnosti do absolutno suhega stanja smo zasledili v tangencialni smeri (ASE_{T} je bila od 37 % do 55 %), medtem ko je bila v radialni smeri le nekoliko manjša (ASE_{R} je bila od 33 % do 42 %). Ugotovili smo, da je povečana dimenzijska stabilnost termično modificiranega lesa rezultat njegove znižane higroskopnosti in zmanjšane absorpcije za tekočo vodo. O dobri dimenzijski stabilnosti termično modificiranega lesa poročajo tudi številni drugi avtorji (Homan in sod., 2000; Rapp in Sailer, 2001; Rapp in Sailer, 2001a;

Rep in Pohleven, 2001; Rep in sod., 2004; Hill, 2006; Yildiz in sod., 2006; Korkut in sod., 2008).

S termično modifikacijo smo znižali higroskopsnost lesa, kar se je še najbolj odražalo pri nižjih ravnovesnih vlažnostih. Toplotna obdelava lesa najbolj vpliva na termično razgradnjo polioz v furfural in razne sladkorje, ki nato pod vplivom toplote medsebojno reagirajo in tvorijo netopne polimere. Učinek je še toliko večji, ker so polioze najbolj higroskopsne komponente lesa. Naraste pa tudi stopnja kristaliničnosti celuloznih molekul, saj je zaradi obdelave pri višjih temperaturah občutljivejši amorfni del celuloznih molekul (Rapp, 2001; Hakkou in sod., 2005).

5.3.4 Biološka odpornost

Preskus fungicidne učinkovitosti termične modifikacije proti glivam modrivkam je pokazal odpornost termično modificiranega lesa. Termično modificiran les je dobro odporen tudi proti glivam pravim razkrojevalkam, kar je v svoji diplomski nalogi proučeval Hrastnik (2005). Ugotovil je, da je termična modifikacija z obdelavo v vročem olju zelo učinkovit postopek zaščite lesa proti razkroju s kletno gobo (*Coniophora puteana*), belo hišno gobo (*Antrodia vaillantii*) in sivo hišno gobo (*Serpula lacrymans*). Nekoliko manj pa je učinkovit proti razkroju z navadno ali labirintasto tramovko (*Gloeophyllum trabeum*). Razlog za dobro odpornost termično modificiranega lesa proti glivam modrivkam in glivam pravim razkrojevalkam so gotovo kemične spremembe lesnih polimerov med termično obdelavo (Rapp, 2001; Rapp in Sailer, 2001; Rep in Pohleven, 2001; Rep in sod., 2004; Hill, 2006; Yildiz in sod., 2006; Korkut in sod., 2008), ki pa po vsej verjetnosti niso edini razlog. Rapp s sod. (2008) ugotavlja, da je znižana higroskopsnost glavni razlog za povečano biološko odpornost termično modificiranega lesa.

5.4 LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – TEKOČ PREMАЗ

5.4.1 Stični kot

Premazi in voda so imeli na obeh podlagah stični kot manjši od 90° , kar pomeni, da so vse tekočine omakale oba substrata. Stični kot vode je bil večji na modificiranem lesu ($83,15^\circ$) kot na nemodificiranem ($71,1^\circ$). Bolj hidrofoben značaj termično modificiranega lesa lahko pripišemo zmanjšanju elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije (kot smo to že razpravljali v poglavju 5.3.3).

Kljub povišani vodoodbojnosti termično modificiranega lesa premazi na vodni osnovi le-tega omakajo celo boljše od nemodificiranega. Premazom na vodni osnovi za boljše omakanje lesa dodajajo surfaktante, s katerimi znižajo površinsko napetost premaza. Boljše omakanje termično modificiranega lesa s premazi na vodni osnovi kot omakanje

nemodificiranega lesa pa lahko pripišemo tudi porastu nepolarnega disperzijskega dela in drastičnemu znižanju elektron-donorske komponente kislinsko-baznega dela proste površinske energije termično modificiranega lesa (Sinn s sod., 2001; Petrič s sod., 2007).

Transparentna premaza brez fotostabilizatorjev sta imela na obeh substratih manjša stična kota kot primerljiva premaza s fotostabilizatorji (premaz 6 – premaz 8, premaz 7 – premaz 9). Z dodajanjem fotostabilizatorjev vplivamo na povišanje stičnega kota premaza na substratu. Višji viskoznosti, ki onemogoča hitro razlivanje premaza po površini substrata (Liptáková in sod., 2000), lahko pripišemo tudi višje stične kote premazov na vodni osnovi v primerjavi s premazi na osnovi organskih topil. Viskoznost pa ni eden od glavnih razlogov za večje stične kote premazov na vodni osnovi, temveč sta to med sabo povezani višja gostota in površinska napetost, kar smo s statistično analizo tudi dokazali. Višja kot sta površinska napetost in gostota premaza, višji je stični kot premaza na substratu. S statistično analizo smo v primeru nemodificiranega lesa potrdili še povezavo stičnega kota premaza z njegovo pH-vrednostjo. Višja kot je pH-vrednost premaza, večji je njegov stični kot na nemodificiranem lesu.

Ker vsi premazi dobro omakajo termično modificiran les (premazi na vodni osnovi ga omakajo celo bolje od nemodificiranega), lahko sklenemo, da prilagajanje obstoječih komercialnih premazov za uporabo na termično modificiranem lesu ni potrebno.

5.4.2 Navzem in globina penetracije

Z merjenjem stičnih kotov nismo ugotovili statistično značilnih razlik v omakanju nemodificiranega in termično modificiranega lesa s premazi na osnovi organskih topil. Proučevanje hitrosti navzema pa je pokazalo, da je navzemanje premazov na osnovi organskih topil pri termično modificiranem lesu hitrejše kot pri nemodificiranem.

Pri premazih na vodni osnovi je bila situacija ravno obratna. Kljub boljšemu omakanju termično modificiranega lesa s premazi na vodni osnovi je bil navzem premazov na vodni osnovi pri termično modificiranem lesu manjši kot pri nemodificiranem. Pri prvem stiku lesa s premazom pride najprej do navzema tistega dela premaza, ki pri tem nudi najmanjši upor (De Meijer, 1999). Običajno so pri premazih z višjo viskoznostjo to topila. Do tega pa v primeru navzema premazov na vodni osnovi pri termično modificiranem lesu ni prišlo, saj smo ugotovili, da termično modificiran les po 200 sekundah absorbira precej manjšo količino vode (0,261 g) kot nemodificiran (1,236 g).

Na podlagi rezultatov navzemanja premazov pri nemodificiranem in modificiranem lesu lahko sklenemo, da je navzemanje premazov tesno povezano s hitrostjo navzemanja topil.

Kljub večjemu navzemu premazov na vodni osnovi pri nemodificiranem lesu so vsi premazi globlje penetrirali v termično modificiran les kot v nemodificiran. To potrjuje našo domnevo, da je navzemanje premaza povezano s topilom. Večji navzem premazov na

vodni osnovi pri nemodificiranem lesu lahko tako pojasnimo z večjim navzemom hlapnega dela premaza, torej vode. Statistično značilno premosorazmerno povezanost globine penetracije z navzemom smo tako dokazali le v primeru premazov na termično modificiranem lesu (preglednica 27).

Predvidevamo, da je globlja penetracija premazov v termično modificiran les posledica v splošnem boljšega omakanja termično modificiranega lesa s premazi. Gotovo pa je globlja penetracija premazov v termično modificiran les tudi posledica njegove večje poroznosti, o kateri lahko govorimo zaradi izgube mase lesa po postopku modifikacije, ki se kaže tudi v manjši gostoti modificiranega lesa v primerjavi z nemodificiranim.

Akrilni premazi na vodni osnovi so v primerjavi s primerljivimi alkidnimi premazi na osnovi organskih topil statistično značilno manj penetrirali v oba substrata (premaz 5 – premaz 4, premaz 7 – premaz 6, premaz 9 – premaz 8). To lahko pripišemo njihovi višji viskoznosti. S statistično analizo vseh premazov pa smo dokazali, da je globina penetracije premaza) obratnosorazmerna z njegovim stičnim kotom, pH-vrednostjo, s površinsko napetostjo in z gostoto. To pomeni, da premazi z nižjim stičnim kotom, pH-vrednostjo, gostoto in površinsko napetostjo v les globlje penetrirajo. Vse to so torej tudi razlogi za globljo penetracijo alkidnih premazov na osnovi organskih topil v oba substrata in tudi njihovo penetracijo iz lumnov aksialnih traheid prek pikenj v lumne trakovnih traheid, ki je pri akrilnih premazih na vodni osnovi nismo opazili. O globlji penetraciji alkidnih premazov na osnovi organskih topil v primerjavi z akrilnimi premazi na vodni osnovi poročajo tudi De Meijer in sod. (1998, 2001) ter Rijckaert in sod. (2001).

Pri proučevanju penetracije transparentnih premazov v les raziskovalci uporabljajo zelo različne tehnike. Côté in Robison sta že leta 1968 uporabljala fluorescenčno in svetlobno mikroskopiranje, pri čemer sta za obarvanja preparatov uporabila osmijev oksid (OsO_4). Rødsrud in Sutcliffe (1994) pa sta opazovala globino penetracije premazov z elektronskim mikroskopom. Slabost elektronske in fluorescenčne mikroskopije je v tem, da je potrebno modificirati molekulo, ki jo opazujemo. Ta modifikacija lahko spremeni kemijske in fizikalne značilnosti premaza. Zato lahko dobimo deformirano sliko prave situacije (Côté in Robison, 1968; Nussbaum, 1994). Svensson in sod. (1987) in Nussbaum in sod. (1998) so uporabili avtoradiografijo z vključevanjem izotopa C_{14} v premaz. Dostopnejša naprava je laserski konfokalni mikroskop (CSLM – *confocal scanning lasermicroscope*), ki ga je v raziskavi penetracije premazov na vodni osnovi uporabil Van den Bulcke s sod. (2003). Najenostavnejša in najcenejša pa je gotovo klasična svetlobna mikroskopija v kombinaciji s selektivnim obarvanjem premazov, ki smo jo v naši raziskavi tudi uporabili. Za obarvanje transparentnih premazov smo tako uporabili rdeče-oranžno mikroskopsko barvilo SUDAN IV (Gurr, 1960), ki smo ga predhodno ustrezno pripravili. Seveda pa ima klasična svetlobna mikroskopija številne omejitve v primerjavi z zgoraj omenjenimi tehnikami, saj ne omogoča tako velikih povečav in niti ne tako detajlnega opazovanja.

5.5 LASTNOSTI SISTEMA TERMIČNO MODIFICIRAN LES – UTRJEN PREMAZ

5.5.1 Odpornost sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam in njegova prepustnost za tekočo vodo

Preskus fungicidne učinkovitosti termične modifikacije proti glivam modrivkam po obrnjeni metodi je pokazal odpornost termično modificiranega lesa, pri katerem po končanem preskusu niti na površini (ocena 0) niti v prečnem prerezu okužb nismo opazili. Odlična odpornost termično modificiranega lesa proti glivam modrivkam je prispevala tudi k boljši odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam, določene po obrnjeni metodi. To se je še najbolj odražalo pri sistemih, premazanih s premazi na vodni osnovi. Pri sistemih nemodificiran les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) smo zasledili največje stopnje pomodrelosti in dodatno še penetracijo gliv modrivk v podlago, ki je pri sistemih termično modificiran les – premaz na vodni osnovi (premazi 3, 5, 7 in 9) nismo opazili.

Po izpostavljenosti glivam modrivkam po obrnjeni metodi so ostali nedotaknjeni samo sistemi, premazani s premazoma 1 in 4, ne glede na tip substrata. Razlog za dobro odpornost sistemov s standardnim premazom 1 proti glivam modrivkam je v vsebnosti fungicida. Odpornost sistemov s premazom 4 pa lahko povežemo z največjo debelino suhega filma in visoko vsebnostjo pigmentov, ki znižujejo prepustnost za vodno paro in tekočo vodo (Van Acker in sod., 1998). Prepustnost filma je očitno tista lastnost, od katere je odvisna tudi odpornost sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam. Iz primerjave rezultatov odpornosti sistemov proti glivam modrivkam in rezultatov določanja prepustnosti za tekočo vodo lahko vidimo, da so sistemi, ki imajo največjo prepustnost za tekočo vodo, proti glivam modrivkam tudi najmanj odporni. O večji prepustnosti akrilnih premazov na vodni osnovi v primerjavi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil poročajo tudi drugi raziskovalci (Ahola in sod., 1999; De Meijer, 2000; Wegen in Hellwig, 2000; Ekstedt and Östberg, 2001).

Podobno kot smo pri odpornosti sistema les – utrjen premaz proti glivam modrivkam ugotovili vpliv spremenjenih lastnosti modificiranega lesa (odpornost modificiranega lesa proti glivam modrivkam in pravim razkrojevalkam), lahko tudi iz rezultatov določanja prepustnosti za tekočo vodo ugotovimo, da znižanje absorpcije tekoče vode pri termično modificiranem lesu prispeva k znižanju prepustnosti sistema les – utrjen premaz za tekočo vodo.

5.5.2 Odpornost proti razenju

Pri določanju odpornosti sistema les – utrjen premaz proti razenju vpliva spremenjenih lastnosti podlage (povišana trdota in krhkost) na lastnosti sistema nismo zasledili, smo pa dokazali vpliv višje trdote premazov, ki so jo izkazovali akrilni premazi na vodni osnovi. Tako so sistemi les – utrjen premaz na vodni osnovi izkazovali boljšo odpornost proti razenju kot sistemi les – utrjen premaz na osnovi organskih topil. Poleg vrednosti odpornosti proti razenju, torej sile v N, pa sta se ti dve vrsti sistemov razlikovali tudi po obliki deformacije, ki so se pojavljale pri razenju. Pri sistemih s premazi na osnovi organskih topil je prihajalo do različnih oblik porušitve filma v obliki potlačенosti ali raztrganja, kar je značilno za manj trde filme z nedrsečimi (bolj lepljivimi) površinami.

5.5.3 Suha in mokra oprijemnost

Vpliva termične modifikacije na suho oprijemnost premazov žal zaradi kohezijskih lomov termično modificiranega lesa nismo mogli ugotoviti. Kljub velikemu deležu kohezijskega loma pa lahko sklenemo, da je suha oprijemnost premazov na termično modificiranem lesu dobra, saj so vse vrednosti nad 2 MPa sprejemljive (Pavlič in sod., 2003).

Iz vrednosti suhe oprijemnosti premazov na nemodificiranem lesu nismo našli povezave med oprijemnostjo in globino penetracije premazov ter vsebnostjo pigmentov in fotostabilizatorjev, smo pa najmanjšo vrednost suhe oprijemnosti ugotovili pri premazu 4, ki je imel tudi največjo debelino. Negativni vpliv prevelike debeline suhega filma na oprijemnost premaza je poznan tudi iz literature (Brock in sod., 2000).

Pri določanju mokre oprijemnosti smo ugotovili, da imajo vsi premazi na termično modificiranem lesu večjo mokro oprijemnost kot na nemodificiranem. Boljšo mokro oprijemnost premazov na termično modificiranem lesu lahko pripišemo na splošno boljši omočljivosti in penetraciji premazov zaradi spremenjenih lastnosti podlage (nižja prosta površinska energija, večja poroznost). O pozitivnem vplivu večje penetracije in boljše omočljivosti na oprijemnost poročajo številne raziskave (Bardage in Bjurman, 1998; Rijckaert in sod., 1998; Turkulin in sod., 2000; Tomažič, 2006).

Opazili smo tudi, da so akrilni premazi na vodni osnovi imeli manjšo mokro oprijemnost na obeh substratih kot alkidni premazi na osnovi organskih topil. To si lahko razlagamo z dejstvom, da so premazi na vodni osnovi slabše penetrirali v obe vrsti substrata. O slabši oprijemnosti akrilnih premazov na vodni osnovi poročajo tudi Williams in sod. (1990) ter De Meijer in Militz (1998, 2000). Najmanjšo mokro oprijemnost je tako imel prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi (premaz 5) na nemodificiranem lesu (0,58 MPa), pri katerem je na nizko oprijemnost poleg slabe penetracije vplivala tudi večja debelina suhega filma.

Ugotavljamo, da je bila mokra oprijemnost premazov na termično modificiranem lesu dobra, saj je njena povprečna vrednost 2,63 MPa krepko nad vrednostjo 1 MPa, ki po naših izkušnjah predstavlja minimalno še sprejemljivo vrednost za mokro oprijemnost. Žal tega ne moremo reči za mokro oprijemnost premazov na nemodificiranem lesu, saj je njena povprečna vrednost znašala le 0,87 MPa, kar pomeni, da je modificiran les bolj kompatibilen s premazi.

5.6 STARANJE V NARAVNIH RAZMERAH

5.6.1 Vremenski pogoji

Klimatski indeks (*CI*), ki smo ga uporabili za okarakterizacijo vremenskih pogojev v Ljubljani in Ratečah, je bil definiran v okviru razvoja standarda EN 927-3:2001 pri proučevanju povezave med trajnostjo površinskih sistemov s preskusom staranja v naravnih pogojih na različnih lokacijah po Evropi. Glavna klimatska parametra, na katerih temelji klimatski indeks, sta sončno sevanje in padavine. Zaradi tega je njegova uporaba za definiranje ostrosti pogojev negotova, vendar kljub temu izkazuje povezanost med trajnostjo sistemov in vremenskimi pogoji, kot to ugotavlja Dawson (2005). Po drugi strani bi bilo pričakovanje nekega popolnega modeliranja vremenskih pogojev čisto nerealno, saj vemo, da se niti vremenski pogoji ne ponavljajo.

Klimatski indeks je v Ljubljani je znašal 97, v Ratečah pa 101. Iz tega lahko sklepamo, da so bili vremenski pogoji v Ljubljani nekoliko milejši kot v Ratečah, vendar velikih razlik ni bilo. Na milejše pogoje v Ljubljani nakazujejo tudi drugi klimatski parametri, ki jih pri izračunu klimatskega indeksa nismo upoštevali in tudi število dni z izračunano ravnovesno vlažnostjo lesa nad 20 % (Ljubljana – 53 dni, Rateče – 78 dni).

5.6.2 Poškodbe in oprijemnost premazov po enoletnem staranju

Luščenje premazov je bilo intenzivnejše na vzorcih, izpostavljenih v Ratečah, kot pri tistih, izpostavljenih v Ljubljani, kar bi lahko pripisali milejšim pogojem v Ljubljani. Na obeh lokacijah izpostavitve se je izkazalo, da so se premazi na termično modificiranem lesu luščili dosti manj kot na nemodificiranemu lesu. To si lahko razložimo z večjo penetracijo premazov na termično modificiranem lesu, ki je očitno privedla do boljšega sidranja premazov, kar se je izkazalo tudi v njihovi boljši mokri oprijemnosti. Da je luščenje povezano z oprijemnostjo, nas prepričajo tudi meritve oprijemnosti s križnim zarezovanjem premazov. Pri transparentnem nepigmentiranem akrilnem premazu na vodni osnovi brez fotostabilizatorjev (premaz 7), pri katerem je bilo luščenje filma na obeh lokacijah najintenzivnejše, smo zasledili tudi najslabšo oprijemnost po izpostavljenosti. Rezultati luščenja so še pokazali vpliv dodajanja fotostabilizatorjev. Pri premazih, ki vsebujejo fotostabilizatorje (premaza 8 in 9) smo zasledili dosti manjše luščenje na obeh

tipih podlag kot pri primerljivih premazih brez fotostabilizatorjev (premaza 6 in 7). Enako kot pri premazu 7 obstaja povezava med luščenjem in oprijemnostjo po izpostavljenosti. Premazi z dodanimi fotostabilizatorji so imeli po izpostavljenosti v primerjavi s premazi brez fotostabilizatorjev boljšo oprijemnost.

Večje luščenje premazov brez fotostabilizatorjev v primerjavi z luščenjem premazov s fotostabilizatorji lahko povežemo tudi z njihovo višjo trdoto pred UV-sevanjem in po njem. Očitno sta se premaza z dodanimi fotostabilizatorji zaradi svoje večje prožnosti lažje prilagajala dilatacijam podlage, kar je povzročilo manjše luščenje. Povezave med vrednostmi prepustnosti za tekočo vodo in luščenjem premazov po enoletni izpostavljenosti nismo zasledili.

Razpokanost nepremazanih vzorcev nemodificiranega lesa je bila v primerjavi z razpokanostjo nepremazanega termično modificiranega lesa na obeh lokacijah večja. Prav tako so bile površine nemodificiranega lesa bolj reliefne in vlaknaste. Manjšo razpokanost površine termično modificiranega lesa lahko pripišemo njegovi boljši dimenzijski stabilnosti, ki je posledica njegove manjše higroskopsnosti in absorpcije tekoče vode. Manjši pojav vlaknavosti in reliefnosti površine pa nakazuje na boljšo odpornost modificiranega lesa proti fotodegradaciji. Podobno ugotavljata tudi Mayes in Oksanen (2003), ko navajata, da je termično modificiran les sicer odpornejši proti fotodegradaciji kot nemodificiran, a ga je kljub temu treba zaščititi s površinskimi premazi. Obseg razpokanosti obeh substratov je bil na lokaciji v Ljubljani večji kot v Ratečah. Zaradi nekoliko milejših pogojev v Ljubljani bi tako pričakovali ravno nasprotno. Na razpokane površine vzorcev je tako po vsej verjetnosti vplival še kakšen dodaten klimatski parameter, ki pa ga nismo spremljali.

Rezultati pokanja filmov premazov so zelo podobni rezultatom luščenja premazov. Na podlagi tega dejstva lahko sklepamo, da je pokanje premazov pokazatelj začetka luščenja. Pokanje filmov premazov je bilo intenzivnejše na vzorcih, izpostavljenih v Ratečah, kar lahko pripišemo s klimatskim indeksom ugotovljenim ostrejšim pogojem. Zaradi izboljšane dimenzijske stabilnosti termično modificiranega lesa so premazi na njem na obeh lokacijah manj pokali kot na nemodificiranem. Najobsežnejše pokanje filma smo ponovno zasledili pri premazu 7 in prav tako se je pokazal pozitiven vpliv dodajanja fotostabilizatorjev na pokanje filma. Pri premazih, ki vsebujejo dodane fotostabilizatorje (premaza 8 in 9), smo zasledili dosti manjše pokanje na obeh tipih podlag kot pri primerljivih premazih brez fotostabilizatorjev (premaza 6 in 7). To lahko povežemo s trdoto premazov. Premaza z dodanimi fotostabilizatorji sta se zaradi svoje ugotovljene večje prožnosti lažje prilagajala dilatacijam podlage in sta zaradi tega tudi manj razpokala in se manj luščila kot premaza brez dodanih fotostabilizatorjev. S trdoto premazov pa je povezana tudi temperatura steklastega prehoda. Številne raziskave so pokazale, da alkidnim premazom zaradi vpliva staranja temperatura steklastega prehoda narašča hitreje kot akrilnim. To pomeni, da so alkidni premazi v zimskem času pri nizkih temperaturah manj sposobni slediti dilatacijam podlage in posledično lahko prej razpokajo in se

odluščijo kot akrilni (Jaić, 2000). Direktnega vpliva temperature steklastega prehoda na luščenje in pokanje premazov, o katerem poročajo Dawson in sod. (2005) ter Aloui in sod. (2006), v naši raziskavi nismo zasledili, smo pa odkrili povezavo med pokanjem premazov in njihovo prepustnostjo. Z izjemo premaza 9 so vsi ostali akrilni premazi na vodni osnovi na obeh lokacijah na splošno bolj razpokali kot alkidni premazi na osnovi organskih topil, kar lahko pripišemo večji prepustnosti, ki je po vsej verjetnosti prispevala k večji dilataciji podlage in posledično večjim napetostim v filmu premaza.

Intenzivnost plesnenja je bila na vzorcih, ki so bili izpostavljeni v Ljubljani, večja kot na tistih, izpostavljenih v Ratečah. Zaradi nekoliko milejših pogojev v Ljubljani in tudi večjega števila dni z izračunano ravnovesno vlažnostjo lesa nad 20 % v Ratečah (Ljubljana – 53 dni, Rateče – 78 dni) bi pričakovali ravno obraten rezultat. Pri tem velja poudariti, da lahko realna vlažnost lesa od izračunane ravnovesne vlažnosti odstopa. Dawson s sod. (2005) tudi navaja, da so ob ustreznih temperaturnih pogojih glive sposobne rasti tudi pri nižjih vlažnostih lesa. Mogoče se je ravno to zgodilo v Ljubljani, saj smo z analizo temperatur ugotovili, da so bila dnevna in dolgoročnejša temperaturna nihanja v Ljubljani dosti manjša kot v Ratečah.

Odlična odpornost termično modificiranega lesa proti glivam modrivkam je gotovo prispevala tudi k manjšemu plesnenju sistema modificiran les – utrjen premaz, kar se je še najbolj odražalo pri sistemih, premazanih z akrilnimi premazi na vodni osnovi, ki so bili v primerjavi s sistemi, premazanimi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil, tudi bolj okuženi. Večjo intenzivnost plesnenja sistemov na vodni osnovi lahko pripišemo večji prepustnosti premazov v primerjavi s premazi na osnovi organskih topil.

5.6.3 Sijaj in barva

Razlike v sijaju vzorcev pred izpostavljenostjo v Ljubljani in Ratečah ter po njej so bile relativno majhne. Pri nekaterih sistemih se je sijaj rahlo povečal, pri nekaterih pa zmanjšal. Vpliva podlage in dodatka fotostabilizatorjev v premazih na sijaj in njegovo stabilnost v času staranja nismo ugotovili.

Barva termično modificiranega lesa je bila stabilnejša kot barva nemodificiranega, saj so bile vrednosti barvnih sprememb ΔE^* termično modificiranega lesa na obeh lokacijah dosti manjše kot na nemodificiranem. Pri sistemih les – utrjen premaz se je barva najmanj spremenila pri sistemih, premazanih s prekrivnima premazoma, sledili so poltransparentni sistemi in na koncu še sistemi, premazani s transparentnimi premazi. To lahko pojasnimo z vplivom barvnih sprememb podlage na barvne spremembe celotnega sistema les – utrjen premaz, ki je seveda pri transparentnih sistemih najizrazitejši.

Velikega vpliva razlik v formulacijah premazov in lastnostih nemodificiranega ter termično modificiranega lesa na spremembo sijaja in barve sistemov po enoletnem staranju nismo zasledili.

5.6.4 Splošna ocena trajnosti sistemov

Na podlagi analize vremenskih pogojev, izračuna klimatskega indeksa in upoštevanja števila dni z ravnovesno vlažnostjo lesa nad 20 % smo ugotovili, da so bili vremenski pogoji v Ljubljani nekoliko milejši kot v Ratečah, bistvenih razlik pa ni bilo. Luščenje in pokanje filmov sta bila po enoletnem staranju v Ljubljani res manjša kot v Ratečah, intenzivnost plesnenja in pokanja nepremazanih substratov pa je bila v Ljubljani večja.

Po enoletnem staranju je najslabšo trajnost izkazoval transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi brez fotostabilizatorjev (premaz 7). Najboljšo trajnost na obeh substratih pa je izkazoval poltransparenten rdeče-rjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil (premaz 1), katerega sestavo predpisuje standard SIST EN 927-3:2001. Očitno je to zelo dobra formulacija, ki se je odlično izkazala na obeh lokacijah. To potrjuje našo domnevo, da bistvenih razlik v ostroosti vremenskih pogojev v Ljubljani in Ratečah ni bilo, hkrati pa tudi pravilnost naše odločitve, da smo v raziskavi uporabili posebej pripravljene premaze, s katerimi smo premazni sistem tvorili z večkratnim nanosom istega premaznega sredstva. V primeru izbire zelo kakovostnih premaznih sistemov bi gotovo veliko težje ugotovili vpliv spremenjenih lastnosti modificiranega lesa na lastnosti sistema les – utrjen premaz.

Sistemi na vodni osnovi so se izkazali slabše kot sistemi na osnovi organskih topil, saj so filmi premazov na vodni osnovi bolj pokali, sistemi pa tudi bolj plesneli. Dodatek fotostabilizatorjev transparentnim premazom je prispeval k zmanjšanju luščenja in pokanja premazov. Prav tako so se pigmentirani sistemi v primerjavi s transparentnimi sistemi izkazali za odpornejše, kar opisujejo tudi Roux in sod. (1988). Feist in Sell (1986) poročata, da bi se lahko trajnost premazov med naravnim staranjem povečala, če bi na kakršen koli način modificirali površino lesa in s tem povečali dimenzijsko stabilnost ter boljšo obstojnost pred UV-obsevanjem. To njuno domnevo smo v naši raziskavi potrdili. Ugotovili smo, da je trajnost filmov premazov večja na termično modificiranem lesu. Razlog za to lahko najdemo v spremenjenih lastnostih termično modificiranega lesa, ki izkazuje nižjo ravnovesno vlažnost, zmanjšano absorpcijo tekoče vode, povečano dimenzijsko stabilnost, boljšo UV-obstojnost in dobro biološko odpornost. Spremenjene lastnosti termično modificiranega lesa, kot so prosta površinska energija in pH-vrednost, vplivajo na spremembo lastnosti les – tekoč premaz. Zaradi boljšega omakanja termično modificiranega lesa s premazi in njihove globlje penetracije se je povečala oprijemnost premazov in tako tudi trajnost sistemov. Zaključimo lahko, da s spremenjenimi lastnostmi

termično modificiranega lesa neposredno in posredno prek spremembe lastnosti sistema les – tekoč premaz vplivamo na povečanje trajnosti sistemov les – utrjen premaz.

5.7 SKLEPI

Tip veziva in topila ter vsebnost dodatkov, kot so pigmenti in fotostabilizatorji, vplivajo na lastnosti tekočih premazov, ki so medsebojno odvisne. Akrilni premazi na vodni osnovi imajo v splošnem večjo viskoznost in nižji delež nehlapnih snovi kot alkidni premazi na osnovi organskih topil. Gostota in površinska napetost premazov sta v premosorazmerni povezavi, odvisni pa sta predvsem od vrste topila. Premazi na vodni osnovi imajo v primerjavi s primerljivimi premazi na osnovi organskih topil večjo gostoto in površinsko napetost. Velikost delcev v premazu je odvisna predvsem od velikosti agregatov pigmentov, ki pa je po vsej verjetnosti povezana z velikostjo pigmentov in formulacijo premaza. Tako imajo premazi na vodni osnovi pri enakem dodatku istega pigmenta večjo velikost delcev kot premazi na osnovi organskih topil. Potrdili smo znano dejstvo, da je pH-vrednost premazov na vodni osnovi skrbno regulirana.

Trdota alkidnih premazov na osnovi organskih topil je na splošno nižja od trdote akrilnih premazov na vodni osnovi, vendar le-ta s staranjem in UV-obsevanjem hitreje narašča, kar je verjetno posledica hitrejšega naraščanja temperature steklastega prehoda alkidnih premazov v primerjavi z akrilnimi.

S termično modifikacijo se spremenita struktura in kemična sestava lesa, kar močno vpliva na lastnosti. Gostota termično modificiranega lesa se zmanjša, pa tudi njena variabilnost. Trdota lesa se po postopku termične modifikacije nekoliko poveča. Prosta površinska energija se nekoliko zniža, pride pa do rahlega porasta nepolarnega disperzijskega dela proste površinske energije in znatnega zmanjšanja polarnega kislinsko-baznega dela. Od komponent kislinsko-baznega dela se najbolj zmanjša vrednost elektron-donorske komponente, kar po vsej verjetnosti vpliva na zmanjšanje higroskopnosti, sposobnost absorpcije tekoče vode in povečanje hidrofobnega značaja modificiranega lesa, ki je zaradi tega dimenzijsko stabilnejši od nemodificiranega. Po postopku termične modifikacije postane les bolj odporen proti glivam modrivkam, kar poleg kemičnih sprememb lesnih polimerov pripisujemo tudi močno znižani higroskopnosti termično modificiranega lesa. Površina termično modificiranega lesa je tudi odpornejša proti UV-degradaciji, kar se kaže v večji stabilnosti barve in manjši razpokanosti ter reliefnosti po enoletnem naravnem staranju.

Vsi premazi termično modificiran les dobro omakajo. Kljub večji vodoodbojnosti termično modificiranega lesa, premazi na vodni osnovi le-tega omakajo celo bolje kot nemodificiranega, kar lahko pripisemo porastu nepolarnega disperzijskega dela proste površinske energije lesa po postopku modifikacije. Vsi premazi v termično modificiran les

penetrirajo globlje, kar je posledica v splošnem boljšega omakanja termično modificiranega lesa s premazi in gotovo tudi njegove večje poroznosti, na katero lahko sklepamo zaradi izgube mase lesa po postopku modifikacije.

Lastnosti sistema les – tekoč premaz so odvisne tudi od lastnosti premazov. Akrilni premazi na vodni osnovi imajo v primerjavi s primerljivimi alkidnimi premazi na osnovi organski topil večje stične kote, kar lahko pripišemo njihovi višji površinski napetosti, gostoti in viskoznosti. Še pomembnejša pa je ugotovitev, da premazi z nižjim stičnim kotom, pH-vrednostjo, gostoto in površinsko napetostjo v les penetrirajo globlje.

Spremenjene lastnosti termično modificiranega lesa, kot so nižja ravnovesna vlažnost, zmanjšana sposobnost absorpcije tekoče vode, povečana dimenzijska stabilnost, boljša UV-obstojnost in dobra biološka odpornost, vplivajo na izboljšanje lastnosti sistema les – utrjen premaz kot tudi na njegovo večjo trajnost.

Sistemi termično modificiran les – utrjen premaz v času enoletne naravne izpostavljenosti v primerjavi s sistemi nemodificiranega lesa veliko manj plesnijo. Odpornost proti glivam modrivkam pa je odvisna tudi od vrste premaza. Sistemi z akrilnimi premazi na vodni osnovi so nanje manj odporni, kar lahko pripišemo večji prepustnosti premazov na vodni osnovi.

Znižana sposobnost absorpcije tekoče vode in izboljšana dimenzijska stabilnost termično modificiranega lesa vplivata na zmanjšanje pokanja premazov na termično modificiranem lesu. Pokanje premazov je odvisno tudi od sestave premaza. Premazi na osnovi organskih topil in premazi z dodanimi fotostabilizatorji manj razpokajo, kar lahko pripišemo njihovi manjši prepustnosti in večji prožnosti.

Ugotovili smo, da imajo vsi premazi na termično modificiranem lesu boljšo mokro oprijemnost zaradi na splošno boljše omočljivosti in penetracije premazov. Boljša oprijemnost premazov na modificiranem lesu je tudi razlog za njihovo manjše luščenje med naravnim staranjem.

Študija obnašanja premazov na termično modificiranem lesu je pokazala, da prilagoditev obstoječih premazov za les za uporabo na termično modificiranem lesu ni potrebna. Izboljšane lastnosti termično modificiranega lesa neposredno in posredno prek spremembe lastnosti sistema les – tekoč premaz vplivajo na daljšo trajnost premazov. To pomeni, da se intervali med potrebnimi obnavljanji premazov na termično modificiranem lesu podaljšajo, kar pa bistveno poveča konkurenčnost izdelkov iz termično modificiranega lesa.

6 POVZETEK

Za zaščito lesa, ki je izpostavljen vremenskim vplivom (abiotskim dejavnikom), se praviloma uporabljajo površinski premazi, ki imajo zaščitno in dekorativno funkcijo. Ena izmed najvažnejših lastnosti premaza je zaščita lesa pred navlaževanjem, ki vodi k dimenzijski nestabilnosti lesa, napetostim v lesu, napetostim med premazom in lesom ter napetostim v samem filmu. Navlaževanje povzroči pokanje in luščenje premaza in tako površinski premaz izgubi svojo zaščitno funkcijo.

Napetosti v tako imenovanem površinskem sistemu lahko kontroliramo s pravilno izbiro in uporabo površinske obdelave ali pa z izbiro bolj dimenzijsko stabilnega substrata, kar lahko dosežemo z različnimi postopki kemične in termične modifikacije. Največjo stopnjo komercializacije so dosegli ravno postopki termične modifikacije.

Trajnost sistema termično modificiran les – premaz je v primerjavi s klasičnimi sistemi z naravnim lesom izboljšana. Iz skopih literaturnih podatkov pa je razvidno, da bistvene interakcije med tekočimi premazi in termično modificiranim lesom kot tudi lastnosti sistema termično modificiran les – utrjen premaz še niso znane. Prav tako je aktualno vprašanje, ali so za termično modificiran les obstoječi komercialni premazi sploh primerni.

Namen naše raziskave je bil, da proučimo kompatibilnost različnih premazov s termično modificiranim lesom rdečega bora (*Pinus sylvestris* L.).

V raziskavo smo vključili devet različnih premazov, ki so se med sabo razlikovali po vrsti veziva, vrsti topila, vsebnosti pigmentov in vsebnosti fotostabilizatorjev:

- standarden premaz ICP (Internal Comparison Product alkyd stain)
- poltransparenten rjavo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
- poltransparenten rjavo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
- prekrivni belo pigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil
- prekrivni belo pigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi
- transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil brez fotostabilizatorjev
- transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi brez fotostabilizatorjev
- transparenten nepigmentiran alkidni premaz na osnovi organskih topil s fotostabilizatorji
- transparenten nepigmentiran akrilni premaz na vodni osnovi s fotostabilizatorji

Raziskavo smo razdelili v šest sklopov, in sicer na proučevanje:

- lastnosti tekočih premazov,
- lastnosti utrjenih premazov,
- lastnosti termično modificiranega lesa,
- lastnosti sistema termično modificiran les – tekoč premaz,
- lastnosti sistema les – utrjen premaz,
- trajnosti sistema les – utrjen premaz s staranjem v naravnih razmerah.

Raziskave lastnosti tekočih premazov so pokazale, da so le-te odvisne od sestave premaza, se pravi od tipa veziva in topila ter od vsebnosti dodatkov, kot so pigmenti, fotostabilizatorji ipd. Akrilni premazi na vodni osnovi so imeli v primerjavi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil v splošnem nižji delež nehlapnih snovi in večjo viskoznost, gostoto, površinsko napetost, velikost delcev ter pH-vrednost.

Proučevanje trdote utrjenih premazov je pokazalo, da je trdota alkidnih premazov na osnovi organskih topil na splošno nižja od trdote akrilnih premazov na vodni osnovi, vendar le-ta s staranjem in UV-obsevanjem hitreje narašča. Sčasoma so alkidni premazi na osnovi organskih topil postajali trši in krhkejši kot akrilni premazi na vodni osnovi.

S termično modifikacijo se je gostota lesa zmanjšala, trdota pa nekoliko povečala. Prosta površinska energija se je nekoliko znižala, prišlo je do rahlega porasta nepolarnega disperzijskega dela proste površinske energije in znatnega zmanjšanja polarnega kislinsko-baznega dela. Od komponent kislinsko-baznega dela pa se je najbolj zmanjšala elektron-donorska komponenta. Zelo se je povečala dimenzijska stabilnost lesa, kar je bila posledica zmanjšanja higroskopnosti in absorpcije tekoče vode ter povečanja hidrofobnega značaja. Zniža se mu tudi pH-vrednost. Modificiran les postane odpornejši proti glivam modrivkam. Površina termično modificiranega lesa je postala tudi odpornejša proti UV-degradaciji, kar se je kazalo v večji stabilnosti barve in manjši razpokanosti ter reliefnosti po enoletnem naravnem staranju.

Spremenjene lastnosti termično modificiranega lesa so vplivale na lastnosti sistema termično modificiran les – tekoč premaz, kar se je odražalo v boljšem omakanju termično modificiranega lesa s premazi in njihovi globlji penetraciji. Akrilni premazi na vodni osnovi so v primerjavi s primerljivimi alkidnimi premazi na osnovi organskih topil imeli večje stične kote na površini obeh substratov in so v njiju tudi manj penetrirali, kar pripisujemo njihovi višji viskoznosti, gostoti in površinski napetosti. Premazi z nižjim stičnim kotom, pH-vrednostjo, gostoto in površinsko napetostjo v les globlje penetrirajo.

Ugotovili smo, da je fungicidna učinkovitost termične modifikacije proti glivam modrivkam tudi razlog za povečanje odpornosti premazanega modificiranega lesa proti glivam modrivkam. Sistemi z akrilnimi premazi na vodni osnovi so bili manj odporni proti

glivam modrivkam kot sistemi z alkidnimi premazi na osnovi organskih topil, kar lahko pripišemo ugotovljeni višji prepustnosti premazov na vodni osnovi. Manjša absorpcija tekoče vode pri termično modificiranem lesu je prispevala k manjši prepustnosti sistema les – utrjen premaz za tekočo vodo. Večja penetracija premazov v termično modificiran les pa je vplivala na povečanje njihove mokre oprijemnosti.

Pri proučevanju trajnosti smo ugotovili, da so se sistemi s premazi na vodni osnovi obnesli slabše kot sistemi s premazi na osnovi organskih topil, saj so filmi premazov na vodni osnovi bolj pokali, sistemi pa tudi bolj plesneli. Dodajanje fotostabilizatorjev transparentnim premazom je povzročilo zmanjšanje luščenja in pokanja filmov premazov. Prav tako pa so se pigmentirani sistemi v primerjavi s transparentnimi sistemi izkazali za odpornejše.

Trajnost filmov premazov se poveča, če jih naneseemo na termično modificiran les. Razlog za to lahko najdemo v spremenjenih lastnosti termično modificiranega lesa in v spremenjenih lastnostih sistema termično modificiran les – tekoč premaz. Na podlagi tega lahko tudi sklepamo, da se bodo intervali med potrebnimi obnavljanji premazov na termično modificiranem lesu lahko podaljšali, kar bi bistveno povečalo konkurenčnost izdelkov iz termično modificiranega lesa.

Rezultati boljše trajnosti sistemov termično modificiran les – premaz v primerjavi s sistemi nemodificiran les – premaz so pokazali, da prilagoditev obstoječih premazov za les za njihovo uporabo na termično modificiranem lesu ni potrebna.

7 SUMMARY

For protection of outdoor wood products, surface finishing is mostly used, which has both a protective and a decorative role. One of the most important tasks of an exterior coating is to protect wood against excessive moisture which leads to dimensional changes of a wood-coating composite and subsequently to stresses in the wood substrate, at the wood-coating interface and in the coating film itself. As a result, coating can crack and/or flake and loses its protective function.

Stresses in the substrate-coating composite can be controlled by proper selection and use of surface treatment or by selection of more dimensionally stable substrates, which can be achieved with various types of chemical and thermal modifications. Among them, heat treatment processes have achieved the highest degree of commercial use.

First investigation showed that performance of the system thermally modified wood – coating is better compared to systems of the unmodified wood – coating. From the little literature data it can be seen that major interactions between the liquid coating and thermally modified wood as well as properties of the system thermally modified wood – solid coating are still unknown and the question of the suitability of the existing coatings for the thermally modified wood still remains unanswered.

The aim of our work was to study the compatibility of various coatings with the thermally modified Scotch pine wood (*Pinus sylvestris* L.).

In our research we included nine different coatings with various binders, solvents and additions of pigments and photostabilizers:

- standard coating ICP (Internal Comparison Product alkyd stain)
- semi-transparent brown pigmented alkyd solventborne coating
- semi-transparent brown pigmented acrylic waterborne coating
- opaque white pigmented alkyd solventborne coating
- opaque white pigmented acrylic waterborne coating
- transparent unpigmented alkyd solventborne coating without photostabilizers
- transparent unpigmented acrylic waterborne coating without photostabilizers
- transparent unpigmented alkyd solventborne coating with photostabilizers
- transparent unpigmented acrylic waterborne coating with photostabilizers

Our research was divided into six parts:

- properties research of liquid coating
- properties research of solid coating
- properties research of thermally modified wood
- properties research of the system thermally modified wood – liquid coating
- properties research of the system thermally modified wood – solid coating
- performance research of the system thermally modified wood – solid coating with the natural weathering test

Our research showed that properties of the liquid coating depend on coating formulation, i.e. on the type of binder, solvent and additives as pigments and photostabilizers. Acrylic waterborne coatings – as compared to alkyd solventborne ones – generally contained less non-volatile matter and featured higher viscosity, density, surface tension, particle size and pH value.

Hardness investigation of solid coatings showed that the hardness of alkyd solventborne coatings is in general lower than hardness of acrylic waterborne coatings, but the increase of hardness due to UV irradiation is higher in case of the alkyd solventborne coatings. With ageing, the alkyd solventborne coatings become harder and more brittle than the acrylic waterborne ones.

After heat treatment, wood density decreased but the hardness slightly increased. Surface free energy slightly decreased but the non polar Lifshitz-van der Waals component slightly increased and the polar acid-base component decreased significantly. Among the components of acid-base component the electron-donating component decreased most of all. After heat treatment, dimensional stability of wood increased, which is the consequence of the lower higrscopicity and absorption of the liquid water and increased hydrophobic nature. The pH value also decreased and the wood became resistant against blue stain. The surface of the thermally modified wood became more resistant against UV degradation, which resulted in higher colour stability and lower cracking and roughness after one year of natural weathering.

The changed properties of modified wood influenced on the properties of the system thermally modified wood – liquid coating, which resulted in better wettability of thermally modified wood with coatings and their higher penetration. Acrylic waterborne coating had higher contact angles on both substrates as compared to the alkyd solventborne ones and they also penetrated less into the substrates, which can be related to their higher viscosity, density and surface tension. It was proved that coatings with lower contact angle, pH value, density and surface tension penetrate deeper into the wood.

It has been established that the reason for the increased resistance against blue stain fungi of the system thermally modified wood – solid coating lies in the excellent fungicidal efficacy of thermal modification. Systems coated with acrylic waterborne coatings were less resistant to blue stain fungi than systems coated with alkyd solventborne ones, which can be assigned to the higher liquid water permeability of the waterborne coatings. Lower absorption for water of the thermally modified wood decreased the liquid water permeability of the system wood – solid coating. Higher penetration of the coatings into the thermally modified wood increased their wet adhesion.

With investigation of the systems performance, it was established that, after one year of weathering, systems with waterborne coatings perform worse than systems with solventborne coatings, due to their film cracking and moulding of the whole system. Addition of the photostabilizers into the transparent coating formulation resulted in a decrease of coating flaking and cracking. Compared to transparent systems, the pigmented systems proved superior.

The performance of coatings is increased if they are applied to thermally modified wood. The reason for that was found in the changed properties of thermally modified wood and in the changed properties of the system thermally modified wood – liquid coating. This leads to the conclusion that the period between necessary renovations of the coatings on thermally modified wood will prolong. This would increase the competitive position of the products made of thermally modified wood.

Results of better performance of the systems thermally modified wood – coating compared to the systems unmodified wood – coating proved that any adjustment of the existing coatings for their use on thermally modified wood is unnecessary.

8 VIRI

- Agencija RS za okolje. 2006. Podnebne razmere v Sloveniji (obdobje 1971–2000). Ljubljana, Agencija RS za okolje.
http://www.arso.gov.si/vreme/podnebje/podnebne_razmere_Slo71_00.pdf
(17. maj 2008)
- Ahola P., Derbyshire H., Hora G., De Meijer M. 1999. Water protection of wooden window joinery painted with low organic solvent paints with known composition. Part 1. Results of inter-laboratory tests. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57: 45–50
- Aloui F., Ahajji A., Irmouli Y., George B., Charrier B., Merlin A. 2006. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood – clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science*, 253: 3737–3745
- Ambrosi P., Offredi P. 1996. *The painter's manual*. Milan, Hb Pi.erre editrice: 209 str.
- Arnold M. 1999. Moisture content of wood painted with low VOC coatings during outdoor exposure test. V: *Surface properties and durability of exterior wood building components: international conference*. Turkulin H. (ur.). Zagreb, Šumarski fakultet: 132–141
- ARSO. 2005. Meteorološki podatki (14. 4. 2004–13. 4. 2005). Arhiv Urada za meteorologijo, Ljubljana
- Bardage S.L., Bjurman J. 1998. Adhesion of waterborn paints to wood. *Journal of Coatings Technology*, 70, 878: 39–47
- Bogner A. 1990. Modification of wood surface for the purpose of a better gluing. *Drvena industrija*, 41, 85–91
- Bravery A.F., Carey J.K. 1995. Some data on the activity of alternative fungicides for wood preservation. Document 3333. IRG/WP: 16 str.
- Brock T., Groteklaes M., Mischke P. 2000. *European Coatings Handbook*. Hannover, Vincentz Verlag: 410 str.
- Côté W.A., Robison R.G. 1968. A comparative study of wood: Wood coating interaction using incident fluorescence and transmitted microscopy. *Journal of Paint Technology*, 40: 472–432
- Cremers J., De Meijer M., Zimmermann T., Sell J. 2002. Influence of Climatic Factors on the Weathering of Coated Wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60: 411–420
- Dawson B.S.W., Göttgens A., Hora G. 2005. Natural Weathering Performance of Exterior Wood Coatings on *Pinus sylvestris* and *Pinus radiata* in Germany and New Zealand. *Journal of Coatings Technology*, 2, 7: 539–546
- De Meijer M. 1999. Interactions between wood and coatings with low organic solvent content. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen: 177 str.

- De Meijer M. 2000. Comparison Between Laboratory Water Permeability Test and Wood Moisture Content in Full Scale Window Frames. V: Second Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Challenges and Solutions in the 21st Century: 23–25 October 2000 Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, 2000
- De Meijer M., Cremers J., Cobben W. 1998. Interrelations between the Performance of low-VOC Wood Coatings and the Dimensional Changes of the Wooden Substrate. V: First Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardisation. October 1998 Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, 1998
- De Meijer M., Haemers S, Cobben W., Militz H. 2000. Surface Energy Determinations of Wood: Comparison of Methods and Wood Species. *Langmuir*, 16: 9352–9359
- De Meijer M., Militz H. 1998. Wet adhesion measurements of wood coatings. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56: 306–311
- De Meijer M., Militz H. 2000. Wet adhesion of low-VOC coatings on wood. A quantitative analysis. *Progress in Organic Coatings*, 38: 223–240
- De Meijer M., Thurich K., Militz H. 2001. Quantitative measurements of capillary coating penetration in relation to wood and coating properties. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59, 1–2: 35–45
- Derbyshire H. 1999. Surface coatings: protecting wooden joinery against moisture. V: Surface properties and durability of exterior wood building components: international conference. Turkulin H. (ur.). Faculty of Forestry, Zagreb
- Derbyshire H., Miller E.R. 1996. Moisture conditions in coated exterior wood. Part 1: An investigation on the moisture transmission characteristics of exterior wood coatings and the effect of weathering on coating permeability. *Journal of the Institute of Wood Science*, 14, 1: 40–47
- DIN 53 211. Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Auslaufzeit mit dem DIN-Becher. 1987: 5 str.
- Dongen J., Boekee D., Klaasen R., Bakker P. 1998. Development and Performance of New Generation Stains. V: Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardization. PRA Conference, Brussels, 19–21 oct. 1998. Teddington, PRA 1998: Paper 24
- Ekstedt J. 2001. Liquid Water Permeability of Exterior Wood Coatings – Testing According to a Proposed European Standard Method. *Journal of Coatings Technology*, 73, 914: 53–59
- Ekstedt J., Östberg G. 2001. Liquid Water Permeability of Exterior Wood Coatings – Testing According to a Proposed European Standard Method. *Journal of Coating Technology*, 73, 914: 53–59
- Feist W.C. 1996. Painting and finishing Exterior Wood. *Journal of Coatings Technology*, 68, 856: 23–26

- Feist W.C. 1997. The challenges of Selecting Finishes for Exterior Wood. *Forest Product Journal*, 47, 5: 16–20
- Feist W.C., Hon D.N.S. 1984. Chemistry of Weathering and Protection. V: The chemistry of solid wood. *Advances in chemistry series 207*. Rowell R.M. (ur.). Washington, DC, American Chemical Society: 401–451
- Feist W.C., Little J.K., Wennesheimer J.M. 1985. The Moisture-Excluding Effectiveness of Finishes on Wood Surfaces. *Research Paper FPL 462*. Madison: Forest Products Laboratory
- Feist W.C., Sell J. 1987. Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas. *Wood and fiber science*, 19, 2: 183–195
- Gerardin P., Petrič M., Petrissans M., Lambert J. 2007. Polymer Degradation and Stability, 92: 653–657
- Gindl M., Sinn G., Reiterer A., Tschegg S. 2001. Wood surface energy and time dependence of wettability: a comparison of different wood surfaces using acid-base approach. *Holzforschung*, 55, 433–440
- Gobakken L.R., Westin M. 2008. Surface mould growth on five modified wood substrates coated with three different coating systems when exposed outdoors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62: 397–402
- Golob V., Golob D. 2001. Teorija barvne metrike. V: *Interdisciplinarnost barve*. 1. del. V znanosti, Maribor, 2001. Jeler S., Kumar M. (ur.). Ljubljana, Tiskarna Pleško: 199–230
- Gorenšek M. 2007. Lastnosti prostih utrjenih filmov premazov za les: diplomsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 44 str.
- Gorišek Ž. 1992. Vpliv prečne krčitvene anizotropije lesa na sušenje in stabilnost. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 120 str.
- Gorišek Ž., Geršak M., Velušček V., Čop T., Mrak C. 1994. Sušenje lesa. 1. izdaja. Ljubljana, Zveza društev inženirjev in tehnikov lesarstva Slovenije, Lesarska založba: 235 str.
- Gorišek Ž., Knehtl B. 1992. Vpliv površinske obdelave na dimenzijsko stabilnost bukovine. *Les*, 44, 1–2: 15–20
- Gorišek Ž., Knehtl B. 1997. Učinek premaznih sredstev na dimenzijsko stabilnost bukovine (*Fagus silvatica* L.). *Les*, 49, 7–8: 210–216
- Graystone J. 1998. Moisture Transport Through Wood Coatings: The Unanswered Questions. V: *First Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardisation*. October 1998 Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, Paper 6
- Grosser D., Teetz W. 1985. *Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung)*. Bonn, CMA: 6 str.
- Gunnells D.W., Gardner D.J., Wolcott M.P. 1994. Temperature-dependence of wood surface-energy. *Wood and Fiber Science*, 26, 4: 447–455

- Gurr E. 1960. *Encyclopedia of Microscopic Stains*. Baltimore, Md: Williams & Wilkins: 223 str.
- Hakkou M., Petrissans M., Zoulalian A. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 89: 1–5
- Hill C.A.S. 2006. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. Chichester, England, John Wiley & Sons: 239 str.
- Homan W., Tjeerdsma B., Beckers E., Jorissen A. 2000. Structural and other properties of modified wood. <http://timber.ce.wsu.edu/Resources/papers/3-5-1.pdf>, 11. marec 2005
- Hon D.N.S. 1991. *Photochemistry of Wood*. V: *Wood and Cellulosic Chemistry*. Hon DNS, Shiraishi N. (ur.). New York, Marcel Dekker: 525–555
- Hon D.N.S., Chang S.T. 1984. Protection of wood surfaces against photooxidation. *J. Appl. Polym. Sci.* 30: 1429–1448
- Hon D.N.S., Ifju G., Feist W.C. 1980. Characteristics of free radicals in wood. *Wood and Fiber Science*, 12, 2: 121–130
- Hrastnik D. 2005. *Odpornost v vročem olju modificiranega in površinsko obdelanega borovega lesa proti lesnim glivam: diplomsko delo*. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 37 str.
- ISO 4628/2. *Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of, intensity, quantity and size of common types of defect – Part 2: Designation of degree of blistering*. 1982. 5 str.
- ISO 4628/4. *Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of, intensity, quantity and size of common types of defect – Part 4: Designation of degree of cracking*. 1982. 4 str.
- ISO 4628/5. *Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect – Part 5: Designation of degree of flaking*. 1982. 4 str.
- ISO/DIS 2810. *Paints and varnishes – Natural weathering of coatings – Exposure and assessment*. 1997: 13 str.
- ISO/DIS 7724-2. *Paints and varnishes – Colorimetry – Part 2: Colour measurement (Revision of ISO 7724-2:1984)*. 1997: 10 str.
- ISO/DIS 7724-3. *Paints and varnishes – Colorimetry – Part 3: Calculation of colour differences by CIELAB (Revision of ISO/DIS 7724-3:1984)*. 1997: 5 str.
- Jaić M. 2000. *Površinska obrada drveta*. Beograd, Zavod za grafičku tehniko Tehnološko – metalurškog fakulteta: 400 str.
- Jämsä S., Ahola P., Viitaniemi P. 1999. Performance of coated heat-treated wood. *Surface Coatings International*, 6: 297–300
- Jämsä S., Viitaniemi P. 2001. Heat treatment of wood – better durability without chemicals. V: *Review on heat treatments of wood. Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, on 9 February 2001*. Rapp A.O. (ur.). Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg: 13–22

- Janotta O. 1974. Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Anstrichmitteln. Teil 3: Holzforschung und Holzverwertung, 26, 1: 10–18
- Jirouš-Rajković V., Grbac I., Tkalec S. 1997. An investigation into the protection of wood from UV-radiation and water. Drvna industrija, 48, 4: 205–211
- Kervina-Hamović L. 1989. Patologija lesa. Lesna entomologija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 173 str.
- Kervina-Hamović L. 1990. Zaščita lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, VTOZD za lesarstvo: 126 str.
- Kocaefe D., Younsi R., Poncsak S., Kocaefe Y. 2007. Comparison of different models for the high-temperature heat-treatment of wood. International Journal of Thermal Sciences, 46: 707–716
- Kolmann F. F. P., Cote W. A. 1984. Principles of Wood Science and Technology. Volume I: Solid Wood. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag: 592 str.
- Korkut S., Akgül M., Dündar T. 2008. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. Bioresource Technology, 99: 1861–1868
- Košmelj K. 2001. Uporabna statistika. Ljubljana, Biotehniška fakulteta: 249 str.
- Kričej B. 1976. Umetno pospešeno staranje lazurnih in impregnacijskih premazov. Les, 28, 9–10: 179–184
- Liptáková E., Kúdela J. 1994. Analysis of the wetting process. Holzforschung, 48: 139–144
- Liptáková E., Kudela J., Sarvaš J. 2000. Study of the system wood – coating material. I. Wood – liquid coating material. Holzforschung, 54, 2: 189–196
- Ljuljka B. 1990. Površinska obrada drva. Zagreb, Sveučelišna naklada d.o.o., 28–45, 216–226
- MacLeod I.T., Scully A.D., Ghiggino K.P., Ritchie P.J.A. 1995. Photodegradation at the wood-clearcoat interface. Wood Science and Technology, 29, 3: 183–189
- Magnus E.P.W., Ingvar J. 2001. Measurement of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 1. Contamination of Probe Liquids by Extractives. Holzforschung, 55: 21–32
- Mantanis G.I., Young R.A. 1997. Wetting of wood. Wood Science and Technology, 32: 339–353
- Martin C.S. 1996. Exterior wood stains and lasures for the future. Pigment & Resin Technology, 25, 5: 29–33
- Mayes D., Oksanen O. 2003. ThermoWood handbook. Helsinki, Finnish Thermowood Association: 66 str.
- Metsa-Kortelainen S. 2006. Thermally modified timber as durable wood for exterior applications. VTT-technical research centre of Finland.
<http://www.forestprod.org/woodprotection06metsa-kortelainen.pdf>, 14. maj 2007

- Mihevc V. 1999. Surface treatment of wood in construction industry. V: Surface properties and durability of exterior wood building components. International conference, Zagreb, 30 apr 1999. Turkulin H. (ur.). Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Forestry, 1999: Paper 1
- Mihevc V., Knehtl B., Žepič R. 1995. Water-vapour permeability of the wood-coating system of different surface coating systems. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 46: 177–190
- Militz H., Tjeerdsma B. 2001. Heat treatment of wood by the “Plato-process”. V: Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001. Rapp A.O. (ur.). Luxemburg, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: 23–33
- Miller E.R. 1980. Exterior Wood Stains. Document 3135, IRG/WP: 5 str.
- Neumann A.W., Good R.J., Hope C.J., Sejpal M. 1974. An Equation-of-State Approach to determine Surface Tensions of Low-Energy Solids from Contact Angles. Journal of Colloid and Interface Science, 49,3: 291–304
- Nguyen T. G., Johns E. 1978. Polar and dispersion force contributions to the total surface free energy of wood. Wood Science and Technology, 12: 63–74
- Noack D., Schwab E., Bartz A. 1973. Characteristics for a judgement of the sorption and swelling behavior of wood. Wood science and technology, 7, 3: 218–236
- Nussbaum R.M. 1994. Penetration of waterborne alkyd emulsions and solvent borne alkyds into wood. Holz als Roh- und Werkstoff, 52: 389–393
- Nussbaum R.M., Sutcliffe E.J., Hellgren A.C. 1998. Microautoradiographics studies of the penetration of alkyd, alkyd emulsion and linseed oil coatings into wood. Journal of Coatings Technology, 70, 878: 49–57
- Pavlič M., Kričej B., Tomažič M., Petrič M. 2003. Kakovost površinskih sistemov pohištva slovenskih proizvajalcev. Les, 55, 10: 322–327
- Pavlič M., Mihevc V. 2001. Zaščita lesa pred vremenskimi vplivi. Les, 53, 1–2: 15–20
- Pečenko G. 1987. Lazurni premazi za les. Les, 39, 11–12: 335–337
- Petrič M., Knehtl B., Krause A., Militz H., Pavlič M., Petrissans M., Rapp A.O., Tomažič M., Welzbacher C., Gerardin P. 2007. Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood. Journal of coatings technology and research, 4, 2: 203–206
- Pétrissans M., Gérardin P., El bakali I., Serraj M. 2003. Wettability of Heat-Treated Wood. Holzforschung, 57, 3: 301–307
- Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A. 2000. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. International Journal of Adhesion and Adhesives, 20, 2: 103–111
- Podgorski L., Roux M. 1999. Wood modification to improve the durability of coatings. Surface Coatings International, 6: 590–596
- Pohleven F. 1998. Zaščita lesa pred škodljivci. Gradbenik, 2, 12: 10–13

- Pohleven F., Petrič M. 1992. Ekološke perspektive zaščite lesa pred škodljivci. *Nova proizvodnja*, 43, 3: 94–98
- Poncsák S., Shi S.Q., Kocafe D., Miller G. 2007. Effect of thermal treatment of wood lumbers on their adhesive bond strength and durability. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 21, 8: 745–754
- Rapp A.O. (ur.). 2001. Review on heat treatments of wood. V: Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, on 9 February 2001. Luxemburg, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: 61 str.
- Rapp A.O., Brischke C., Welzbacher C.R., Jazayeri L. 2008. Increased resistance of thermally modified Norway spruce timber (TMT) against brown rot decay by *Oligoporus placenta* – Study on the mode of protective action. *Wood research*, 53, 2: 13–25
- Rapp A.O., Sailer M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany – State of the art. V: Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001. Rapp A.O. (ur.). Luxemburg, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: 43–60
- Rapp A.O., Sailer M. 2001a. Oil-heat-treatment of wood – process and properties. *Drvena industrija*, 52, 2: 63–70
- Rep G., Pohleven F. 2001. Wood modification – a promising method for wood preservation. *Drvena industrija*, 52, 2: 71–76
- Rep G., Pohleven F., Bučar B. 2004. Characteristics of thermally modified wood in vacuum. International Research Group on Wood preservation, Document no. IRG/WP 04-40287
- Rijckaert V., Van Acker J., Stevens M., De Meijer M., Militz H. 1998. Quantitative Analysis of the Penetration of Waterborne Primers into Wood by Means of Fluorescence Microscopy V: First Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardisation. October 1998 Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, 1998
- Rijckaert V., Van Acker J., Stevens M., De Meijer M., Militz H. 2001. Quantitative assessment of the penetration of water-borne and solvent-borne wood coatings in Scots pine sapwood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59, 4: 278–287
- Rødsrud G., Sutcliffe J.E. 1994. Alkyd emulsions – properties and application. Results from comparative investigations of penetration and ageing of alkyds, alkyd emulsions and acrylic dispersions. *Surface Coatings International*, 1: 7–16
- Roux M.L., Wozniak E., Miller E.R., Boxall J., Bottcher P., Kropf F., Sell J. 1988. Natural weathering of various surface coatings on five species at four European sites. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 46, 165–170
- Sachsee H. 1984. Einheimische Nutzhölzer und ihre Bestimmung nach makroskopischen Merkmalen. Hamburg und Berlin, Verlag Paul Parey: 185 str.

- Scheikl M., Dunky M. 1996. Softwareunterstützte statische und dynamische Kontaktwinkelmeßmethoden bei der Benutzung von Holz. Holz als Roh und Werkstoff, 54: 113–117
- Scheikl M., Dunky M. 1998. Measurement of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and the penetration of liquids into the wood surface. Holzforschung, 52, 1: 89–94
- Sell J. 1975. Basic requirements for the surface treatment of exterior wood surfaces: Holz als Roh- und Werkstoff, 33: 336–340
- Shen Q., Nylund J., Rosenholm J.B. 1998. Estimation of the Surface Energy and Acid-Base Properties of Wood by Means of Wetting Method. Holzforschung, 52: 521–529
- Shi J.L., Kocaefe D., Zhang J. 2007. Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. Holz Roh Werkst, 65: 255–259
- Simpson W., TenWold A. 1999. Physical Properties and Moisture Relations of Wood. V: Wood handbook-Wood as an engineering material. Forest Products Laboratory (ur.). Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 3: 1–24
- Sinn G., Gindl M., Reiterer A. 2001. Ausgewählte materialphysikalische Eigenschaften von modifiziertem Holz. V: Lignovisionen Band 3, Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte. Teischinger A., Stingl R. (ur.). Vienna, Institut für Holzforschung (ihf) und der Verband Holzwirte: 171–189
- SIST EN 152-1. Metode preskušanja zaščitnih sredstev za les – Laboratorijska metoda za določanje preventivne učinkovitosti zaščitnega sredstva proti glivam modrivkam – 1. del: Nanašanje s premazovanjem – Test methods for determining the protective effectiveness of a preservative treatment against blue stain in service – Part 1: Brushing procedure. 1996: 31 str.
- SIST EN 927-1. Barve in laki – Premazi in premazni sistemi za zunanjo zaščito lesa – 1. del: Razvrstitev in izbor – Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 1: Classification and selection. 1997: 10 str.
- SIST EN 927-3. Barve in laki – Premazi in premazni sistemi za zunanjo zaščito lesa – 3. del: Preskus s staranjem v naravnih razmerah – Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 3: Natural weathering test. 2001: 21 str.
- SIST EN 927-5. Barve in laki – Premazi in premazni sistemi za zunanjo zaščito lesa – 5. del: Ocenjevanje prepustnosti vode – Paints and varnishes – Coating materials and coating systems for exterior wood – Part 5: Assessment of the liquid water permeability. 2001: 6 str.
- SIST EN 1534. Wood and parquet flooring – Determination of resistance to indentation (Brinell) – Test method. 2003: 10 str.
- SIST EN ISO 1518. Barve in laki – Preskus z razenjem (ISO 1518:1992) – Paints and varnishes – Scratch test (ISO 1518:1992). 2001: 10 str.

- SIST EN ISO 1519. Barve in laki – Preskus s pregibom (cilindrični trn) (ISO 1519:2002) – Paints and varnishes – Bend test (cylindrical mandrel) (ISO 1519:2002). 2002: 10 str.
- SIST EN ISO 1522. Barve in laki – Preskus trdote z dušenjem nihanja (ISO 1522:2006) – Paints and varnishes – Pendulum damping test (ISO 1522:2006). 2007: 16 str.
- SIST EN ISO 1524. Barve, laki in tiskarske barve – Določevanje finosti mletja (ISO 1524:2000) – Paints, varnishes and printing inks – Determination of fineness of grind (ISO 1524:2000). 2002: 9 str.
- SIST EN ISO 2409. Barve in laki – Preskus oprijema z zarezovanjem rešetke (ISO 2409:1992) – Paints and varnishes – Cross-cut test (ISO 2409:1992). 1997: 8 str.
- SIST EN ISO 2808. Barve in laki – Ugotavljanje debeline plasti (ISO 2808:1997) – Paints and varnishes – Determination of film thickness (ISO 2808:1997). 1999: 8 str.
- SIST EN ISO 2811-1. Barve in laki – Določevanje gostote – 1. del: Metoda s piknometrom (ISO 2811-1:1997). Paints and varnishes – Determination of density – Part 1: Pyknometer method (ISO 2811-1: 1997). 2002: 11 str.
- SIST EN ISO 2813. Barve in laki – Določevanje sijaja neefektnih premaznih sredstev pod koti 20°, 60° in 85° (ISO 2813:1994, vključno s tehničnim popravkom 1:1997) – Paints and varnishes – Determination of specular gloss of non metallic paint films at 20°, 60° and 85° (ISO 2813:1994, Including Technical Corrigendum 1:1997). 1999: 11 str.
- SIST EN ISO 3251. Barve, laki in plastične mase – Določevanje nehlapnih snovi (ISO 3251:2003) – Paints, varnishes and plastics – Determination of non-volatile-matter content (ISO 3251:2003). 2003, 13 str.
- SIST EN ISO 4624. Barve in laki – Merjenje oprijema z metodo odtrganja filma (Pull-off test) (ISO 4624:2002) – Paints and varnishes – Pull-off test for adhesion (ISO 4624:2002), 2004: 14 str.
- SIST EN ISO 4628-6. Barve in laki – Vrednotenje propadanja premazov – Ocenjevanje intenzitete, količine in velikosti običajnih vrst poškodb – 6. del: Določanje stopnje kredanja po metodi z lepilnim trakom (ISO 4628-6:1990) – Paints and varnishes – Evaluation of degradation of paint coatings – Designation of intensity, quantity and size of common types of defect – Part 6: Rating of degree of chalking by tape method (ISO 4628-6:1990). 2002: 5 str.
- SIST ISO 3131. Les – Ugotavljanje gostote za fizikalne in mehanske preskuse – Wood – Determination of density for physical and mechanical tests. 1998: 2 str.
- Skaar C. 1988. Wood-Water Relations. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag: 283 str.
- SS 83 91 17. Möbel och inredningsheter – Bestämning av ytors hårdighet mot repning. (Furniture and fittings – Determination of surface resistance to scratches). 1973: 2 str.
- Svensson I.G., Hagglund G., Johansson I., Banks W.B. 1987. Waterbased water repellents for treatment of wood. The Int. Res. Group on Wood Pres. Document No: IRG/WP/3446, 9 str.

- Syrjänen T., Oy K. 2001. Production and classification of heat treated wood in Finland. V: Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001. Rapp A.O. (ur.). Luxemburg, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: 7–15
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H. 1998. Characterisation of Thermally Modified Wood: Molecular Reasons for Wood Performance Improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56, 3: 149–153
- Tomažič M. 2006. Premazi za zunanjo uporabo na lesu, modificiranem z derivatom imidazola: doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 153 str.
- Torelli N., Čufar K. 1983. Sorpcija in stabilnost lesa. *Les*, 35, 5–6: 101–106
- Turkulin H., Richter K., Sell J. 2000. Adhesion of water-borne acrylic and hybrid paint on wood treated with primers. *Drvena industrija*, 51, 4: 171–184
- Van Acker J., Stevens M., Brauwiers C., Rijckaert V., Mol E. 1998. Laboratory Blue Stain Testing of Low VOC Paints. V: Advances in Exterior Wood Coatings and CEN Standardisation, Brussels, 19–21 October 1998, Belgium. Conference papers. Brussels Paint research association, International centre for coatings technology: Paper 15
- Van den Bulcke J, Rijckaert V., Van Acker J., Stevens M. 2003. Quantitative measurement of the penetration of water-borne coatings in wood with confocal laser microscopy and image analysis. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61: 304–310
- Van der Wel G.K., Adan O.C.G 1999. Moisture in organic coatings – a review. *Progress in Organic Coatings*, 37: 1–14
- Vernois M. 2001. Heat treatment of wood in France - state of the art. V: Review on heat treatments of wood. Proceedings of the special seminar held in Antibes, France, 9th February 2001. Rapp A.O. (ur.). Luxemburg, European Commission, Office for Official Publications of the European Communities: 35–42
- Wagenführ R. 1996. *HOLZatlas*, 4., neubearbeitete Auflage. Fachbuchverlag Leipzig: 688 str.
- Walinder M.E.P., Johansson I. 2001. Measurement of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 1. Contamination of Probe Liquids by Extractives. *Holzforschung*, 55, 1: 21–32
- Walinder M.E.P., Ström G. 2001. Measurement of Wood Wettability by the Wilhelmy Method. Part 2. Determination of Apparent Contact Angles. *Holzforschung*, 55, 1: 33–41
- Wegen W.H., Hellwig V. 2000. Artificial weathering of coatings Including Blue Stain Infection Under Laboratory Conditions. V: Second Woodcoatings Congress. Woodcoatings. Challenges and Solutions in the 21st Century: 23–25 October 2000 Hague, Netherlands, Congress papers. Hague; Teddington: Paint research association, 2000

- Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R. 1998. Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF. *Journal of Thermal Analysis*, 51, 265–274
- Williams R.S., Plantiga P.L., Feist W.C. 1990. Photodegradation of wood affects paint adhesion. *Forest Product Journal*, 40, 1: 45–49
- Yildiz S., Gezerb D.E., Yildiza U.C. 2006. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, 41: 1762–1766
- Zorll U. 2000. *European Coatings Handbook*. Hannover, Vincentz Verlag: 41–45
- Zupančič Valant A. 2007. *Uvod v reologijo*. Ljubljana, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani: 98 str.

ZAHVALA

Najprej bi se najlepše zahvalil mentorju prof. dr. Marku Petriču, ki me je ves čas mojega študija in službovanja na Oddelku za lesarstvo podpiral, vodil ter tako pripomogel k nastanku tega dela. Prav tako bi se zahvalil prof. dr. Francu Pohlevnu in prof. dr. Vlatki Jirouš-Rajković za opravljeno recenzijsko delo, prof. dr. Francu Pohlevnu pa tudi še za pomoč in podporo pri mojem delu ter za omogočitev opravljanja preskusov v laboratorijih Katedre za zaščito in patologijo lesa.

Velika zahvala gre tudi sodelavcu Borutu Kričejju, ki mi je pomagal rešiti marsikakšen raziskovalni problem. Prav tako bi se za podporo zahvalil nekdanjemu sodelavcu dr. Miru Tomažiču.

Zahvalil bi se tudi dr. Andreasu O. Rappu za opravljeno modifikacijo lesa na inštitutu BfH, Hamburg (*Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, Institut für Holzbiologie und Holzschutz*).

Prav tako bi se želel zahvaliti še dr. Philippu Gérardinu, ki mi je omogočil merjenje v laboratorijih LERMAB, Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences, Nancy v Franciji, gospe Darji Zore, ki mi je omogočila meritve v laboratoriju podjetja JUB, kemična industrija, d.o.o. iz Dola pri Ljubljani in g. Filipu Štucinu iz Agencije RS za okolje, ki mi je omogočil izpostavljenost vzorcev na opazovalnih vremenskih postajah v Ljubljani in Ratečah.

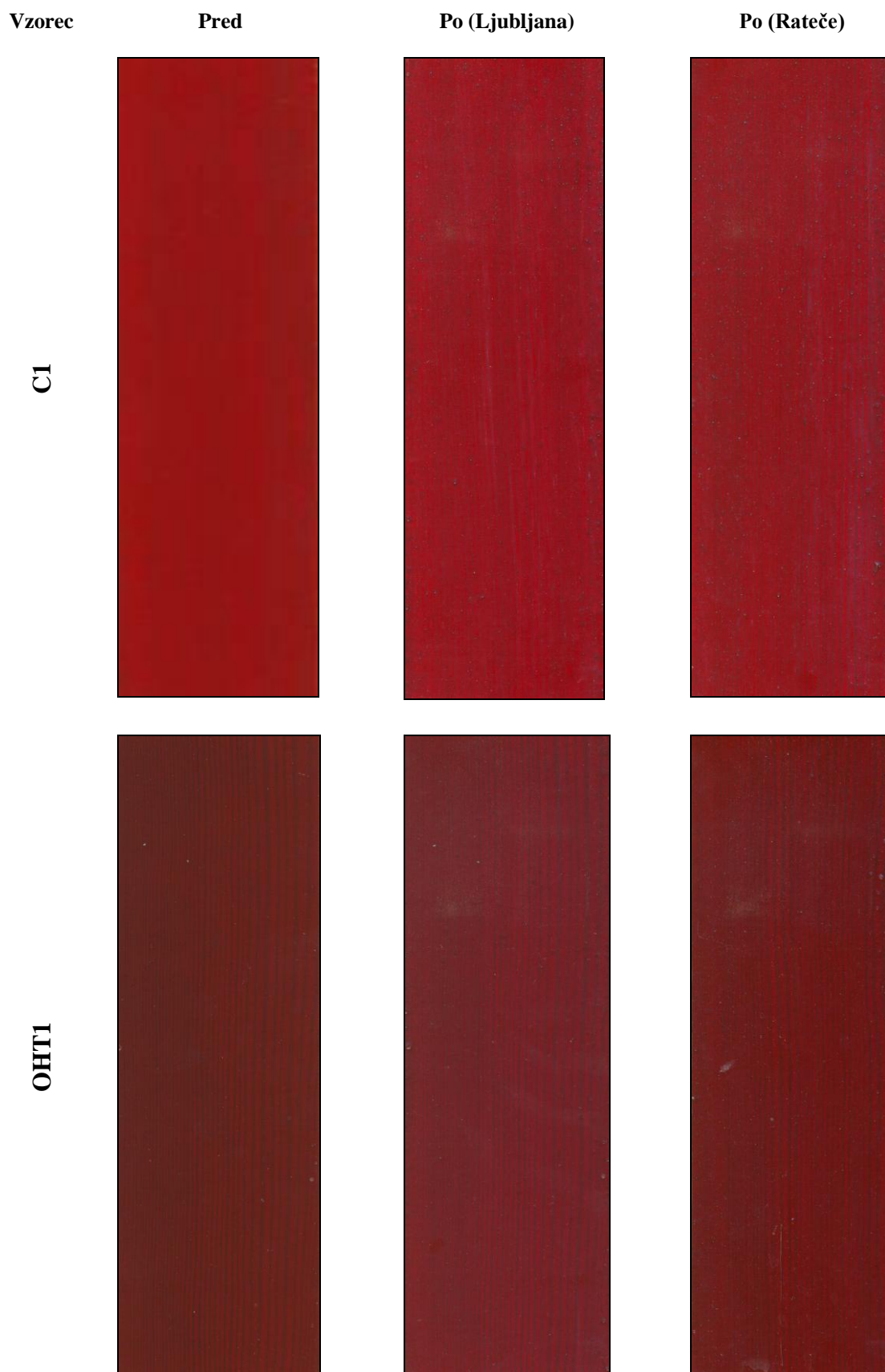
Najlepša hvala Petru Peterki za lektoriranje in tudi vsem ostalim, ki so na kakršen koli način pripomogli k nastanku tega dela.

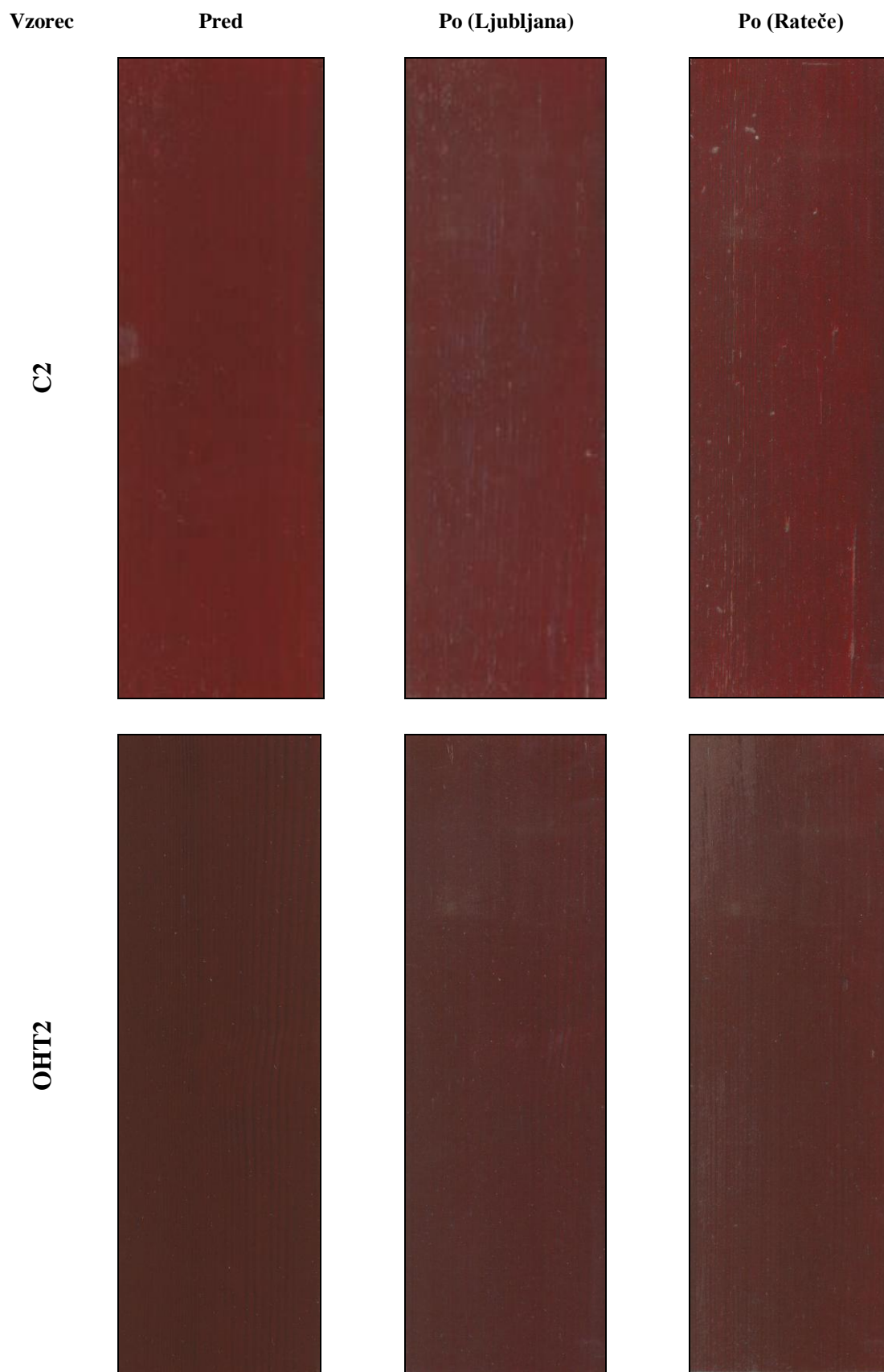
PRILOGE

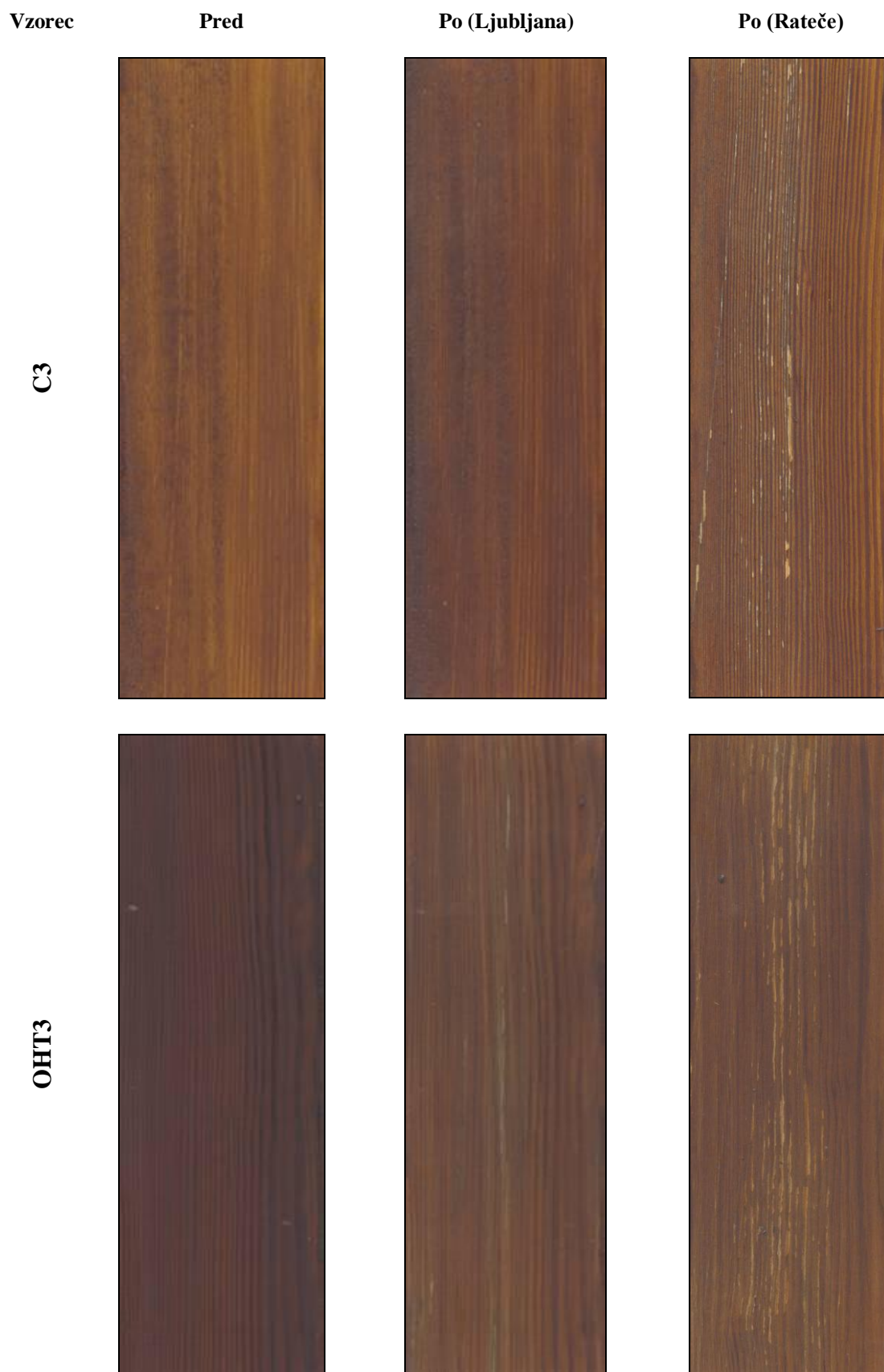
PRILOGA A

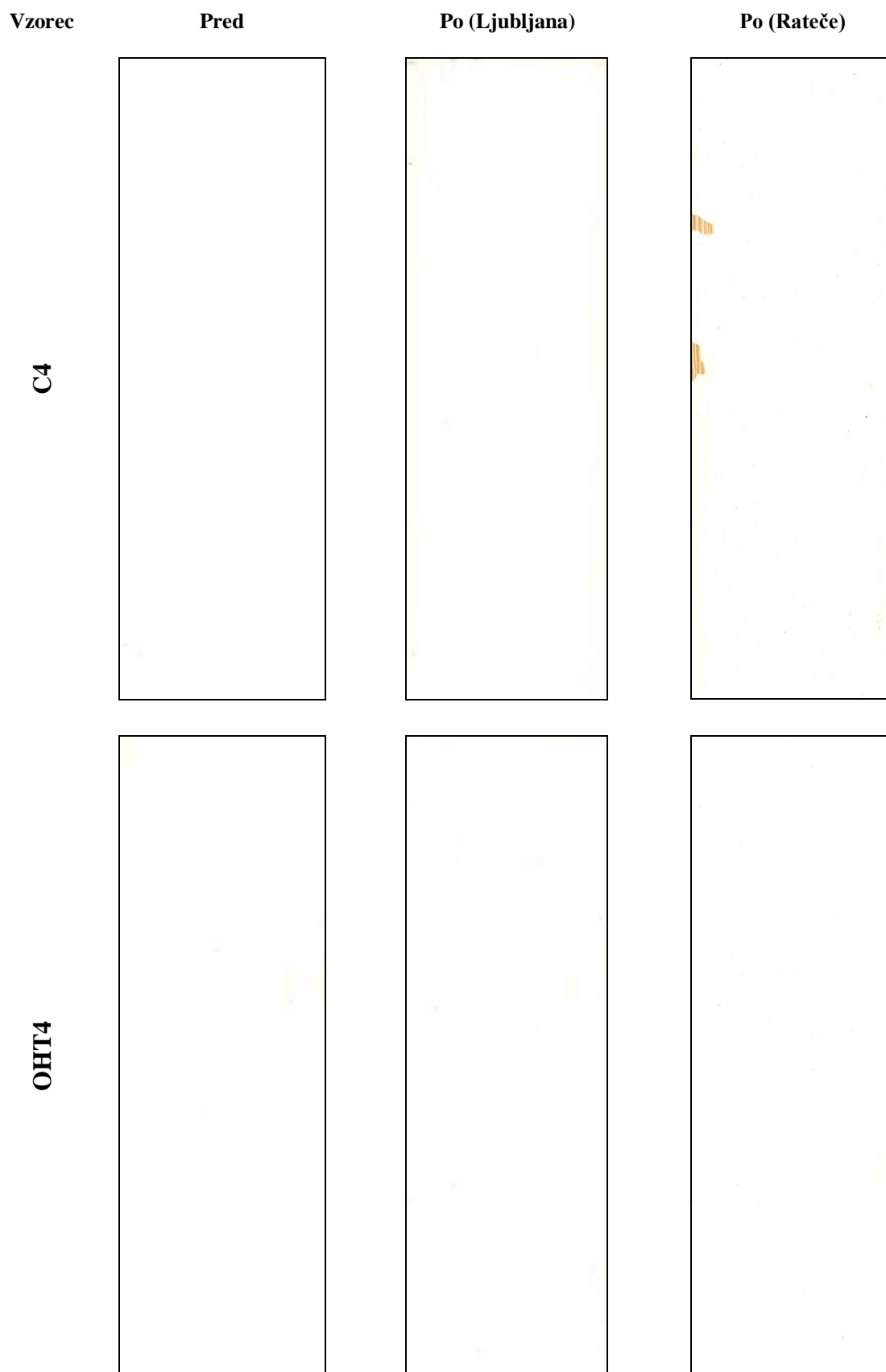
Izgled reprezentativnih vzorcev pred izpostavljenostjo in po njej (na lokacijah Ljubljana in Rateče)

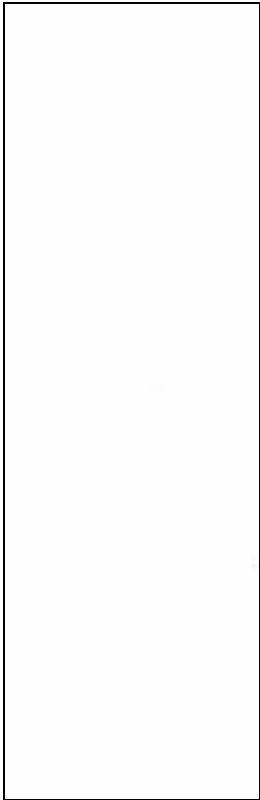

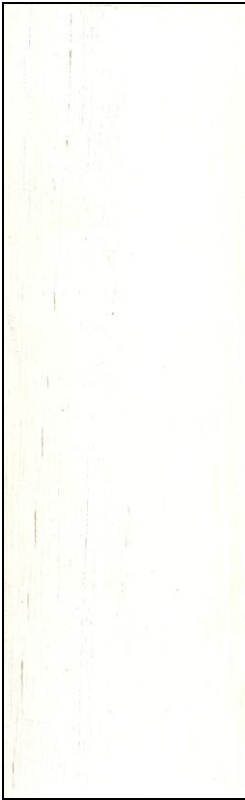
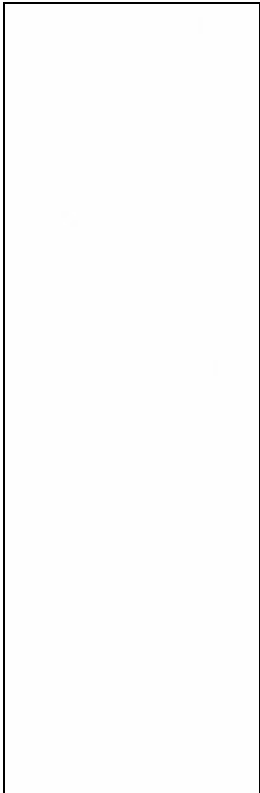
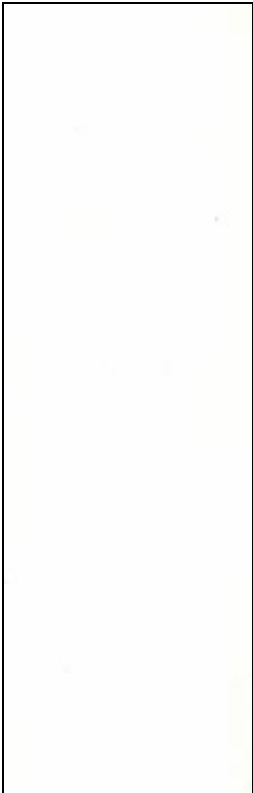





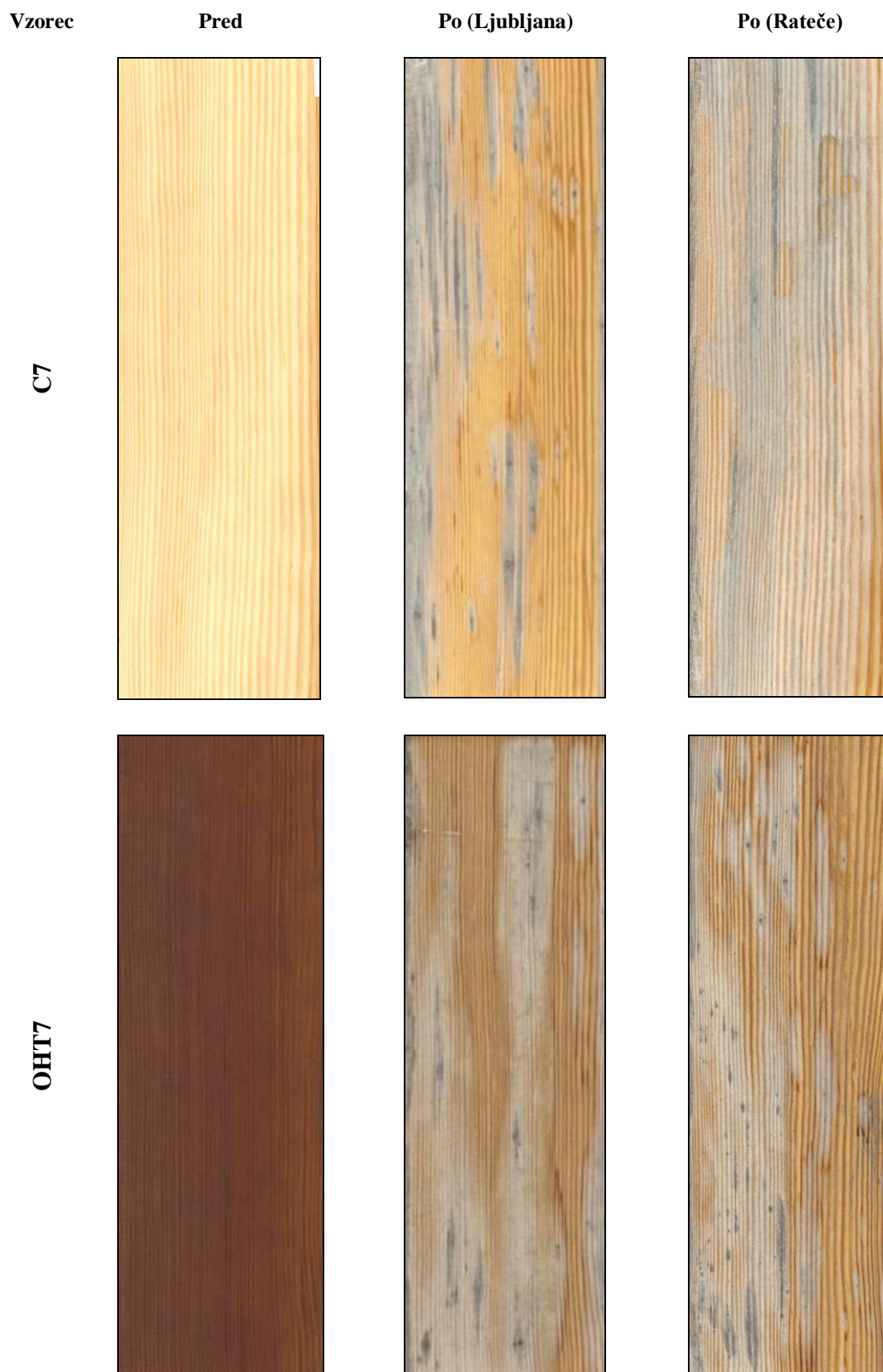






Vzorec	Pred	Po (Ljubljana)	Po (Rateče)
C5			
OHT5			





Vzorec

Pred

Po (Ljubljana)

Po (Rateče)

C8



OHT8



